

# 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  $\alpha$ -verzweigter Aminosäuren als besonders nützlich erwiesen haben. Gleichzeitig stehen diese Verbindungen für die Preisgabe des oben erwähnten Syntheseprinzipis, da sie aus achiralen Vorstufen synthetisiert wurden. Mehr über die SRS berichten D. Seebach et al. auf S. 2880 ff.



## 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

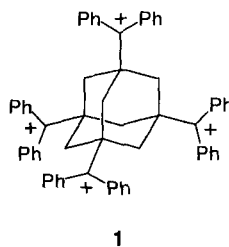
Die Selbstregeneration von Stereozentren (SRS) – Anwendungen, Grenzen und Preisgabe eines Syntheseprinzipis

**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.

J. A. Berson\* ..... 2922–2937

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

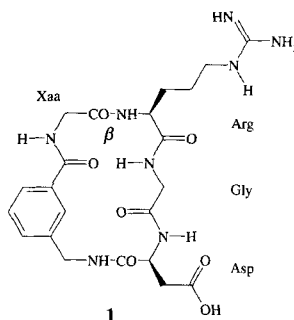
Im ersten Carbotetrakation, **1**, sind die geladenen Gruppen an einem Adamantangerüst tetraedrisch angeordnet. Carbokationen sind längst nicht mehr nur eine Domäne der physikalisch-organischen Chemie, sie spielen auch eine Rolle in der metallorganischen Chemie und in der Biochemie, wie ein Samarocenkomplex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



T. Laube\* ..... 2939–2940

Neue Carbokationen – von der physikalisch-organischen Chemie zur Biochemie

Die  $\beta$ -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  $\beta$ -Schleife kodiert ist. Dabei invertiert der Wechsel im Schleifentyp von  $\beta$ II' nach  $\beta$ I das Selektivitätsprofil einer ursprünglich antithrombotisch wirkenden zu einer antimetastatischen Verbindung.

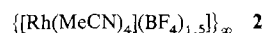
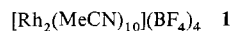
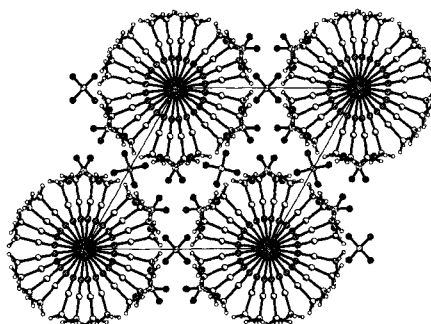


G. Müller\* ..... 2941–2943

Die  $\beta$ -Schleife als Selektivitätsschalter:  $\beta$ I oder  $\beta$ II'? – Das ist hier die Frage

## ZUSCHRIFTEN

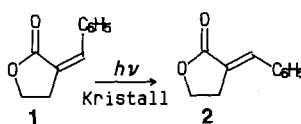
Durch die Einelektronenreduktion des Rhodiumkomplexes **1** gelang es erstmals, ein „Dimer“ mit Metall-Metall-Bindung in ein 1D-Polymer (eine Ansicht ist rechts gezeigt) zu überführen. Als dessen Formel ergab sich **2**, das erste derartige Polymer mit kationischem statt anionischem Gerüst. Zudem eröffnet 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**  $\rightarrow$  **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  $\text{SiO}_2$ -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 Wirtssysteme von violett bis rotbraun variiert.



DDR



TON



FER

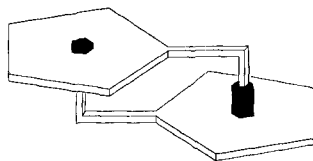


MFI

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

Gezielte Strukturierung von Iod mit mikroporösem  $\text{SiO}_2$

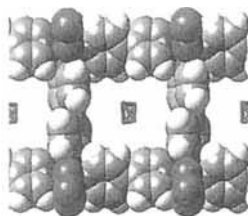
**Aufgrund der Fähigkeit, Anionen zu koordinieren**, kommt es zur Selbstorganisation der carboxylatsubstituierten polypyrrolischen Makrocyclen Sapphyrin und Calix[4]pyrrol (siehe schematische Darstellung rechts). Erst durch Zusatz von F-(Sapphyrin) oder polaren Lösungsmitteln (Calix[4]pyrrol) werden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



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

Bindung von Anionen: Selbstorganisation  
von Polypyrrolmakrocyclen

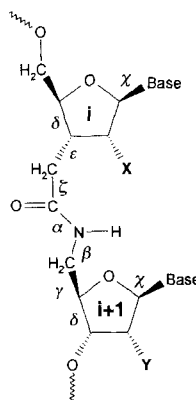
**Ausnahmsweise nicht selbstdurchdrungen**, sondern mit Solvensmolekülen gefüllt sind die großen Hohlräume des Polymers  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ , dessen Struktur vom Lösungsmittelsystem, aus dem es kristallisiert, abhängig ist. Eine der beiden möglichen Strukturen (Ausschnitt 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.



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

Eine nicht selbstdurchdrungene molekulare  
Leiter mit hydrophoben Hohlräumen

**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.



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

Stark erhöhte Affinität modifizierter Oligo-  
nucleotide mit in ihrer Konformation einge-  
schränkten Furanose-Ringen für komple-  
mentäre RNA-Stränge

**Reaktanten- und Produktkonzentrationen** in einem Durchflußreaktor direkt zu bestimmen gelingt mit der hier vorgestellten Technik, die auf der Messung der beim Positronenzerfall von  $^{11}\text{C}$  gebildeten  $\gamma$ -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.

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

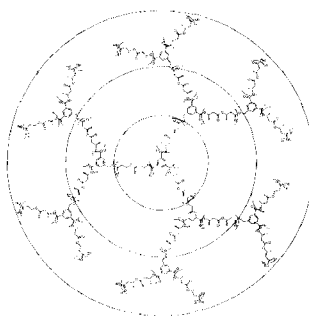
In-situ-Nachweis transienter Phänomene  
bei Reaktionen an Zeolithkatalysatoren mit  
Hilfe der Positronenemission

**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.

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

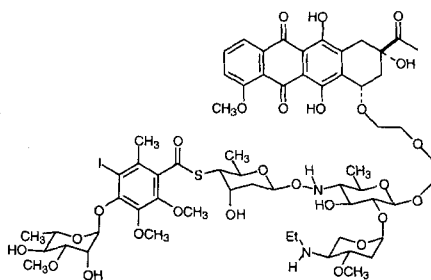
**Monodisperse, chirale Dendrimere** (rechts) aus Trimesinsäure und (*R*)-3-Hydroxybuttersäure wurden synthetisiert und charakterisiert. Kinetische Abbauntersuchungen ergaben, daß diese Verbindungen Substrate für Hydrolasen sind.



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

Synthese und enzymatischer Abbau von  
Dendrimern aus (*R*)-3-Hydroxybutter-  
säure und Trimesinsäure

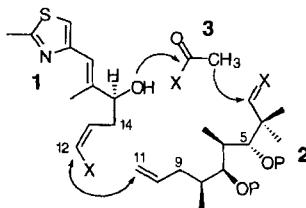
Im **Calichearubicin B** (rechts) sind das Aglycon von Daunorubicin und die Kohlenhydrat-Einheit von Calicheamicin  $\gamma_1^I$  durch einen Spacer verknüpft (im Calichearubicin A fehlt dieser Spacer). Das Aglycon fungiert als anthracyclinähnlicher Intercalator, während die Kohlenhydrat-Domäne an die 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  $\gamma_1^I$  und dem Aglycon von Daunorubicin: Calichearubicine A und B

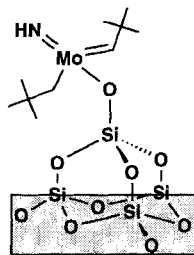
In Rekordzeit gelang die Totalsynthese des cytotoxischen **Epothilons A**, dessen genaue Struktur erst im Juli – ebenfalls in der *Angewandten Chemie* – publiziert wurde. Die wegen ihrer biologischen Wirksamkeit begehrte Verbindung wird aus den Bausteinen **1**, **2** und **3** aufgebaut. Schlüsselschritt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

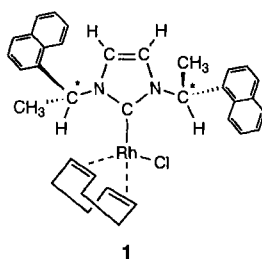
Durch 1,2-Addition von SiOH-Gruppen auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen an die Mo≡N-Gruppe der Titelverbindung und anschließende  $\alpha$ -Eliminierung von Neopentan bildet sich die katalytisch aktive Oberflächenverbindung **I**. Dies ist der erste Fall, bei dem ein alkylierter Komplex die Heterogenisierung 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)

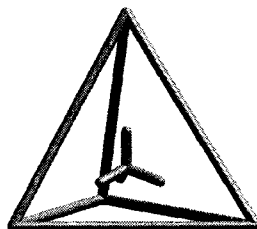
Die *ee*-Werte der Hydrosilylierung von Acetophenon mit dem Rhodiumkatalysator **1** sind zwar nicht hoch, dafür ist die Stabilität des Katalysators beeindruckend: Der gut verfügbare und leicht variierbare chirale Carbenligand bleibt in Lösung bis über 100 °C am Metall gebunden, so daß auch keine Ligandenüberschüsse 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<sub>4</sub><sup>–</sup>-Ion eingebaut.



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

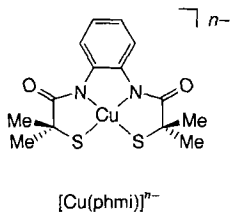
Supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen mit Tripod-Metall-Templaten als Eckbausteinen

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

D. Faulhammer,  
M. Famulok\* ..... 2984–2988

Ca<sup>2+</sup>-Ionen als Cofaktoren für ein neuartiges RNA-spaltendes Desoxyribozym

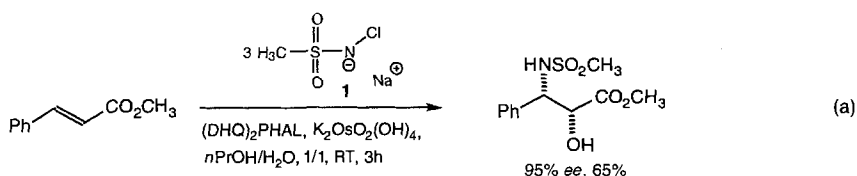
**Als nahezu unmöglich** wurde die Synthese authentischer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und insbesondere  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -Komplexe mit aliphatischen Thiolaten in der Koordinationssphäre betrachtet, da im allgemeinen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren leicht durch Thiolate reduziert werden. Dieses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

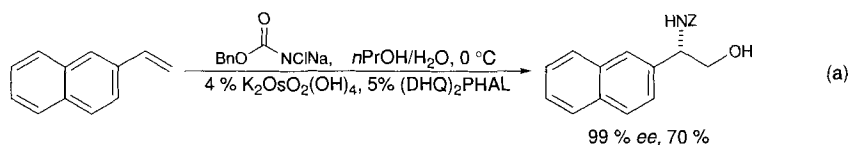
**Alle Selektivitätskriterien** der katalytischen asymmetrischen Aminohydroxylierung mit Sulfonamiden [Gl. (a)] werden verbessert, wenn statt des ursprünglich für diese Reaktionen verwendeten Chloramin-T dessen Methyl-Analogon Chloramin-M **1** eingesetzt wird. Dieses neu eingeführte Reagens weist eine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



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

Osmiumkatalysierte asymmetrische Aminohydroxylierung: kleinere Substituenten am Stickstoffatom erleichtern die Reaktion

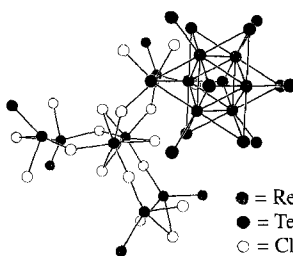
**Bessere Enantioselektivitäten und einfache Entschüttung** machen Natrium-N-chlorcarbamate zu den Oxidantien/Stickstoffquellen der Wahl für die Osmium-China-Alkaloid-katalysierte asymmetrische Aminohydroxylierung von Olefinen [siehe z.B. Gl. (a)]. Diese Methode ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer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



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

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

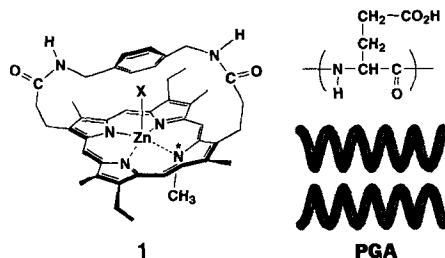
**$\text{Re}_6$ -Oktaeder in  $\text{Te}_8$ -Würfeln** enthalten beide Titelerbindungen als gemeinsames Strukturelement. Im Bild rechts sieht man einen Strukturausschnitt von  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ , in dem das  $\text{Re}_6$ -Oktaeder und die Bindung des Clusters an den  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Liganden gut zu erkennen sind. Doch unterschiedliche Verknüpfungen zu den Liganden bedingen bei  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$  eine dreidimensionale Struktur, während die von  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  zweidimensional ist.



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

$\text{Te}_6$ ,  $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$  und  $[\text{TeCl}_3]^-$ : neue Tellur- und Chlorotellurato-Liganden in den  $\text{Re}_6$ -Clusterverbindungen  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$  und  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$

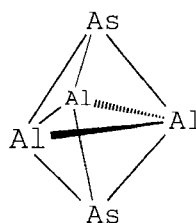
**Die Sekundärstruktur ist von zentraler Bedeutung!** Die D- und L-Formen von  $\alpha$ -helicaler Poly(glutaminsäure) (PGA) werden selektiv durch das (R)- bzw. (S)-Isomer des chiralen Rezeptors **1**, der einen Porphyrinrest und eine Xylylendiaminbrücke enthält, komplexiert. Enantiomerenreines **1** 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 Polypeptid-helices durch einen chiralen Metalloporphyrinrezeptor

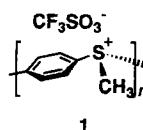
**Die Bindungsverhältnisse heteropolyedrischer Verbindungen** vom *closo*-Boran-Typ werden am Beispiel des  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$ -Clusters, dessen Molekülstruktur durch Röntgenbeugung charakterisiert wurde, diskutiert (Gerüst siehe rechts). Anhand quantenchemischer Rechnungen für einige trigonal-bipyramidale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

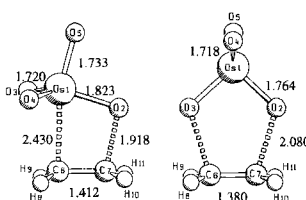
**Alternierend aus einem Phenylenring und einer Methylsulfoniumgruppe aufgebaut** ist das Polymer **1**, das durch Polymerisation von Benzol mit Natriummethansulfonat entsteht. Die Reaktion wird in Trifluormethansulfonsäure durchgeführt. Statt Benzol können auch Xylol und Diphenylether als Monomere eingesetzt werden.



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

Das erste über Sulfoniumgruppen gebundene Phenylenpolymer

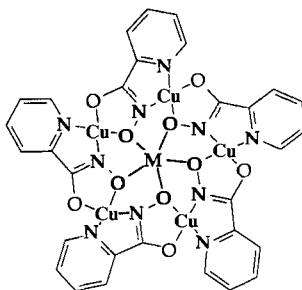
Um mindestens  $35 \text{ kcal mol}^{-1}$  unterscheiden sich nach aufwendigen ab-initio-Rechnungen die Aktivierungsbarrieren für die [2+2]- und die [3+2]-Addition von  $\text{OsO}_4$  an Ethylen (rechts sind die Strukturen der beiden Übergangszustände angegeben). Die relativen Barrieren der konkurrierenden Reaktionspfade und damit die Bevorzugung des [3+2]-Mechanismus verändern sich auch in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  zum Modellieren der basenkatalysierten Reaktion nur unwesentlich. Damit stehen die theoretischen Befunde zum Mechanismus der asymmetrischen Dihydroxylierung 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

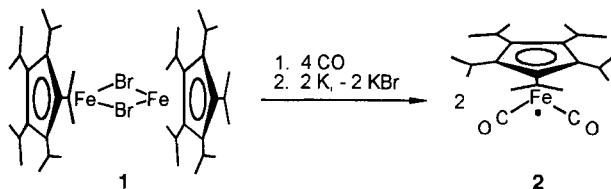
**Molekulare Erkennung mit vielzähligen Liganden:** Eine neuartige „Kupferkrone“ komplexiert, wie Konkurrenzexperimente mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  ergaben, bevorzugt  $\text{UO}_2^{2+}$  (Bild rechts,  $\text{M} = \text{UO}_2^{2+}$ ), was diesen Liganden zu einer Alternative für die Komplexbildung 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

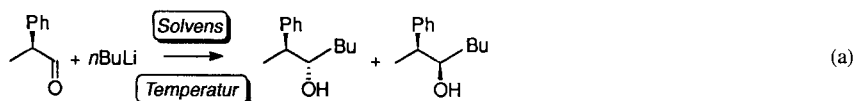
**In Lösung monomer, im Kristall dimer** ist das Dicarbyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)-Radikal **2**, welches aus dem High-spin-Eisen(II)-Komplex **1** durch Carbonylierung und Reduktion gebildet wird.



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 stabilen Dicarbyl(cyclopentadienyl)eisen-Radikals  $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^\bullet$  ( $\text{R} = \text{CHMe}_2$ )

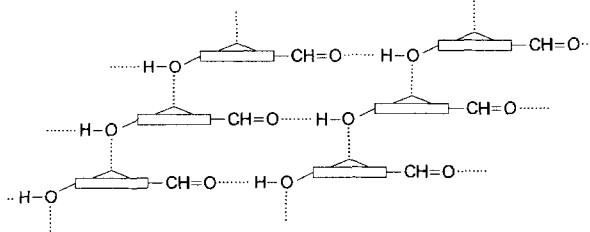
**Enorm beeinflusst** wird die Diastereoseitenselektivität der nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal [Gl. (a)] durch die Länge des als Lösungsmittel verwendeten aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Die Reaktionen in diesen Solventien weisen alle Inversionstemperaturen auf, die mit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



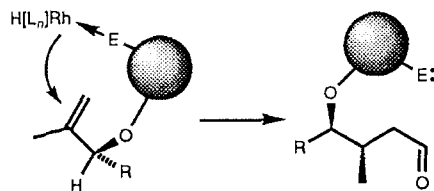
G. Cainelli\*, D. Giacomini\*, P. Galletti,  
A. Marini ..... 3016–3019

Diastereoselektive Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal – Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse: 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, CO<sub>2</sub>Me, Me, CH<sub>2</sub>Ph.



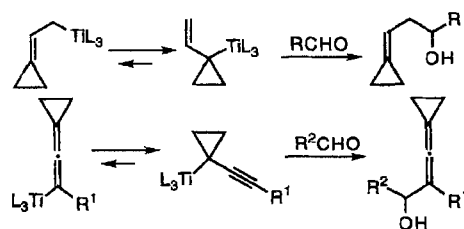
A. Jesorka, T. S. Balaban,  
A. R. Holzwarth\*,  
K. Schaffner ..... 3019–3021

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

B. Breit\* ..... 3021–3023

Substratdirigierte, diastereoselektive Hydroformylierung von Methallylalkoholen

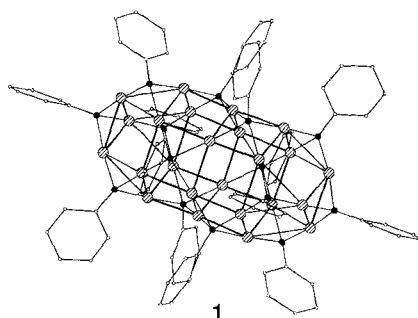
**Sterische Spannungen verschieben die Gleichgewichtslage** bei Allyl- oder Allenyltitanverbindungen, die Cyclopropylreste enthalten, hin zu den isomeren Vinyl- bzw. Propargylcyclopropanen. Dies führt zu einer ungewöhnlichen Regioselektivität bei der Addition an elektrophile Carbonyle und eröffnet so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



A. Kasatkin, F. Sato\* ..... 3024–3025

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

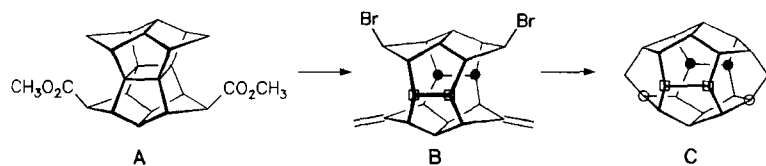
**Halogenometallkomplexe und funktionalisierte Amine** braucht man für die Synthese imidoverbrückter Übergangsmetallcluster. Auf diesem Weg gelangen auch Synthesen von Imido-clustern elektronenreicher Übergangsmetalle wie [Cu<sub>24</sub>(μ<sub>3</sub>-NPh)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-NPh)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (die Struktur ist im Bild rechts gezeigt).



A. Decker, D. Fenske\*,  
K. Maczek ..... 3025–3028

Neue imidoverbrückte Übergangsmetallcluster – Synthesen und Strukturen von [Cp<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>(NSnMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Co<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NPh)<sub>12</sub>], [Ni<sub>11</sub>Br<sub>6</sub>(NtBu)<sub>8</sub>] und [Li(thf)<sub>4</sub>][Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>]

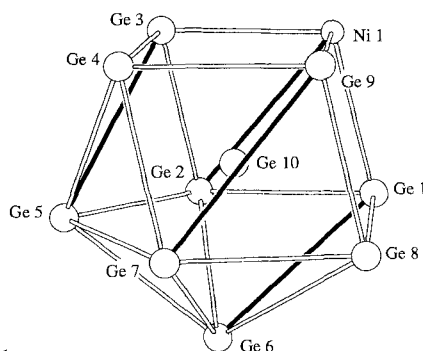
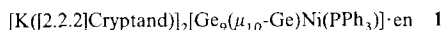
**Durch zweifache, transannuläre Cyclisierung** der aus dem Pagodandiester **A** erhältlichen Bis(methylen)biseco-Intermediate **B** sind das nichtpentagonale Bis(homo)dodecahedran **C** und paarweise symmetrisch funktionalisierte Derivate zugänglich. Einige dieser Produkte sind für die Quantifizierung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



V. Sharma, M. Keller,  
A. Weiler, D. Hunkler,  
H. Prinzbach\* ..... 3029–3031

Von Pagodanen zu nichtpentagonalen (Homo)Dodecahedranen – der Undecacyclo[10.10.0.0<sup>2,20</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,19</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>6,18</sup>.0<sup>7,15</sup>.0<sup>8,13</sup>.0<sup>19,22</sup>.0<sup>16,21</sup>]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  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  und  $[2.2.2]\text{Cryptand}$  in Ethylendiamin (en) hergestellt wurde. Die Struktur des  $\text{Ge}_{10}\text{Ni}$ -Clusters (Bild rechts) ist im Vergleich zur idealen *nido*-10-(iv + iv)-Geometrie allerdings deutlich verzerrt.



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

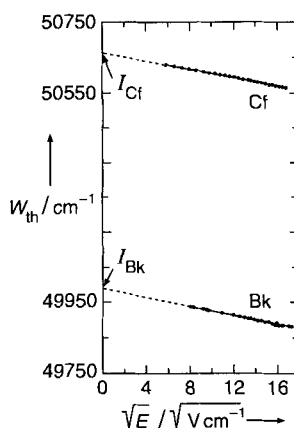
Synthese und Struktur des metallierten  
Zintl-Ions  $[\text{Ge}_9(\mu_{10}\text{-Ge})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^{2-}$

**Zeitaufwendige Abspaltungs- und Isolierungsschritte** werden durch die Methode der Suspensions- $^1\text{H}$ -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.

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

Synthesekontrolle in der kombinatorischen  
Chemie durch Suspensions- $^1\text{H}$ -MAS-  
NMR-Untersuchungen an einzelnen Harz-  
partikeln

**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  $W_{\text{th}}$  und deren Extrapolation auf die Ionisationsenergie  $I$  (49989(2) bzw. 50665(2)  $\text{cm}^{-1}$ ) bei der äußeren Feldstärke  $E = 0$ .

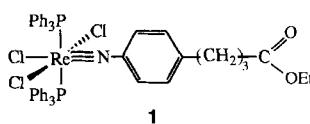


S. Köhler, N. Erdmann, M. Nunnemann,  
G. Herrmann, G. Huber, J. V. Kratz,  
G. Passler, N. Trautmann\* ... 3036–3038

Die experimentelle Bestimmung der Ionisa-  
tionsenergien von Berkelium und Califor-  
nium

**Zwei Aspekte machen diese Arbeit interessant:**

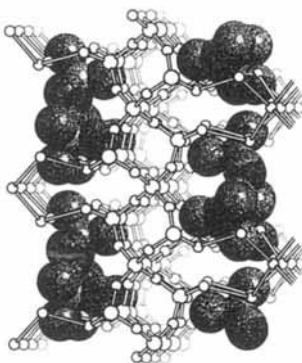
1. Es wird ein Verfahren vorgestellt, um Imidokomplexe von radioaktiven Metallisotopen herzustellen.  
2. Mit dem Imidliganden wird die maßgeschneiderte Entwicklung von Radiopharmaka enorm erleichtert, weil die Bindung hydrolyse- und säurestabil ist, die Löslichkeit des Radiopharmakons erhalten bleibt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



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 Rhe-  
niumanalogons von Chlorambucil

**Ein Bindeglied in der Reihe Inselsilicathydrat – Schichtsilicathydrat – Gerüstsilicat** ist RUB-15, ein neuartiges Silicathydrat mit einem dreidimensionalen Bindungsnetzwerk aus schichtartig angeordneten Silicat-Ionen und Wassermolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. RUB-15 verdeutlicht die enge kristallchemische Verwandtschaft von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Ausschnitt aus der Struktur ist rechts gezeigt.

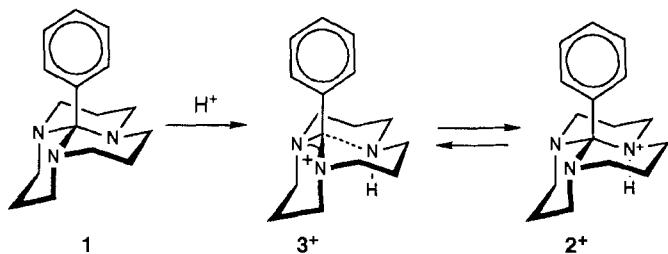


U. Oberhagemann, P. Bayat, B. Marler,  
H. Gies\*, J. Rius ..... 3041–3044

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



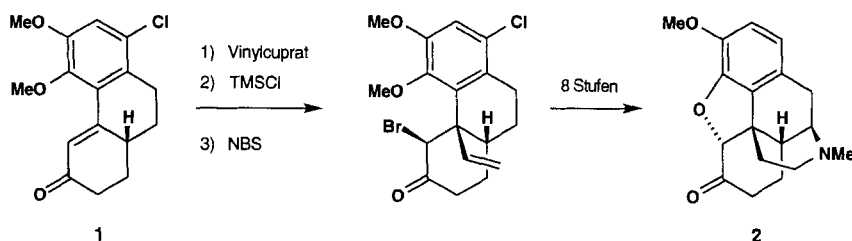
Eine vor über 30 Jahren vorhergesagte Bindungslängenisomerie könnte bei den röntgenographisch charakterisierten organischen Kationen  $2^+$  und  $3^+$  vorliegen, die bei der Protonierung von **1** entstehen. In Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität können die Kationen ineinander überführt werden.



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

Lösungsmittelabhängige C-N-Bindungs-  
längen in einem protonierten Orthoamid

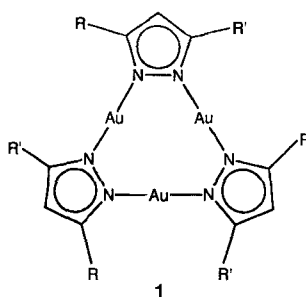
Die konjugierte Addition eines Vinylcuprats an das sterisch und elektronisch sehr anspruchsvolle Enon **1** ist der Schlüsselschritt einer kurzen asymmetrischen Totalsynthese von (–)-Dihydrocodeinon **2**, einem unmittelbaren Vorläufer von Morphin.



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

Formale Totalsynthese von (–)-Morphin  
über konjugierte Cuprataddition

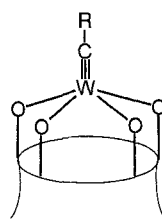
Das flüssigkristalline Verhalten von Gold(I)-Komplexen vom Typ **1** wird wesentlich durch die Substituenten R und R' sowie durch die Symmetrie der Komplexe bestimmt. Die Moleküle sind in einer hexagonalen columnaren Mesophase angeordnet, die auch bei Raumtemperatur beständig ist. R = 3,4-(H<sub>21</sub>C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = R, 3,4,5-(H<sub>21</sub>C<sub>10</sub>O)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



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

„Goldene“ Pyrazolatringe – Dreikernkom-  
plexe, die bei Raumtemperatur columnare  
Mesophasen bilden

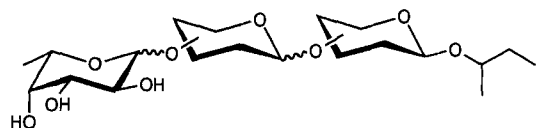
Verankerung bringt Stabilität. Dies zeigte sich jetzt bei der Protonierung und der Deprotonierung neuartiger Wolframkomplexe. Sie bestehen aus einem Alkylidinwolfram-Komplexfragment, das an ein Calix[4]aren (im Bild schematisch gezeigt) gebunden ist. Der Rest R am dreifach an Wolfram gebundenen C-Atom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



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

Alkylidinwolframverbindungen, die an pla-  
naren Oberflächen mit vier Sauerstoffato-  
men verankert sind: erschöpfende Alkylie-  
rung eines Calixarenwolframkomplexes

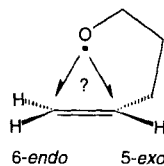
256 unterschiedliche Trisaccharide aus nur 4 geschützten Grundbausteinen sind mit der hier vorgestellten Methode zur Synthese von Trisaccharidbibliotheken im Prinzip zugänglich. Die Methode nutzt eine latent aktive Glycosylierung; einen Eindruck von den in der Bibliothek enthaltenen Verbindungen gibt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



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

Vinylglycoside in der Oligosaccharidsyn-  
these: eine Strategie für die Herstellung von  
Trisaccharidbibliotheken, basierend auf ei-  
ner 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.

## SERVICE

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

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

## 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 platzieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Platzierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegeben wird.<sup>[1]</sup> 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.