

ANGEWANDTE CHEMIE

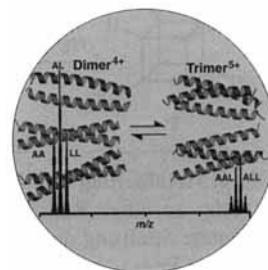
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/8

Seite 861–996

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die schematischen Strukturen dimerer und trimerer Komplexe aus zwei Leucinzipperpeptiden, als A bzw. L bezeichnet, und die Peaks der zugehörigen Molekülionen im ESI-Massenspektrum. Im Spektrum sind direkt die Gleichgewichte zwischen den drei homo- und heteromeren Dimeren sowie den vier homo- und heteromeren Trimeren zu erkennen. Über die Entwicklung und neue analytische Perspektiven der ESI-Massenspektrometrie zur Charakterisierung von supramolekularen Komplexen berichten M. Przybylski und M. O. Glocker auf den Seiten 878 ff.



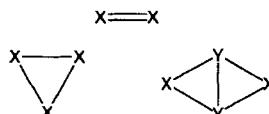
AUFSÄTZE

Schonende Ionisierungsmethoden, die zu vielfach geladenen Ionen intakter Komplexe ohne kovalente Wechselwirkungen führen, ermöglichen die direkte massenspektrometrische Analyse von Biomakromolekülkomplexen, z.B. Proteindimeren, Doppelstrang-Polynukleotiden und Enzym-Substrat-Komplexen, sowie von synthetischen Wirt-Gast-Systemen. Als Methode der Wahl zur Analyse von supramolekularen Strukturen in Lösung erwies sich die hier schwerpunktmäßig besprochene Electrospray-Massenspektrometrie.

M. Przybylski*,
M. O. Glocker 878–899

Elektrospray-Massenspektrometrie von Biomakromolekülkomplexen mit nicht-kovalenten Wechselwirkungen – neue analytische Perspektiven für supramolekulare Chemie und molekulare Erkennungsprozesse

Kohlenstoff ist ein „exotisches“ Element. Zu diesem Schluß gelangt man beim Vergleich der Strukturen und der elektronischen Eigenschaften von Olefinen, Cyclopropanen und Bicyclo[1.1.0]butanen mit analogen Verbindungen von Elementen oder Verbindungsfragmenten X, Y der 3.–5. Hauptgruppe (siehe rechts), die häufig aus ihren Carbenanaloga synthetisiert werden können. Strukturverzerrungen in Doppelbindungssystemen können mit dem Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier (CGMT)-Modell beschrieben werden. Regeln mit umfassender Gültigkeit zur Vorhersage von Strukturen und elektronischen Eigenschaften lassen sich besser aus Studien an Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente ableiten.

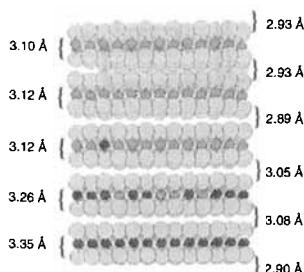


M. Driess*, H. Grützmacher* 900–929

Hauptgruppenelementanaloge von Carbenen, Olefinen und kleinen Ringen

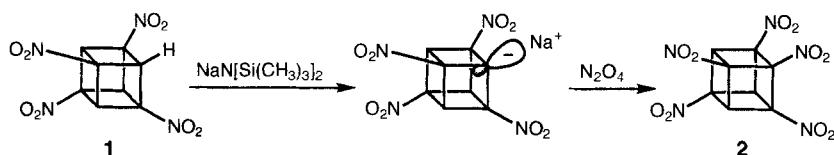
Immer kleiner, immer weniger, das ist die Devise der Kapillarelektrophorese, wie hier an einigen der neuesten Entwicklungen aufgezeigt wird. Sowohl die Verknüpfung der Trennung kleinster Substanzmengen mit der eindeutigen spektroskopischen Charakterisierung der Komponenten als auch die Handhabung *einzelner* Moleküle sind dank neuester Entwicklungen nicht mehr völlig utopisch.

Modulierte Dünnschichtsysteme bieten die Grundlage für eine neue, rationale Strategie zur kontrollierten Herstellung komplexer metastabiler Strukturen. Durch sequentielles Abscheiden der gewünschten Elemente und anschließendes thermisches Behandeln lassen sich gezielt Überstrukturen wechselnder Zusammensetzung synthetisieren. Das Bild zeigt ein Niobtitanselenid mit von oben nach unten zunehmendem Niobgehalt (zunehmende Intra- und Interschichtabstände; gezeigt ist eine Hälfte der Elementarzelle des Übergitters).

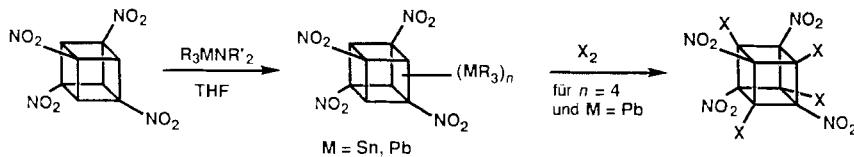


ZUSCHRIFTEN

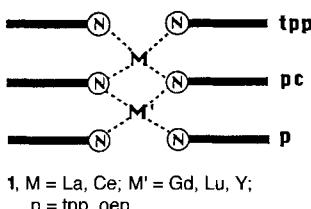
Die erste direkte Metallierung einer durch Nitrogruppen aktivierten β -C-H-Bindung gelang bei der Umsetzung von 1,3,5,7-Tetranitrocuban **1** mit Basen (siehe unten). Das so erhaltene β -Nitrocubanion konnte zur Synthese von Penta- (**2**) und Hexanitrocubanen, den ersten Cubanen mit vicinalen Nitrogruppen, genutzt werden.



Die β -Metallierung von Nitrocubanen mit Zinn- oder Bleiamiden ermöglichte den Zugang zu einer Reihe ($n=1-4$) stabiler Stannyl- bzw. Plumbylcubane. Durch geeignete Spaltung der Cubyl-Blei-Bindungen wurden Tetrahalogenetetranitrocubane sowie Penta- und Hexanitrocubane erhalten (siehe unten; R = Me, Et; R' = Et, SiMe3; X = Br, I).



An einem Metallatom oder am Phthalocyanin(pc)-Liganden findet die erste Oxidation der heteronuklearen Tripeldeckerkomplexe vom Typ **1** statt, je nachdem ob sie ein oxidierbares Ce^{III}-Ion enthalten oder nicht. Mit **1**, M = Ce, M' = Gd, p = oep, gibt es nun auch den ersten röntgenographisch charakterisierten derartigen heteronuklearen Tripeldeckerkomplex.



A. Paulus* 931–933

Trennen, Charakterisieren und Fraktionieren mit Nanolitermengen in der Kapillarelektrophorese

R. Schöllhorn* 933–935

Übergitter, dünne Filme und kontrollierte Materialsynthese – ein mechanistischer Ansatz

K. Lukin, J. Li, R. Gilardi, P. E. Eaton* 938–940

Durch β -Nitrosubstituenten stabilisierte Anionen: zur Acidität und *ortho*-Metallierung von Nitrocubanen – Penta- und Hexanitrocubane

K. Lukin, J. Li, R. Gilardi, P. E. Eaton* 940–942

Stabile Zinn- und Bleiderivate von Nitrocubanen und ihre Verwendung zur Mehrfachfunktionalisierung

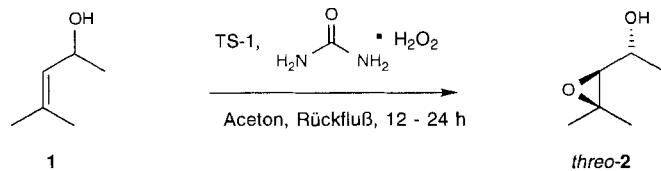
D. Chabach, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss*, M. El Malouli-Bibout 942–944

Heteronukleare Tripeldeckerkomplexe mit dem Ligandensystem Porphyrin/Phthalocyanin/Porphyrin

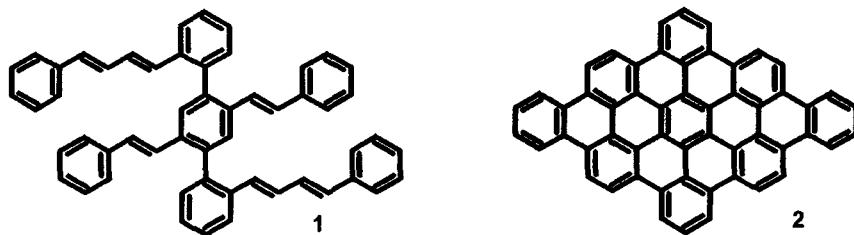
W. Adam*, R. Kumar, T. I. Reddy, M. Renz 944–947

Chemo- und diastereoselektive Epoxidierung von chiralen Allylalkoholen mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt (UHP), katalysiert durch das Titansilicat TS-1

Der *threo*-Epoxyalkohol **2** ist das bevorzugte Produkt bei Epoxidierungen chiraler Allylalkohole **1**, wenn das Titansilicat TS-1 als heterogener Katalysator und das Harnstoff-Wasserstoff-Addukt als Sauerstoffquelle verwendet werden. Der Hydroxy-dirigierende Effekt wird durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung erklärt, analog dem bei Epoxidierungen mit Persäure auftretenden Mechanismus.



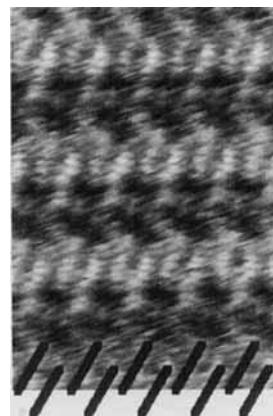
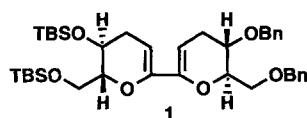
Einen einfachen Zugang zu den Titelverbindungen, z.B. **2**, bietet die elegante, struktur-beweisende Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route (**1** → → → **2**). Die Hitze-beständigkeit der großen, polybenzoiden C_{54} -Kohlenwasserstoffe ermöglicht ihre Charakterisierung in geordneten monomolekularen Aufdampfschichten durch Rastertunnelmikroskopie und Elektronenbeugung.



Durch Ion-Molekül-Reaktionen zwischen U^{2+} und Sauerstoffdonoren oder durch „Charge-stripping“-Kollisionen zwischen einfach geladenen UO_2^+ -Ionen und O_2^- -Stoßpartnern lassen sich Uranyl(2+)-Kationen in der Gasphase erzeugen. Diese dissoziieren nicht in einfach geladene Fragmente. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen wurde die Standardbildungsenthalpie von UO_2^{2+} zu $371 \pm 60 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.

Ein sehr einfacher und effizienter Weg zu Bitetrahydropyranyl-Systemen wie **1** wird hier beschrieben. Die Kupplung eines α -stannylysubstituierten Enolethers mit einem Enoltriflat in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ sowie von CuCl und K_2CO_3 im Überschuß bei Raumtemperatur liefert in guten Ausbeuten auch komplexe Polyetherstrukturen, wie unter anderem an einem Strukturelement von Maitotoxin gezeigt werden konnte.

Die Bildung chiraler Strukturen aus achiralen oder racemischen Bestandteilen ist von großer Bedeutung z.B. hinsichtlich des Ursprungs der biologischen Chiralität. Monoschichten racemischer Moleküle können chirale Strukturen bilden, aber der Ursprung dieser Strukturen war nicht bekannt. Die kraftmikroskopische Abbildung der Oberflächenstrukturen von beiden Enantiomeren ((*S*)-Enantiomer rechts gezeigt) und dem Racemat einer flüssigkristallinen Verbindung mit der Rastertunnelmikroskopie liefert deutliche Hinweise darauf, daß das Racemat Domänen aus enantiomerenreinen Molekülen bildet.



M. Müller, J. Petersen,
R. Strohmaier, C. Günther,
N. Karl, K. Müllen* 947–950

Polybenzoide C_{54} -Kohlenwasserstoffe –
Synthese und Strukturcharakterisierung in
geordneten monomolekularen Aufdampf-
schichten

H. H. Cornehl, C. Heinemann,
J. Marçalo, A. Pires de Matos*,
H. Schwarz* 950–952

Das „nackte“ Uranyl(2+)-Kation UO_2^{2+}

K. C. Nicolaou*, M. Sato,
N. D. Miller, J. L. Gunzner,
J. Renaud, E. Untersteller 952–955

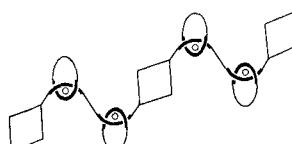
Kupfer(I)-unterstützte Stille-Kupplung von
 α -stannylysubstituierten Enolethern mit
Enoltriflaten: Aufbau von komplexen
Polyethergerüsten

F. Stevens, D. J. Dyer,
D. M. Walba* 955–957

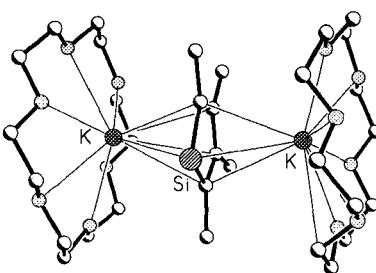
Direkte Beobachtung von aus Enantiomen
aufgebauten enantiomorphen Mono-
schicht-Kristallen mit der Rastertunnelmi-
kroskopie

N. Solladié, J.-C. Chambron,
C. O. Dietrich-Buchecker,
J.-P. Sauvage* 957–960

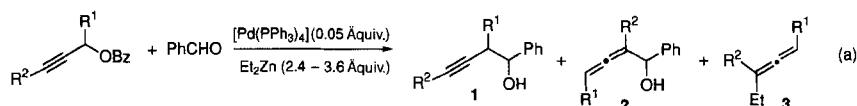
Mehrkomponenten-Molekülsysteme aus
Porphyrinen und Kupfer(I)-Komplexen:
simultane Synthese von [3]- und [5]Rota-
xanen



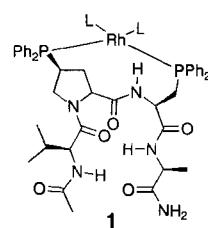
Nahezu gleich lange C-C-Bindungen im Dianion $C_4Me_4Si^{2-}$, das als Kaliumsalz in Gegenwart von [18]Krone-6 kristallin erhalten werden konnte (Strukturbild rechts), sind ein deutlicher Hinweis auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem in diesem Heterocyclus. ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Silolyl-Anionen $C_4Me_4SiR^-$ ($R = SiMe_3, Si(SiMe_3)C_4Me_4$) dagegen zeigen, daß die Delokalisierung der π -Elektronen in diesen Systemen nur wenig ausgeprägt ist.



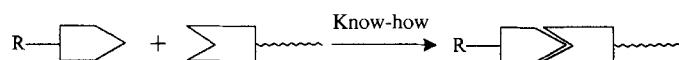
Die ersten nucleophilen Additionen von Propargylpalladiumkomplexen gelangen mit den Umsetzungen (a), $R^1 = H, Me, Ph$, $R^2 = H, Me, Ph, SiMe_3$. Dabei wurden nur im Fall $R^1 = H, R^2 = Me, Ph$ neben dem Homopropargylalkohol **1** auch der Allynlalkohol **2** und im Fall $R^1 = Ph, R^2 = H$ das Ethylallen **3** gebildet.



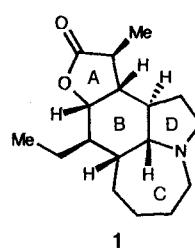
Aminosäuren mit koordinierenden Phosphanylgruppen sind als Bausteine für Peptid-Metallkomplexe sehr vielversprechend. So wurden geschützte phosphanylsubstituierte Prolinderivate synthetisiert und in ein kurzes Peptid mit β -Turn-Struktur eingebaut. Die Struktur des Rh-Komplexes **1** mit einem solchen Peptidliganden wurde 2D-NMR-spektroskopisch charakterisiert.



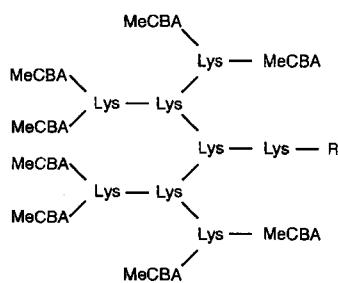
Derivate von Pyridin und Benzoesäure können über Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren (siehe unten), und es entstehen mitunter flüssigkristalline Systeme. Durch systematische Variation der Benzoesäuresubstituenten fand man das Know-how: Schwach elektronenziehende Substituenten in der Benzoesäure induzieren den flüssigkristallinen Zustand am besten, wenn das Pyridin donorschützt ist.



Eine asymmetrische Diels-Alder-Reaktion sowie ein effizienter Aufbau des A,B,D-Ringgerüsts sind Schlüsselschritte der hoch stereoselektiven Totalsynthese von (-)-Stenin **1**. Alkaloide dieses Typs interessieren unter anderem wegen ihrer möglichen Verwendung als Werkzeuge in der Neurochemie.



Ein neuartiges, dendrimerchemisches Verfahren für die Synthese von Markermolekülen mit acht Carboranylaminosäuren (MeCBA) (siehe rechts) überwindet die Unannehmlichkeiten bei der Synthese linearer Peptidstrukture. Markermoleküle dieses Typs sollten sich vorteilhaft in der Elektronenmikroskopie einsetzen lassen. R = geschützter Peptidrest.



W. P. Freeman, T. D. Tilley*, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold* 960-962

Silolyl-Anionen und Silol-Dianionen: Struktur von $[K([18]krone-6)^+]_2[C_4Me_4Si^{2-}]$

Y. Tamaru*, S. Goto, A. Tanaka, M. Shimizu, M. Kimura 962-963

Propargylierung von Carbonylverbindungen durch Umpolung von Propargylpalladiumkomplexen mit Diethylzink

S. R. Gilbertson*, R. V. Pawlick 963-966

Synthese von Thiophosphorylprolinen als Bausteine für phosphanylsubstituierte Peptide mit β -Turns

H. Bernhardt, W. Weissflog, H. Kresse* 966-968

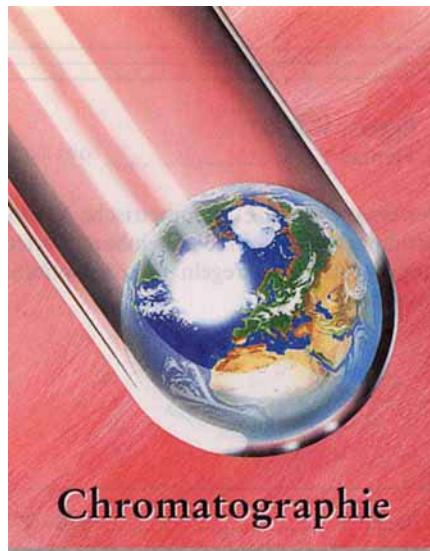
Der Einfluß von Substituenten auf die durch Wasserstoffbrückenbindungen induzierte Bildung von Flüssigkristallen

Y. Morimoto*, M. Iwahashi, K. Nishida, Y. Hayashi, H. Shirahama 968-970

Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese von *Stemona*-Alkaloiden: Totalsynthese von (-)-Stenin

B. Qualmann*, M. M. Kessels*, H.-J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder 970-973

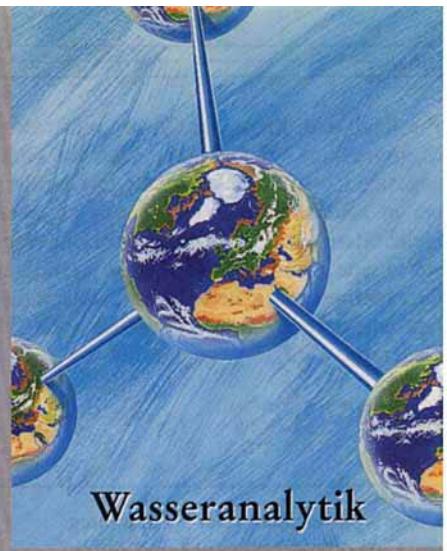
Synthese Bor-reicher Lysindendrimere zur Proteinmarkierung in der Elektronenmikroskopie



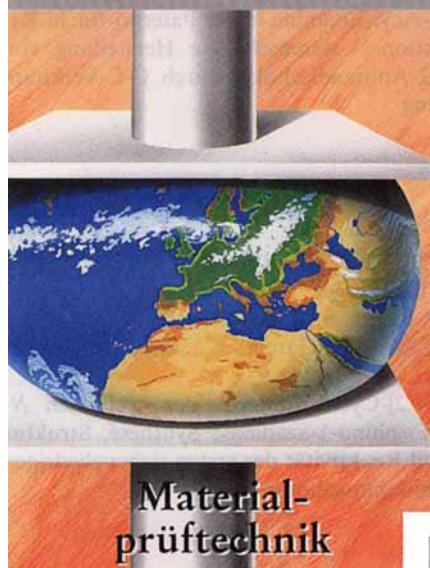
Chromatographie



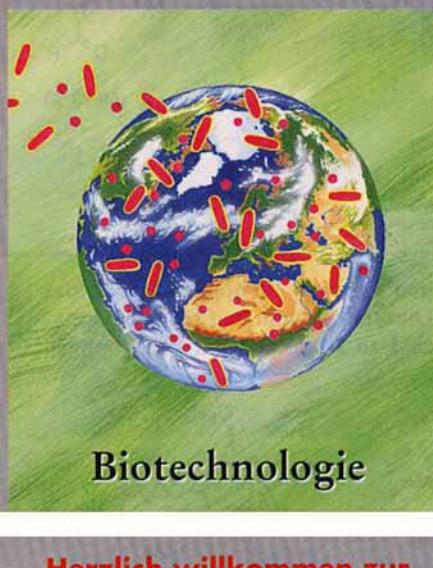
Spektroskopie



Wasseranalytik



Material-
prüftechnik



Biotechnologie



KOMPACT
MALDI

Herzlich willkommen zur
ANALYTICA '96 in München
vom 23. - 26. April '96,
Halle 19, Stand B 21

Die ganze Welt der Instrumentellen Analytik.

Willkommen bei Shimadzu.
Willkommen in der Welt der
Instrumentellen Analytik.

High Tech. Komfortabel.
Benutzerfreundlich. Langlebig.
Und zu vernünftigen Preisen –
bei Shimadzu sind Sie an der
richtigen Adresse.

Die ganze Welt der Instru-
mentellen Analytik präsentieren
wir Ihnen auf unserem Messe-
stand in München.

Was immer Sie suchen –

bei uns bekommen Sie alles aus
einer Hand. Beste Produkte,
gute Beratung, interessante In-
formationen und vielleicht sogar
direkt die Lösung eines „bren-
nenden“ Problems.

Ob Chromatographie, Spek-
troskopie, TOC-Analytik, Bio-
technologie oder Materialprüf-
technik – ob spezielle Software
oder besonderes Zubehör – in
Halle 19, Stand B 21, erwartet
Sie die ganze Welt der Instru-

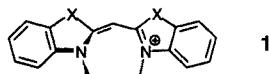
mentellen Analytik. Natürlich
von Shimadzu.

Bis bald in München – wir
freuen uns auf Sie.

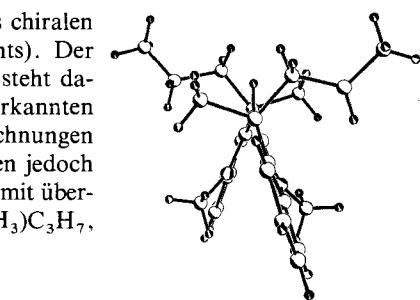
 **SHIMADZU**
Solutions for Science
since 1875

Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Straße 6-10, D-47269 Duisburg
Telefon: (02 03) 76 87-0
Fax: (02 03) 76 66 25, Telex: 8 55 220 shim

P-helical verdrillt ist der Chromophor des chiralen Monomethins (*R,R*)-1 (Strukturbild rechts). Der negative Cotton-Effekt der Cyaninbande steht dabei in scheinbarem Widerspruch zu anerkannten Helicitätsregeln. Quantenmechanische Rechnungen sowie eine Komponentenanalyse bestätigen jedoch die experimentellen Befunde und stützen damit überraschenderweise diese Regeln. X = C(CH₃)C₃H₇, Gegenion: ClO₄⁻.

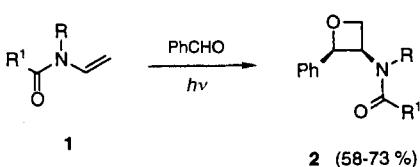


Unter **photochemischer Umpolung** der Carbonylkomponente sind durch die Titelreaktion N-substituierte, α,β -difunktionelle Aminooxetane **2** durch C-C-Verknüpfung zugänglich. Die Umsetzung liefert mit geeigneten Alkenen **1** die Produkte in guten Ausbeuten und mit ausgezeichneten Regio- und Diastereoselektivitäten. R = H, Alkyl; R¹ = Alkyl, O*t*Bu.



L. Eggers, V. Buß*,
G. Henkel 973–975

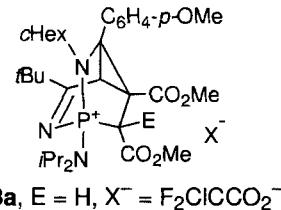
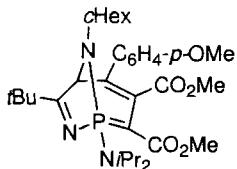
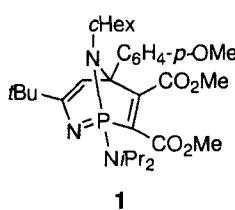
Der erste chirale, *C*₂-symmetrische Monomethinfarbstoff – eine scheinbare Verletzung der Helicitätsregeln für die optische Rotation



T. Bach* 976–977

N-Acyl-Enamine in der Paternò-Büchi-Reaktion – stereoselektive Herstellung von 1,2-Aminoalkoholen durch C-C-Verknüpfung

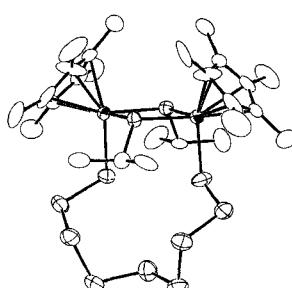
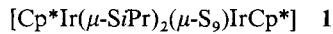
Ungewöhnlich sind Struktur und Reaktivität von **1**, einem Iminophosphoran, das durch 1,5-Dipolare Cycloaddition aus einem Diazaphosphinin und Dimethylacetylendicarboxylat entsteht. In Lösung lagert sich **1** zu **2** um, und mit Elektrophilen reagiert es zu **3a, b**.



J. Barluenga*, M. Tomás,
K. Bieger, S. García-Granda,
R. Santiago-García 977–979

[5 + 2]-Cycloaddition eines cyclischen *N*-Phosphino-1-azadiens: Synthese, Struktur und Reaktivität des ersten siebengliedrigen Iminophosphorans

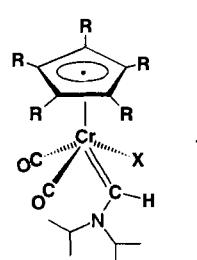
Aus erstaunlicherweise neun S-Atomen besteht der verbrückende Polysulfidoligand im Diiridiumkomplex **1**, der durch Umsetzung von [Cp*Ir(μ-S*i*Pr)₂]IrCp*] mit S₈ hergestellt wurde und dessen Struktur im Kristall rechts dargestellt ist. Mit NaBPh₄ wird der Nonasulfidoligand in einen verbrückenden Disulfidoliganden umgewandelt, was mit einer Ein-Elektronen-Oxidation der Diiridiumeinheit unter Bildung des paramagnetischen Diiridiumkomplex-Kations [Cp*Ir(μ-S*i*Pr)₂(μ-S₂)-IrCp*]⁺ einhergeht. Cp* = C₅Me₅.



M. Nishio, H. Matsuzaka,
Y. Mizobe, M. Hidai* 979–981

Bildung eines neuartigen μ -Nonasulfidoliganden und dessen Abbau zu einem μ -Disulfidoliganden in einem Diiridiumkomplex

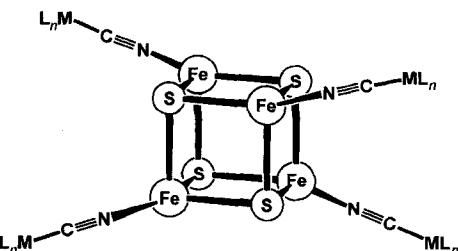
Einfach durch Addition von Halogenwasserstoffen an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung von $[(\eta^5-C_5R_5)(CO)_2Cr\equiv CNiPr_2]$ konnten die ersten Carbenkomplexe **1** des zweiwertigen Chroms (R = H, Me; X = Cl, Br) selektiv erhalten werden. Mit Isocyaniden, Phosphanen und Phosphiten reagieren sie zu thermisch stabilen, kationischen Cr^{II}-Carbenkomplexen.



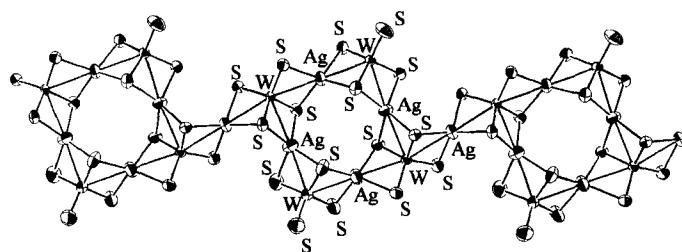
A. C. Filippou*, D. Wössner,
B. Lungwitz,
G. Kociok-Köhn 981–983

Carbenkomplexe des zweiwertigen Chroms

Ungewöhnlich niedrige magnetische Momente weisen die achtkernigen $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{NC-ML}_n)_4]$ -Cluster des nebenstehend gezeigten Typs im Vergleich zu anderen Fe_4S_4 -Komplexen oder den Ferredoxinen auf. Die neuen Verbindungen sind redoxaktiv und enthalten Eisenzentren der Oxidationsstufe +2.5, was sich unter anderem an starken Intervalenz-Transfer-Absorptionen zeigt.



Aus achtkernigen, cyclischen Clusterfragmenten $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$, verknüpft durch Ag^+ -Ionen, ist das unten gezeigte, eindimensionale, kettenförmige, polymere Anion aufgebaut. Zwischen den Ketten eingelagert sind Lanthanoid(III)-Ionen (Nd und La), die von acht DMF-Liganden umgeben sind und die bei der Bildung der Clusterverbindung eine entscheidende Rolle spielen.



N. Zhu, J. Pebler,
H. Vahrenkamp* 984–985

Kombination der Fe_4S_4 - und M-CN-Fe -Redoxfunktionen

Q. Huang, X.-t. Wu*, Q.-m. Wang,
T.-l. Sheng, J.-x. Lu 985–987

Aus Tetrathiowolframat und Silber(I) gebildete polymere Heterometall-Clusterverbindungen: Synthese und Kristallstruktur von $\{[\text{AgWS}_4]\}_n[\text{NH}_4]_n$ und $\{[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]\}_n[\text{M}(\text{DMF})_8]_n$ ($\text{M} = \text{Nd und La}$)

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Enzyme Catalysis in Organic Synthesis, Vols. 1 and 2 – A Comprehensive Handbook · K. Drauz, H. Waldmann

F. Theil 989

Aspekte der Organischen Chemie. Band 1. Struktur · G. Quinkert, E. Egert,
E. Griesinger

T. Carell 990

Konzepte der Anorganischen Chemie · S. M. Owen, A. T. Brooker

U. Siemeling 990

Neue Produkte 872

Stellenanzeigen 875

Veranstaltungen 899

Stichwortregister 992

Autorenregister und Konkordanz 993

Vorschau 994

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im zweiten Aprilheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Maiheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Angewandte Chemie im WWW

Das jeweils neueste Inhaltsverzeichnis der *Angewandten Chemie* (in der englischen Version) ist auf dem WWW verfügbar, sobald die deutsche Ausgabe erschienen ist, d. h. schon einige Tage, bevor das Heft seine Leser erreicht. Unter <http://www.vchgroup-de> finden Sie alle Inhaltsverzeichnisse von 1995 sowie die bisher 1996 veröffentlichten, ferner auch die der *Chemischen Berichte* und *Liebigs Annalen*.