

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
23/24

Seite 2857–3126

TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Prinzip der „Selbstregeneration von Stereozentren“ (SRS), einer Synthesemethode, mit der ein Chiralitätszentrum unter Bildung einer Zwischenstufe mit trigonalem Zentrum vorübergehend aufgehoben wird, um dann durch eine diastereoselektive Reaktion wieder neu zu entstehen. Das bei der diastereoselektiven Reaktion benötigte Hilfschiralitätszentrum wird durch Acetalisierung der beiden funktionellen Gruppen X und Y des chiralen Eduktes mit einem Aldehyd gebildet. Die Reaktionsfolge führt zu einer dissoziativen enantioselektiven Substitution am einzigen Chiralitätszentrum einer chiralen Verbindung, und dies ohne Verwendung eines chiralen Hilfsstoffes – deshalb der Name „Selbstregeneration“. In der Mitte des Schemas ist in Gelb die allgemeine Formel der Glycinderivate gezeigt, die durch Racematspaltung enantiomerenrein zugänglich sind und sich in der Synthese α -verzweigter Aminosäuren als besonders nützlich erwiesen haben. Gleichzeitig stehen diese Verbindungen für die Preisgabe des oben erwähnten Syntheseprinzips, da sie aus achiralen Vorstufen synthetisiert wurden. Mehr über die SRS berichten D. Seebach et al. auf S. 2880ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen ausgehend von achiralen Vorläufern ist heute wohl eine der größten Herausforderungen an die organische Synthese. Ein möglicher Weg, dieses Ziel zu erreichen, findet seinen Ursprung in Untersuchungen über die „Selbstregeneration von Stereozentren“ (SRS). Dieses Syntheseprinzip wurde mit Verbindungen realisiert, die ein Chiralitätszentrum aufweisen, z. B. die natürlich vorkommenden enantiomerenreinen Aminosäuren. In neuerer Zeit wurden die Erkenntnisse auch auf achirale Verbindungen wie Glycin, 3-Aminopropionsäure und Acetessigsäure ausgedehnt. Die Methoden haben breite Anwendung in der Synthese von nichtproteinogenen und von radioaktiv markierten Aminosäuren gefunden und sind besonders zur Synthese von Naturstoffen mit tertiären C-Atomen von großem Nutzen.

D. Seebach*, A. R. Sting,
M. Hoffmann 2880–2921

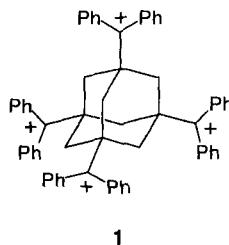
Die Selbstregeneration von Stereozentren
(SRS) – Anwendungen, Grenzen und Preisgabe eines Syntheseprinzips

J. A. Berson* 2922–2937

Erich Hückel – Pionier der Organischen
Quantenchemie: Leben, Wirken und späte
Anerkennung

Rückblickend schwer verständlich ist, wie die Chemikerwelt auf die Theorie zur Aromatizität und Antiaromatizität von Erich Hückel ursprünglich reagiert hat. Die Entwicklungen nachzuzeichnen, Gründe für die mangelnde Akzeptanz aufzuzeigen und moderne Bestätigungen der breiten Gültigkeit der Theorie trotz ihrer erheblichen Vereinfachungen vorzustellen sind die Ziele dieser Übersicht.

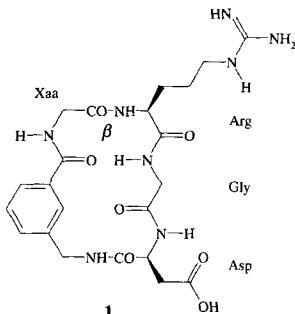
Im ersten Carbotetrakation, 1, sind die geladenen Gruppen an einem Adamantangerüst tetraedrisch angeordnet. Carbokationen sind längst nicht mehr nur eine Domäne der physikalisch-organischen Chemie, sie spielen auch eine Rolle in der metallorganischen Chemie und in der Biochemie, wie ein Samarocenkomplex mit einem Norbornadienylkation-Fragment und der Begriff „Olah-Enzym“ zeigen.



T. Laube* 2939–2940

Neue Carbokationen – von der physikalisch-organischen Chemie zur Biochemie

Die β -Schleife avancierte in den letzten Jahren zum Designprinzip in der Peptid-basierenden Wirkstoffforschung. Aus dem Gebiet der antiadhäsiven RGD-Mimetica wurde jüngst berichtet, daß in cyclischen Pentapeptiden **1** mit gleicher Leitsequenz die Rezeptorselektivität im Typ der β -Schleife kodiert ist. Dabei invertiert der Wechsel im Schleifentyp von β II' nach β I das Selektivitätsprofil einer ursprünglich antithrombotisch wirkenden zu einer antimetastatischen Verbindung.

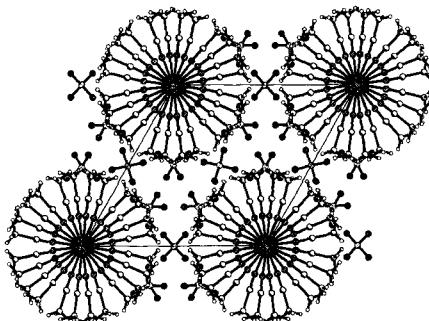
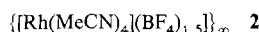
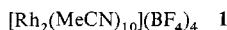


G. Müller* 2941–2943

Die β -Schleife als Selektivitätsschalter: β I oder β II' – Das ist hier die Frage

ZUSCHRIFTEN

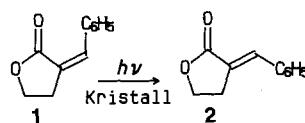
Durch die Einelektronenreduktion des Rhodiumkomplexes **1** gelang es erstmals, ein „Dimer“ mit Metall-Metall-Bindung in ein 1D-Polymer (eine Ansicht ist rechts gezeigt) zu überführen. Als dessen Formel ergab sich **2**, das erste derartige Polymer mit kationischem statt anionischem Gerüst. Zudem eröffnet sich hier die Möglichkeit, durch Variation des organischen Restes eine Feinabstimmung von Materialeigenschaften vorzunehmen.



G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar* 2946–2948

Präzedenzlose Umwandlung einer Verbindung mit Metall-Metall-Bindung in einen solvatisierten molekularen Draht

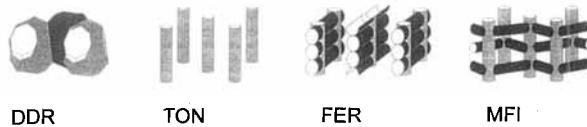
Drei Festkörpertechniken wurden kombiniert, um herauszufinden, warum $(E)/(Z)$ -Isomerisierungen im Kristall, z.B. **1** → **2**, trotz ihres raumgreifenden Charakters möglich sind: Kraftmikroskopie (AFM), Röntgenstrukturanalyse und diffuse Reflexionspektroskopie. Dabei zeigte sich unter anderem, daß auch bei Einstrahlung in die Endabsorption der Kristalle Oberflächenstrukturen gebildet werden.



G. Kaupp*, M. Haak 2948–2951

E/Z -Isomerisierung in Kristallen – Phasenumbildung bei der Photolyse mit langwelliger Strahlung

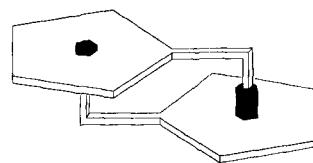
Als **Schablonen für die Anordnung von Gastmolekülen** dienen die Hohlraumstrukturen mikroporöser SiO_2 -Phasen. Über die Dimensionalitäten der Hohlraumstrukturen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen gezielt steuern. Im Falle von Iod als Gastkomponente läßt sich dies an der Farbe der Insertionsverbindungen erkennen, die für die unten gezeigten Wirtsysteme von violett bis rotbraun variiert.



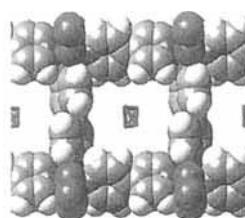
G. Wirnsberger, H. P. Fritzer, A. Popitsch, G. van de Goor, P. Behrens* 2951–2953

Gezielte Strukturierung von Iod mit mikroporösem SiO_2

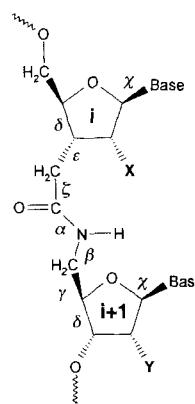
Aufgrund der Fähigkeit, Anionen zu koordinieren, kommt es zur Selbstorganisation der carboxylat-substituierten polypyrrolischen Makrocyclen Sapphyrin und Calix[4]pyrrol (siehe schematische Darstellung rechts). Erst durch Zusatz von F-(Sapphyrin) oder polaren Lösungsmitteln (Calix[4]pyrrol) werden die Dimere aufgebrochen.



Ausnahmsweise nicht selbstdurchdrungen, sondern mit Solvensmolekülen gefüllt sind die großen Hohlräume des Polymers $[Co(NO_3)_2(4,4'-bpy)_{1.5}]_n$, dessen Struktur vom Lösungsmittelsystem, aus dem es kristallisiert, abhängig ist. Eine der beiden möglichen Strukturen (Ausschnitt im Bild rechts) weist hydrophobe, ca. $11 \times 11 \text{ \AA}$ große Öffnungen auf. Die Solvensmoleküle lassen sich entfernen, es ist aber noch nicht geklärt, ob dieser Prozeß auch umkehrbar ist.



Eine erhöhte Stabilität von Duplices zwischen Amid-modifizierten Oligonucleotiden (siehe rechts) und RNA wird durch Einführen von 2'-OMe-Gruppen erreicht. Da die modifizierten Oligonucleotide eine sehr hohe Affinität zur komplementären RNA aufweisen und erheblich stabiler gegenüber Nucleasen sind, könnten sie als Antisense-Reagentien verwendet werden. $X = H, OH, OMe$; $Y = H, OMe$.



Reaktanten- und Produktkonzentrationen in einem Durchflußreaktor direkt zu bestimmen gelingt mit der hier vorgestellten Technik, die auf der Messung der beim Positronenzerfall von ^{11}C gebildeten γ -Photonen beruht. Dies wird an der technisch sehr wichtigen Hydroisomerisierung von n -Hexan an einem Pt/H-Mordenit-Katalysator gezeigt. Dabei konnte unter anderem geklärt werden, welche Prozesse bei der Vorkonditionierung des Platins und bei der Katalysatordesaktivierung ablaufen.

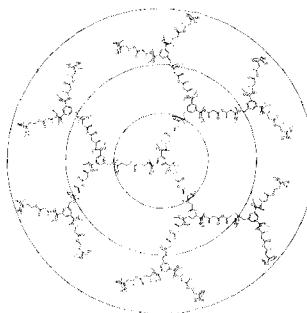
J. L. Sessler*, A. Andrievsky,
P. A. Gale, V. Lynch 2954–2957

Bindung von Anionen: Selbstorganisation von Polypyrrolmakrocyclen

P. Losier, M. J. Zaworotko* ... 2957–2960

Eine nicht selbstdurchdrungene molekulare Leiter mit hydrophoben Hohlräumen

Hochaktiv katalysiert werden Alken-Epoxidierungen durch Titan-modifizierte mesoporöse MCM41-Kieselgele, wenn 2-Methyl-1-phenyl-2-propylhydroperoxid (MPPH) als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Dies ist das erste Mal, daß MPPH als effektives Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel genutzt wurde, was beweist, daß es sich als Ersatz für *tert*-Butylhydroperoxid in Metall-katalysierten Kohlenwasserstoff-Oxidationen, die nicht über Radikale verlaufen, eignet und daß Ti-MCM41-katalysierte Alken-Epoxidierungen ohne Radikalbeteiligung verlaufen.



Monodisperse, chirale Dendrimere (rechts) aus Trimesinsäure und (*R*)-3-Hydroxybuttersäure wurden synthetisiert und charakterisiert. Kinetische Abbauuntersuchungen ergaben, daß diese Verbindungen Substrate für Hydrolasen sind.

A. De Mesmaeker*, C. Lesueur,
M.-O. Bévière, A. Waldner, V. Fritsch,
R. M. Wolf 2960–2964

Stark erhöhte Affinität modifizierter Oligonucleotide mit in ihrer Konformation eingeschränkten Furanose-Ringen für komplementäre RNA-Stränge

R. A. van Santen*, B. G. Anderson,
R. H. Cunningham, A. V. G. Mangnus,
L. J. van IJzendoorn,
M. J. A. de Voigt 2964–2966

In-situ-Nachweis transienter Phänomene bei Reaktionen an Zeolithkatalysatoren mit Hilfe der Positronenemission

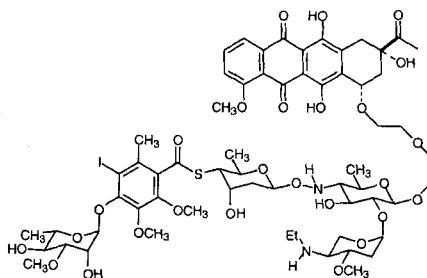
R. D. Oldroyd, J. M. Thomas*,
T. Maschmeyer, P. A. MacFaul,
D. W. Snelgrove, K. U. Ingold*,
D. D. M. Wayner 2966–2969

Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Alkenen durch *tert*-Alkylhydroperoxide

D. Seebach*, G. F. Herrmann,
U. D. Lengweiler, B. M. Bachmann,
W. Amrein 2969–2972

Synthese und enzymatischer Abbau von Dendrimeren aus (*R*)-3-Hydroxybuttersäure und Trimesinsäure

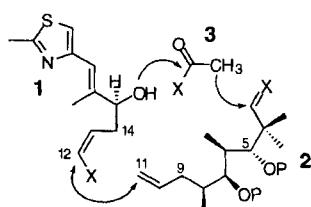
Im **Calichearubicin B** (rechts) sind das Aglycon von Daunorubicin und die Kohlenhydrat-Einheit von Calicheamicin γ_1^I durch einen Spacer verknüpft (im Calichearubicin A fehlt dieser Spacer). Das Aglycon fungiert als anthracyclinähnlicher Intercalator, während die Kohlenhydrat-Domäne an die kleine Furche der DNA bindet. Damit weist Calichearubicin B Eigenschaften beider Stammverbindungen auf.



K. M. Depew, S. M. Zeman,
S. H. Boyer, D. J. Denhart,
N. Ikemoto, S. J. Danishefsky*,
D. M. Crothers 2972–2975

Synthese und DNA-Bindungseigenschaften von Hybriden aus der Kohlenhydrat-Einheit von Calicheamicin γ_1^I und dem Aglycon von Daunorubicin: Calichearubicine A und B

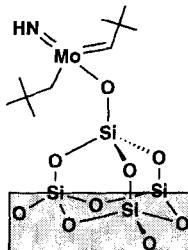
In Rekordzeit gelang die **Totalsynthese des cytotoxischen Epothilons A**, dessen genaue Struktur erst im Juli – ebenfalls in der *Angewandten Chemie* – publiziert wurde. Die wegen ihrer biologischen Wirksamkeit begehrte Verbindung wird aus den Bausteinen **1**, **2** und **3** aufgebaut. Schlüsselschritt ist eine beachtenswerte Makroaldolkondensation, die den Ringschluß zum Makrolid ermöglicht.



A. Balog, D. Meng, T. Kamenecka,
P. Bertinato, D.-S. Su, E. J. Sorensen,
S. J. Danishefsky* 2976–2978

Totalsynthese von (-)-Epothilon A

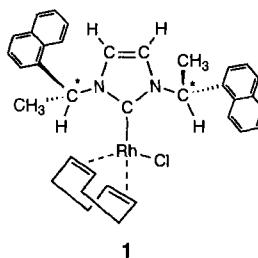
Durch **1,2-Addition von SiOH-Gruppen auf SiO₂-Oberflächen an die Mo≡N-Gruppe** der Titelverbindung und anschließende α -Eliminierung von Neopentan bildet sich die katalytisch aktive Oberflächenverbindung **I**. Dies ist der erste Fall, bei dem ein alkylierter Komplex die Heterogenisierung in molekular klar definierter Weise durchläuft. Der immobilisierte Katalysator **I** ist in Ringöffnungs-Metathesepolymerisationen wesentlich aktiver als der molekulare Vorläufer.



W. A. Herrmann*, A. W. Stumpf,
T. Priermeier, S. Bogdanovic,
V. Dufaud, J.-M. Basset 2978–2980

Ein molekular definierter, oberflächengebundener Katalysator zur Olefin-Metathese aus Tris(neopentyl)nitridomolybdän(vi)

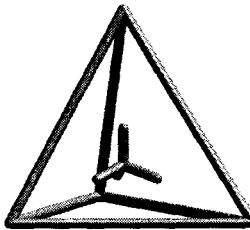
Die **ee**-Werte der **Hydrosilylierung** von Acetophenon mit dem Rhodiumkatalysator **1** sind zwar nicht hoch, dafür ist die Stabilität des Katalysators beeindruckend: Der gut verfügbare und leicht varierbare chirale Carbenligand bleibt in Lösung bis über 100 °C am Metall gebunden, so daß auch keine Ligandenüberschüsse bei den katalytischen Reaktionen nötig sind.



W. A. Herrmann*, L. J. Gooßen,
C. Köcher, G. R. J. Artus 2980–2982

Chirale Heterocyclencarbene in der asymmetrischen Homogenkatalyse

In einer **Eintopfreaktion** bildet sich aus **15 Komponenten** durch Selbstorganisation eine tetraedrische Wirt-Gast-Verbindung. Die Eckpunkte des Tetraeders (siehe rechts) bilden Tripod-Eisen(II)-Gruppen, die Kanten sind durch 1,2-Dinitril-Liganden überbrückt, im tetraedrischen Hohlraum ist ein BF_4^- -Ion eingebaut.



S. Mann, G. Huttner*, L. Zsolnai,
K. Heinze 2983–2984

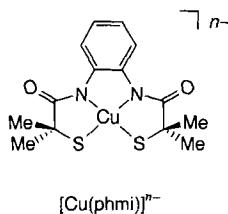
Supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen mit Tripod-Metall-Templaten als Eckbausteinen

Bei **In-vitro-Selektionsexperimenten** wurde ein unerwartetes, aber nichtsdestoweniger interessantes Resultat erhalten. Ein RNA-spaltendes DNA-Enzym, das in Gegenwart von Mg^{2+} selektiert worden war, wies mit Ca^{2+} als Cofaktor eine wesentlich höherer Effizienz auf. Dies ist wegen der geringeren hydrolytischen Wirksamkeit von Ca^{2+} um so überraschender.

D. Faulhammer,
M. Famulok* 2984–2988

Ca^{2+} -Ionen als Cofaktoren für ein neuartiges RNA-spaltendes Desoxyribozym

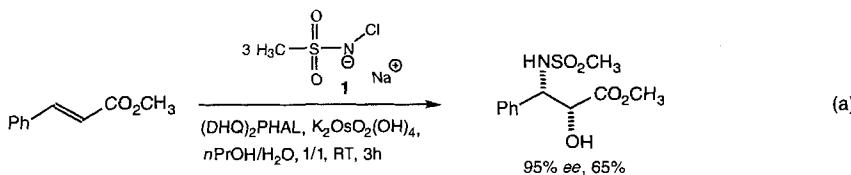
Als **nahezu unmöglich** wurde die Synthese authentischer Cu^{II}- und insbesondere Cu^{III}-Komplexe mit aliphatischen Thiolaten in der Koordinationssphäre betrachtet, da im allgemeinen Cu^{II}-Zentren leicht durch Thiolate reduziert werden. Dieses Ziel ist nun mit der Darstellung der quadratisch-planaren Komplexe $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cu}(\text{phmi})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{phmi})]$ (Formel der Anionen rechts, $n = 1, 2$) erreicht worden. Die Oxidationszustände dieser beiden äußerst ungewöhnlichen Verbindungen mit dem niedrigsten Redoxpotential für ein Cu^{III}/Cu^{II}-Redoxpaar, sind eindeutig bestimmt worden.



J. Hanss, H.-J. Krüger* 2989–2991

Der erste stabile Kupfer(III)-Komplex mit aliphatischen Thiolaten als Liganden: struktureller und spektroskopischer Nachweis von Cu^{II}- und Cu^{III}-Ionen in Komplexen mit quadratisch-planaren CuN₂S₂-Koordinationssphären

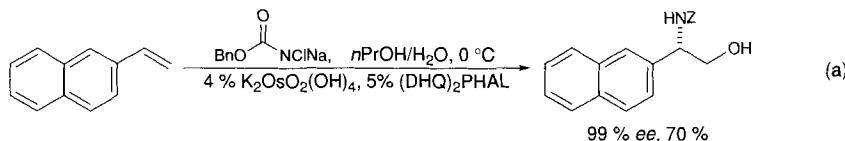
Alle Selektivitätskriterien der katalytischen asymmetrischen Aminohydroxylierung mit Sulfonamiden [Gl. (a)] werden verbessert, wenn statt des ursprünglich für diese Reaktionen verwendeten Chloramin-T dessen Methyl-Analogon Chloramin-M **1** eingesetzt wird. Dieses neu eingeführte Reagens weist eine deutlich höhere Ligandenabhängigkeit auf, und für die meisten Substrate tritt das erwünschte Phänomen der ligandenbeschleunigten Katalyse auf. DHQ-H = Dihydrochinin, PHAL = 1,3-Phthalazindiyyl.



J. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, K. B. Sharpless* 2991–2995

Osmiumkatalysierte asymmetrische Aminohydroxylierung: kleinere Substituenten am Stickstoffatom erleichtern die Reaktion

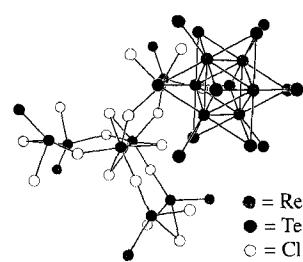
Bessere Enantioselektivitäten und einfache Entschützung machen Natrium-N-chlorcarbamate zu den Oxidantien/Stickstoffquellen der Wahl für die Osmium-China-Alkaloid-katalysierte asymmetrische Aminohydroxylierung von Olefinen [siehe z.B. Gl. (a)]. Diese Methode ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl von Verbindungen wie nichtnatürlichen Aminosäuren und anderen pharmakologisch wichtigen Substanzen. DHQ-H = Dihydrochinin, PHAL = 1,3-Phthalazindiyyl, Z = Benzyloxycarbonyl.



G. Li, H. H. Angert, K. B. Sharpless* 2995–2999

Erhöhung der Effizienz der katalytischen asymmetrischen Aminohydroxylierung durch N-Halogencarbamat-Salze

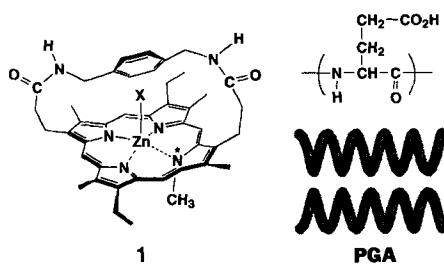
Re₆-Oktaeder in Te₈-Würfeln enthalten beide Titelverbindungen als gemeinsames Strukturelement. Im Bild rechts sieht man einen Strukturausschnitt von Re₆Te₁₆Cl₁₈, in dem das Re₆-Oktaeder und die Bindung des Clusters an den [Te₈Cl₁₈]²⁻-Liganden gut zu erkennen sind. Doch unterschiedliche Verknüpfungen zu den Liganden bedingen bei Re₆Te₁₆Cl₁₈ eine dreidimensionale Struktur, während die von Re₆Te₁₆Cl₆ zweidimensional ist.



Y. V. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers* 2999–3001

Te₆, [Te₈Cl₁₈]²⁻ und [TeCl₃]⁻: neue Tellur- und Chlorotellurato-Liganden in den Re₆-Clusterverbindungen Re₆Te₁₆Cl₁₈ und Re₆Te₁₆Cl₆

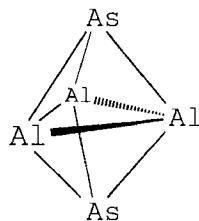
Die Sekundärstruktur ist von zentraler Bedeutung! Die D- und L-Formen von α -helicaler Poly(glutaminsäure) (PGA) werden selektiv durch das (R)- bzw. (S)-Isomer des chiralen Rezeptors **1**, der einen Porphyrinrest und eine Xylylendiaminbrücke enthält, komplexiert. Enantiomerenreines **1** kann somit zur Trennung von Gemischen links- und rechtsgängiger helicaler Polypeptide eingesetzt werden.



K. Konishi, S.-i. Kimata, K. Yoshida, M. Tanaka, T. Aida* 3001–3003

Erkennung der Gängigkeit von Polypeptidhelices durch einen chiralen Metalloporphyrinrezeptor

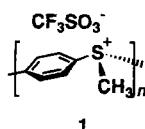
Die Bindungsverhältnisse heteropolyedrischer Verbindungen vom *clos*-Boran-Typ werden am Beispiel des $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$ -Clusters, dessen Molekülstruktur durch Röntgenbeugung charakterisiert wurde, diskutiert (Gerüst siehe rechts). Anhand quantenchemischer Rechnungen für einige trigonal-bipyramidaile $\text{E}_2^{\text{V}}\text{E}_3^{\text{III}}$ -Grundkörper wurden unter Berücksichtigung mehrerer Liganden die Bindungsverhältnisse studiert ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, E^{III} : Element der 3. Hauptgruppe, E^{V} : Element der 5. Hauptgruppe).



C. K. F. von Hänisch, C. Üffing,
M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel,
H. Schnöckel* 3003–3005

$\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$ – eine Verbindung mit polyedrischem As_2Al_3 -Gerüst

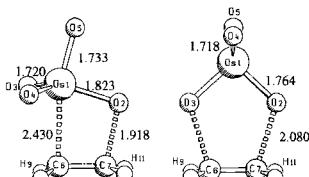
Alternierend aus einem Phenlenring und einer Methylsulfoniumgruppe aufgebaut ist das Polymer **1**, das durch Polymerisation von Benzol mit Natrium-methansulfinat entsteht. Die Reaktion wird in Tri-fluormethansulfonsäure durchgeführt. Statt Benzol können auch Xylool und Diphenylether als Monome-re eingesetzt werden.



E. Tsuchida* K. Yamamoto,
K. Miyatake, Y. Nishimura ... 3005–3008

Das erste über Sulfoniumgruppen gebunde-ne Phenlenpolymer

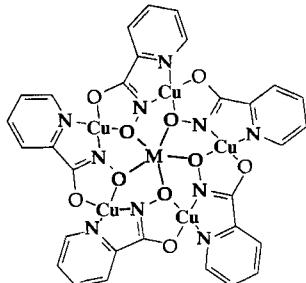
Um **mindestens 35 kcal mol⁻¹** unterscheiden sich nach aufwendigen ab-initio-Rechnungen die Aktivierungsbarrieren für die [2 + 2]- und die [3 + 2]-Addition von OsO_4 an Ethylen (rechts sind die Strukturen der beiden Übergangszustände angegeben). Die relativen Barrieren der konkurrierenden Reaktions-pfade und damit die Bevorzugung des [3 + 2]-Mechanismus verändern sich auch in Gegenwart von NH_3 zum Modellieren der basenkatalysierten Reaktion nur unwesentlich. Damit stehen die theoretischen Befunde zum Mechanismus der asymmetrischen Dihydroxy-lierung im Widerspruch zu den Schlüssen aus kinetischen Studien von Sharpless, während sie die von Corey stützen.



U. Pidun, C. Boehme,
G. Frenking* 3008–3011

Theoretische Untersuchungen schließen eine [2 + 2]-Addition als einleitenden Schritt der Osmiumtetroxid-katalysierten Dihydroxylierung von Alkenen aus

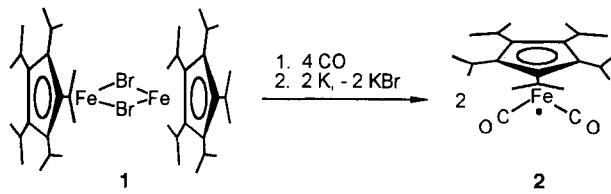
Molekulare Erkennung mit vielzähnigen Liganden: Eine neuartige „Kupferkrone“ komplexiert, wie Konkurrenzexperimente mit Ca^{2+} und Cu^{2+} ergaben, bevorzugt UO_2^{2+} (Bild rechts, $\text{M} = \text{UO}_2^{2+}$), was diesen Liganden zu einer Alternative für die Komplexierung von Actinoiden und Lanthanoiden durch expandierte Porphyrine macht.



A. J. Stemmler, J. W. Kampf,
V. L. Pecoraro* 3011–3013

Eine planare [15]Metallakrone-5 zur selektiven Bindung von Uranyl-Ionen

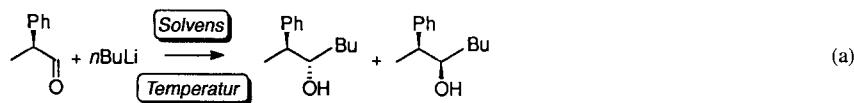
In Lösung monomer, im Kristall dimer ist das Dicarbonyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)-Radikal **2**, welches aus dem High-spin-Eisen(II)-Komplex **1** durch Carbonylierung und Reduktion gebildet wird.



H. Sitzmann*, T. Dezember, W. Kaim,
F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher,
E. Dormann, H. Winter, C. Wachter,
M. Kelemen 3013–3016

Synthese und Charakterisierung des sta-bilen Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Radikals $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^{\bullet}$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$)

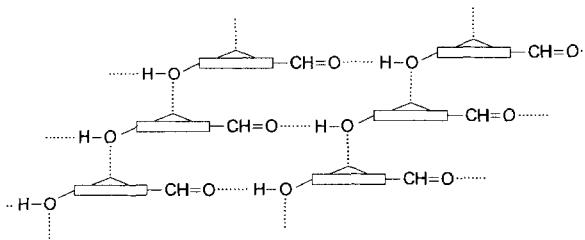
Enorm beeinflusst wird die Diastereoseitenselektivität der nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal [Gl. (a)] durch die Länge des als Lösungsmittel verwendeten aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Die Reaktionen in diesen Solventien weisen alle Inversionstemperaturen auf, die mit den Schmelzpunkten der Lösungs-mittel in Beziehung stehen.



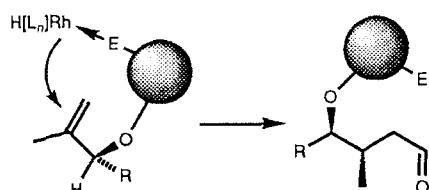
G. Cainelli*, D. Giacomini*, P. Galletti,
A. Marini 3016–3019

Diastereoselektive Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal – Lösungsmittel- und Temperatur-einflüsse: eine neue Beurteilung

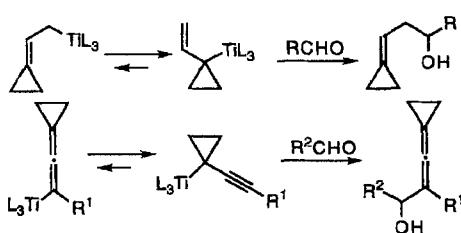
Die Selbstorganisation funktionell „invertierter“ Zink-Chlorine – in welchen die für die Aggregation der Bacteriochlorophylle *c*, *d* und *e* funktionell unverzichtbaren 3^1 -Hydroxy- und 13^1 -Carbonylgruppen vertauscht worden sind – ist in unpolaren Lösungsmitteln möglich (siehe schematische Darstellung unten). Dieses Resultat zeigt die Strukturvoraussetzungen für die Bildung großer Aggregate auf, die in ähnlicher Form auch bei den Bacteriochlorophyllen *in vitro* und in Lichtsammelantennen-Systemen von Photosynthese-Bakterien vorliegen.



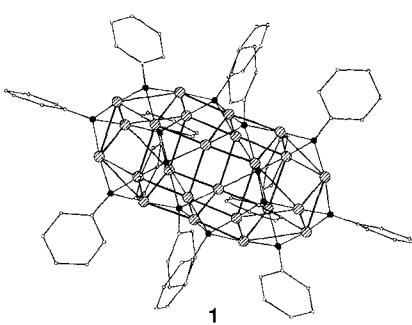
Mit einer reversibel koordinierenden Hilfsgruppe gelingt erstmals eine hoch diastereoselektive Hydroformylierung von acyclischen Methallylalkoholen (siehe rechts, *syn-anti*-Verhältnis bis zu 96:4, Hilfsgruppe als Kugel dargestellt). Die Reaktion lässt sich zum Aufbau von Stereotriaden, einem zentralen Strukturinkrement polyketider Naturstoffe, nutzen. R beispielsweise Ph, CO₂Me, Me, CH₂Ph.



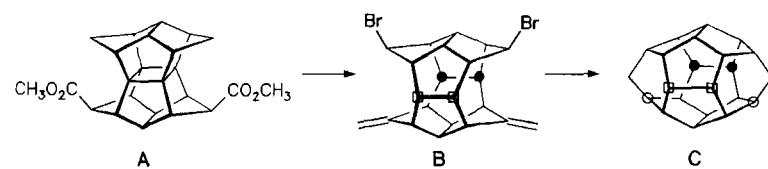
Sterische Spannungen verschieben die Gleichgewichtslage bei Allyl- oder Allenyltitanverbindungen, die Cyclopropylreste enthalten, hin zu den isomeren Vinyl- bzw. Propargylcyclopropanen. Dies führt zu einer ungewöhnlichen Regioselektivität bei der Addition an elektrophile Carbonyle und eröffnet so einen einfachen Zugang zu synthetisch wertvollen Alkylidencyclopropanen (siehe rechts).



Halogenometallkomplexe und funktionalisierte Amine braucht man für die Synthese imidoverbrückter Übergangsmetallcluster. Auf diesem Weg gelingen auch Synthesen von Imidoclustern elektronenreicher Übergangsmetalle wie $[\text{Cu}_{24}(\mu_3\text{-NPh})_8(\mu_4\text{-NPh})_6]^{4-}$ (die Struktur ist im Bild rechts gezeigt).



Durch zweifache, transanulare Cyclisierung der aus dem Pagodandiester A erhältlichen Bis(methylen)bisseco-Intermediate B sind das nichtpentagonale Bis(homo)dodecahedran C und paarweise symmetrisch funktionalisierte Derivate zugänglich. Einige dieser Produkte sind für die Quantifizierung der für die transanularen elektronischen Wechselwirkungen in Käfigstrukturen dieses Typs maßgebenden Faktoren wichtige Modellverbindungen mit definierten Dimensionen.



A. Jesorka, T. S. Balaban,

A. R. Holzwarth*,

K. Schaffner 3019–3021

Aggregatbildung durch Zink-Chlorine in unpolarer Lösung – Bacteriochlorophyll-*c*-Modellverbindungen mit vertauschten Hydroxy- und Carbonylfunktionen

B. Breit* 3021–3023

Substratdirigierte, diastereoselektive Hydroformylierung von Methallylalkoholen

A. Kasatkin, F. Sato* 3024–3025

Ungewöhnliche Regioselektivitäten bei der Reaktion von Carbonyl- mit Allyl- oder Allenyl/Propargyltitanverbindungen: ein effizienter Zugang zu Alkylidencyclopropanerivaten

A. Decker, D. Fenske*,

K. Maczek 3025–3028

Neue imidoverbrückte Übergangsmetallcluster – Synthesen und Strukturen von $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4(\text{NSnMe}_3)_4]$, $[\text{Co}_{11}(\text{PPh}_3)_3(\text{NPh})_{12}]$, $[\text{Ni}_{11}\text{Br}_6(\text{NtBu})_8]$ und $[\text{Li}(\text{thf})_4]_4[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]$

V. Sharma, M. Keller,

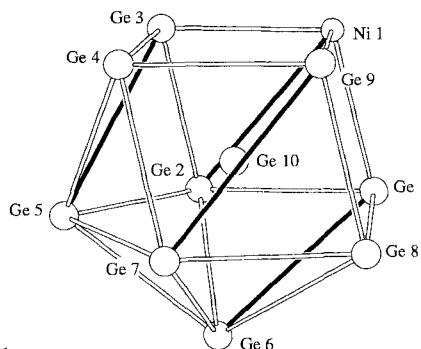
A. Weiler, D. Hunkler,

H. Prinzbach* 3029–3031

Von Pagodanen zu nichtpentagonalen (Homo)Dodecahedranen – der Undecacyclo[10.10.0^{2,20}.0^{3,10}.0^{4,19}.0^{5,9}.0^{6,18}.0^{7,15}.0^{8,13}.0^{19,22}.0^{16,21}]docosan-Käfig

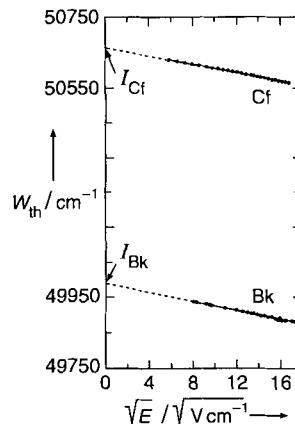
Das erste metallierte Germanid-Ion
und das erst zweite Beispiel für einen Cluster des seltenen *nido*-10-(iv + iv)-Strukturtyps ist das Anion in **1**, das aus $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, K_4Ge_9 und $[\text{2.2.2}]$ Cryptand in Ethylenediamin (en) hergestellt wurde. Die Struktur des Ge_{10}Ni -Clusters (Bild rechts) ist im Vergleich zur idealen *nido*-10-(iv + iv)-Geometrie allerdings deutlich verzerrt.

$[\text{K}([\text{2.2.2}] \text{Cryptand})]_2[\text{Ge}_9(\mu_{10}\text{-Ge})\text{Ni}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{en}$ **1**



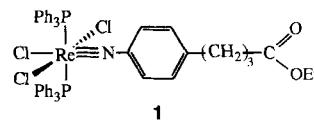
Zeitaufwendige Abspaltungs- und Isolierungsschritte werden durch die Methode der Suspensions- ^1H -Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie überflüssig, die eine Synthesekontrolle an einer einzelnen Harzpartikel im Nanoliterdetektionsbereich ermöglicht. Am Beispiel einer Hydantoin-Reaktionssequenz wurde dieses für die kombinatorische Chemie effiziente Verfahren erprobt.

Nur 10^{12} Atome eines Elements sind nötig, um dessen Ionisationsenergie durch Resonanzionisation mit Laserlicht in einem äußeren elektrischen Feld und nachfolgende Massenspektrometrie zu bestimmen. Das Bild rechts zeigt für die Actinoide Berkelium und Californium die auf diese Art gemessenen Ionisationsschwellen W_{th} und deren Extrapolation auf die Ionisationsenergie I (49989(2) bzw. 50665(2) cm^{-1}) bei der äußeren Feldstärke $E = 0$.



Zwei Aspekte machen diese Arbeit interessant:

1. Es wird ein Verfahren vorgestellt, um Imidokomplexe von radioaktiven Metallisotopen herzustellen.
2. Mit dem Imidliganden wird die maßgeschneiderte Entwicklung von Radiopharmaka enorm erleichtert, weil die Bindung hydrolyse- und säurestabil ist, die Löslichkeit des Radiopharmakons erhalten bleibt und eine Vielfalt von Metallen gebunden werden darf. Hier wird unter anderem die Synthese des Chlorambucil-Analogons **1** in unmarkierter und in ^{188}Re -markierter Form beschrieben.



D. R. Gardner, J. C. Fettinger,
B. W. Eichhorn* 3032–3033

Synthese und Struktur des metallierten Zintl-Ions $[\text{Ge}_9(\mu_{10}\text{-Ge})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^{2-}$

M. Pursch, G. Schlotterbeck, L.-H. Tseng,
K. Albert*, W. Rapp 3034–3036

Synthesekontrolle in der kombinatorischen Chemie durch Suspensions- ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen an einzelnen Harzpartikeln

S. Köhler, N. Erdmann, M. Nunnemann,
G. Herrmann, G. Huber, J. V. Kratz,
G. Passler, N. Trautmann* ... 3036–3038

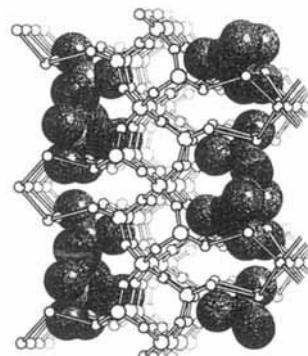
Die experimentelle Bestimmung der Ionisationsenergien von Berkelium und Californium

J. B. Arterburn*, I. M. Fogarty,
K. A. Hall, K. C. Ott,
J. C. Bryan 3039–3040

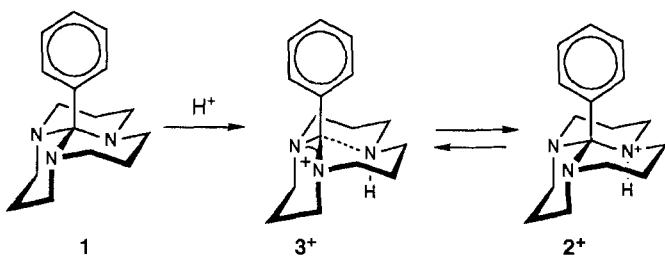
Funktionalisierte Organoimidorhenium(V)-Komplexe als potentielle Radiopharmaka – die Synthese von Glycinderivaten und die strukturelle Charakterisierung eines Rheniumanalogons von Chlorambucil

U. Oberhagemann, P. Bayat, B. Marler,
H. Gies*, J. Rius 3041–3044

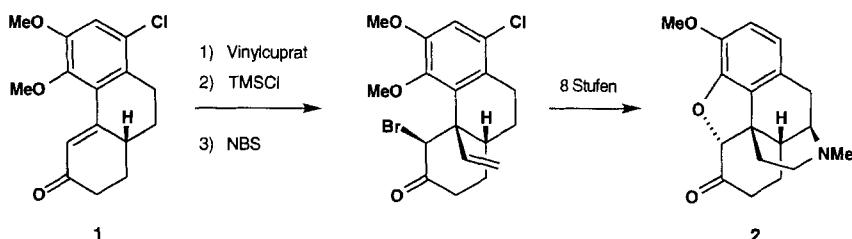
Ein neuer Schichtsilicatstrukturtyp:
der Zeolithvorläufer RUB-15:
 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_{24}\text{O}_{52}(\text{OH})_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$



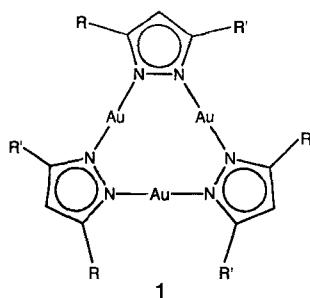
Eine vor über 30 Jahren vorhergesagte Bindungslängenisomerie könnte bei den röntgenographisch charakterisierten organischen Kationen 2^+ und 3^+ vorliegen, die bei der Protonierung von **1** entstehen. In Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität können die Kationen ineinander überführt werden.



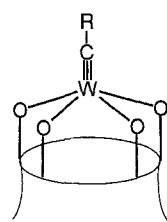
Die konjugierte Addition eines Vinylcuprats an das sterisch und elektronisch sehr anspruchsvolle Enon **1** ist der Schlüsselschritt einer kurzen asymmetrischen Totalsynthese von (–)-Dihydrocodeinon **2**, einem unmittelbaren Vorläufer von Morphin.



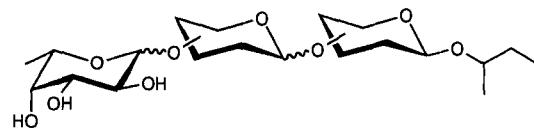
Das flüssigkristalline Verhalten von Gold(I)-Komplexen vom Typ **1** wird wesentlich durch die Substituenten R und R' sowie durch die Symmetrie der Komplexe bestimmt. Die Moleküle sind in einer hexagonalen columnaren Mesophase angeordnet, die auch bei Raumtemperatur beständig ist. R = 3,4-(H₂₁C₁₀O)₂C₆H₃, R' = R, 3,4,5-(H₂₁C₁₀O)₃C₆H₂.



Verankerung bringt Stabilität. Dies zeigte sich jetzt bei der Protonierung und der Deprotonierung neuartiger Wolframkomplexe. Sie bestehen aus einem Alkylidinwolfram-Komplexfragment, das an ein Calix[4]aren (im Bild schematisch gezeigt) gebunden ist. Der Rest R am dreifach an Wolfram gebundenen C-Atom kann Phenyl, n-Butyl und Trimethylsilyl sein.



256 unterschiedliche Trisaccharide aus nur 4 geschützten Grundbausteinen sind mit der hier vorgestellten Methode zur Synthese von Trisaccharidbibliotheken im Prinzip zugänglich. Die Methode nutzt eine latent aktive Glycosylierung; einen Eindruck von den in der Bibliothek enthaltenen Verbindungen gibt die Formel unten.



R. D. Köhn*, G. Seifert,
G. Kociok-Köhn 3044–3046

Lösungsmittelabhängige C-N-Bindungslängen in einem protonierten Orthoamid

J. Mulzer*, G. Dürner,
D. Trauner 3046–3048

Formale Totalsynthese von (–)-Morphin über konjugierte Cuprataddition

J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez,
L. A. Oro*, J. L. Serrano* 3048–3051

„Goldene“ Pyrazolatringe – Dreikernkomplexe, die bei Raumtemperatur columnare Mesophasen bilden

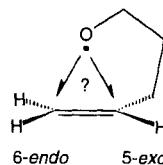
L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa,
C. Floriani*, A. Chiesi-Villa,
C. Rizzoli 3051–3053

Alkylidinwolframverbindungen, die an planaren Oberflächen mit vier Sauerstoffatomen verankert sind: erschöpfende Alkylierung eines Calixarenwolframkomplexes

G.-J. Boons*, B. Heskamp,
F. Hout 3053–3056

Vinylglycoside in der Oligosaccharidsynthese: eine Strategie für die Herstellung von Trisaccharidbibliotheken, basierend auf einer latent aktiven Glycosylierung

Ein *exo-endo*-Verhältnis von 98:2 – die Thermochemie hätte das Gegenteil vorhergesagt! Radikale aber bevorzugen dank kinetischer Reaktionskontrolle die *exo*-Cyclisierung in 5-Hexenyl-Umlagerungen. Ausgewählte ab-initio-Methoden sind in der Lage, intramolekulare Additionen des 4-Penten-1-oxyl-Radikals (rechts) präzise zu beschreiben.



J. Hartung*, R. Stowasser, D. Vitt,
G. Bringmann* 3056–3059

5-*exo* oder 6-*endo*? Theoretische Untersuchungen von Übergangsstrukturen der Umlagerungen von 4-Penten-1-oxyl-Radikalen

* Korrespondenzautor

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

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de>.

SERVICE

- | | |
|----------------------------------|------------|
| ● Veranstaltungen | 2937, 3064 |
| ● Neue Produkte | 2873 |
| ● Stichwortregister | 3061 |
| ● Autorenregister und Konkordanz | 3062/3063 |
| ● Vorschau | 3064 |
| ● Jahresregister | 3065 |

Die Stellung von Literaturverweisen

Mancher Autor hat schon sich oder uns gefragt, warum wir in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* Hinweise auf Literaturzitate **vor** und in der englischen Ausgabe **hinter** Satzzeichen plazieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Plazierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegeben wird.^[1] Aus diesem Grund und um uns und den Autoren das Leben zu erleichtern, werden wir daher **ab Januar 1997** auch in der deutschen Ausgabe die Literaturverweise **hinter** die Satzzeichen stellen. Unsere Autoren bitten wir, ab sofort bei eingereichten Manuskripten diese neue Gestaltung bereits zu berücksichtigen.

Vielen Dank

Die Redaktion

[1] *Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter* (Duden Band 1), 19. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, 1986, S. 73; H. F. Ebel, C. Bliefert, *Schreiben und Publizieren in den Naturwissenschaften*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1994, S. 227, 369.