

ANGEWANDTE CHEMIE

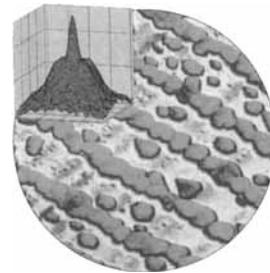
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/5

Seite 433–554

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt oben ein zweidimensionales Intensitätsprofil eines Reflexes nullter Ordnung, der durch Beugung niederenergetischer Elektronen (Low-Energy Electron Diffraction) gewonnen wurde. Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen dünnen, geordneten Aluminiumoxidfilm, der in einer Ultrahochvakuumapparatur auf einem NiAl(110)-Kristall durch Oxidation hergestellt und anschließend mit Rhodium bei Raumtemperatur bedampft worden ist. Rhodium wächst bei dieser Temperatur in Form kleiner Partikel auf, die bevorzugt an Defekten des Oxidfilms entstehen. In der bildfüllenden rastertunnelmikroskopischen Aufnahme ist deutlich zu erkennen, daß die Partikel parallele Reihen bilden. Diese Linien konnten als Grenzen zwischen Antiphasedomänen des Oxidfilms identifiziert werden. Die anisotrope, diffuse Schulter um den Beugungsreflex ist das Resultat einer aus dem Netzwerk der Domäengrenzen resultierenden anisotropen Korrelation der Inselpositionen. Mehr über die strukturelle Charakterisierung kleiner Metallpartikel auf Oxidoberflächen, ihre elektronische Struktur und ihr Adsorptionsverhalten bietet der Aufsatz von H.-J. Freund auf den Seiten 444 ff.



AUFSÄTZE

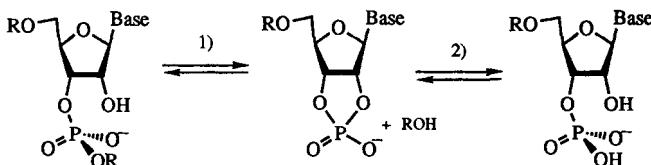
Inhalt

Kräftig entwickelt haben sich in den letzten drei Jahrzehnten Oberflächenchemie und -physik. Dies ist vor allem im Hinblick auf das Verständnis elementarer Schritte von heterogenkatalytischen Prozessen von Bedeutung. Nachdem am Anfang die Beschäftigung mit Metalloberflächen stand, sind die Techniken inzwischen so weit entwickelt, daß auch realen Katalysatoroberflächen besser ähnelnde Modellsysteme untersucht werden können. In dieser Übersicht wird unter anderem gezeigt, wie Modellsysteme für disperse Übergangsmetall/Träger-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Morphologie und elektronischen Struktur sowie ihres Adsorptions- und Reaktionsvermögens charakterisiert werden können.

H.-J. Freund * 444–468

Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen

Zu den strittigen Aspekten der Hydrolyse von RNA, die derzeit intensiv diskutiert werden, gehören vor allem die Rolle von Säuren und Basen, der Zeitpunkt der Protonenübertragung und die Reaktivität des Phosphoran-Zwischenprodukts (siehe unten: 1) Spaltung durch Umesterung, 2) Hydrolyse). Die sorgfältige und abwägende Analyse der zu diesen Punkten verfügbaren experimentellen und berechneten Daten führte zu zwei Mechanismen, die sich im wesentlichen im Protonierungsgrad des Zwischenprodukts unterscheiden.



HIGHLIGHTS

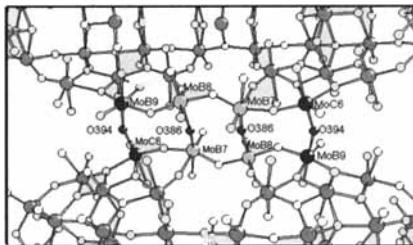
Inhalt

Mehr als zweihundert Veröffentlichungen im Jahre 1996 auf einem relativ eng begrenzten Gebiet sprechen eine deutliche Sprache: Es passiert viel auf dem Gebiet der Titanosilicate, die als heterogene Katalysatoren für Oxidationen eingesetzt werden. Besonders wichtig sind jene Titanosilicate, die eine zeolithartige Struktur aufweisen, und molekulare Varianten, die als Modellsubstanzen dienen.

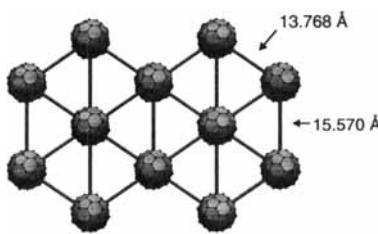
Etwas erhellt wurden die Strukturprinzipien, auf denen die Rezeptoreigenschaften von RNA-Molekülen beruhen, durch die hier zusammengefaßten Lösungs-NMR-spektroskopischen Studien an Substrat-RNA-Aptamer-Komplexen. Dabei wurden deutliche Unterschiede zu den Verhältnissen bei Protein-DNA-Komplexen sichtbar. Die kleinen Ligandmoleküle erkennen nicht nur Nucleotidsequenzen, sondern auch bestimmte räumliche Strukturelemente des Rezeptors.

ZUSCHRIFTEN

144 Mo-Atome enthalten die Ringe, die in dem hier vorgestellten Polyoxometallat durch Mo-O-Mo-Brücken (siehe rechts) zu Ketten verknüpft sind. Die blaue Verbindung entstand bei der Reduktion von Polymolybdat in Gegenwart von Na^+ -Ionen in HCl-saurer Lösung mit Eisenpulver.



Das paramagnetische Salz $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2\text{C}_{60}]$ wird durch Reduktion von C_{60} mit Kalium in Gegenwart von [2.2.2]Crypt in Dimethylformamid gebildet und ist im Hinblick auf die Supraleitfähigkeit in Alkalimetallfulleriden von Interesse. Die C_{60} -Anionen und die $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Kationen sind schichtweise angeordnet (Anordnung der Fullerid-Ionen siehe rechts). Nach Messungen der magnetischen Suszeptibilität liegen Triplettzustände vor.



D. M. Perreault,
E. V. Anslyn* 470–490

Der Mechanismus der RNA-Spaltung
durch Umesterung – eine vereinheitlichende
Analyse des aktuellen Diskussionsstandes

R. Murugavel, H. W. Roesky* ... 491–494

Titanosilicate: neue Entwicklungen in der
Synthese und bei der Anwendung als Oxi-
dationskatalysatoren

M. Egli* 494–497

Wie *in vitro* selektierte RNA-Aptamere
funktionieren – die räumlichen Strukturen
von Substrat-RNA-Aptamer-Komplexen

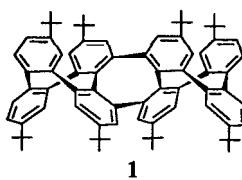
A. Müller, * E. Krickemeyer, H. Bögge,
M. Schmidtmann, F. Peters,
C. Menke, J. Meyer 500–502

Ungewöhnliche Polyoxomolybdate:
zu Ketten verknüpfte Riesenringe

T. F. Fässler, * A. Spiekermann,
M. E. Spahr, R. Nesper 502–504

Außergewöhnliche Schichtstruktur bei Ful-
leriden: Synthese, Struktur und magneti-
sche Eigenschaften eines kaliumhaltigen
Salzes mit C_{60}^{2-} -Ionen

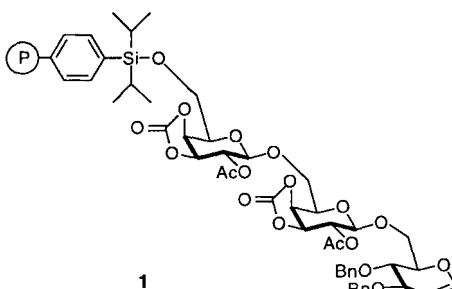
Durch **symmetrische Anellierung** von zwei funktionalisierten Tetra-*o*-phenylenen wurde doppelhelicales Octaphenylen **1** mit einer 360°-Windung der Doppelhelix hergestellt. Solche π -konjugierten Systeme mit intrinsischer Chiralität sind für die Entwicklung einer neuen Generation organischer Materialien von Interesse.



A. Rajca,* A. Safronov, S. Rajca,
R. Shoemaker 504–507

Doppelhelicales Octaphenylen

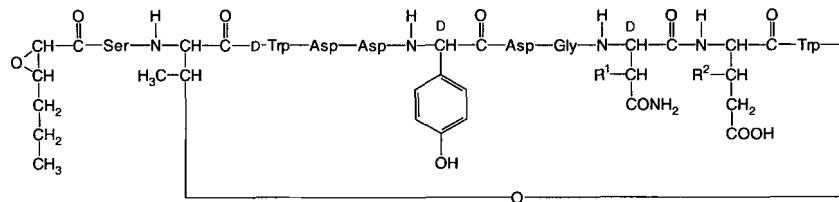
Gerade mal gut vier Stunden benötigte man für die Analyse des in einer mehrstufigen Festphasensynthese erhaltenen harzgebundenen Trisaccharids **1** durch Hochauflösungs-Magic-angle-spinning-NMR-Spektroskopie. Damit steht eine leistungsfähige Methode zur Verfügung, um die Zwischenprodukte einer Festphasensynthese sowie die Selektivitäten einzelner Kupplungsschritte zu bestimmen.



P. H. Seeberger, X. Beebe,
G. D. Sukenick, S. Pochapsky,
S. J. Danishefsky* 507–510

Verfolgung von Festphasen-Oligosaccharidsynthesen mit hochauflösender MAS-NMR-Spektroskopie: Selektivität der Festphasenkupplung von α -1,2-Didehydrozuckerdonoren zu β -Glycosiden

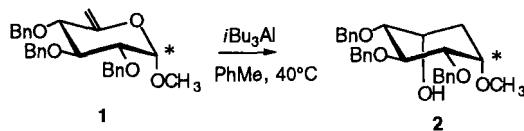
Ionenkanäle in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen bilden die Peptide aus der Gruppe der Calcium-abhängigen Antibiotika (CDA). O-Phosphoryliertes D-3-Hydroxyasparagin ist einer der ungewöhnlichen Bestandteile der mikroheterogenen CDA-Undecapeptidlactone aus *Streptomyces coelicolor* A3(2) (siehe unten). Durch Kombination modernster analytischer Methoden, wie Kopplung eines Gasphasensequenators an ein Massenspektrometer, konnten vier Strukturen mit einer Substanzmenge von nur wenigen Milligramm aufgeklärt werden.



C. Kempter, D. Kaiser, S. Haag,
G. Nicholson, V. Gnau, T. Walk,
K. H. Gierling, H. Decker,
H. Zähner, G. Jung,
J. W. Metzger* 510–513

Calcium-abhängige Peptidantibiotika mit ungewöhnlichen Bausteinen aus *Streptomyces coelicolor* A3(2)

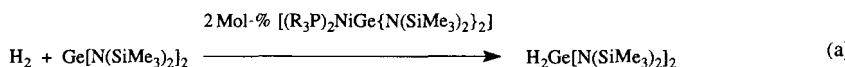
Unter **Erhaltung der Konfiguration am anomeren C-Atom** läuft eine neuartige Umlagerung bei Kohlenhydraten ab. So wird beim leicht zugänglichen Vinylacetal **1** unter Wirkung von Triisobutylaluminium ein Sauerstoff- durch ein Kohlenstoffatom im Ring ausgetauscht und damit ein neuer Syntheseweg zum hochfunktionalisierten Cyclohexan **2** eröffnet.



S. K. Das, J.-M. Mallet,
P. Sinaÿ* 513–516

Neuartiger Ringschluß von Hex-5-enpyranosiden zu carbocyclischen Verbindungen

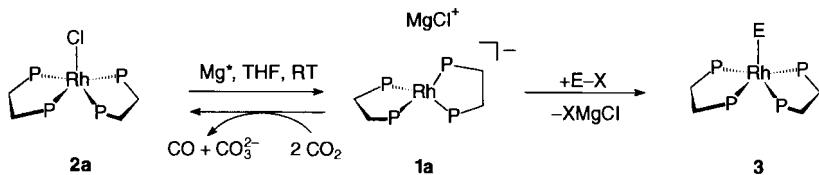
Ausnahmsweise nicht als Abgangsgruppe fungieren die Aminogruppen in Germylenen bei deren Umsetzung zu Germylennickelkomplexen. Und auch bei der durch diese Komplexe katalysierten Hydrierung der Germylene zu Bis(amino)germanen [Gl. (a); R = Et, Ph], die möglicherweise als H_2Ge -Synthesebausteine eingesetzt werden können, bleiben die Ge-N-Bindungen intakt.



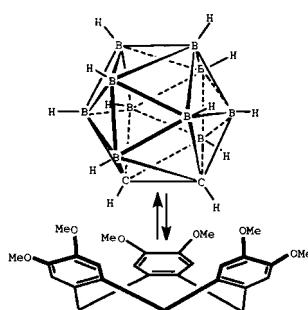
K. E. Litz, J. E. Bender IV, J. W. Kampf,
M. M. Banaszak Holl* 516–518

Germylenübergangsmetallkomplexe als Hydrierkatalysatoren: Synthese eines Bis(amino)germans

Anwendungspotential für stöchiometrische und auch katalytische Reaktionen haben die Rhodium-Phosphan-Komplexe $\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2\text{Rh}\}[\text{MgCl}]$ **1** ($n = 2$, **1a**; $n = 3$, **1b**), die aus den Chlorid-Komplexen **2** durch Reaktion mit aktivem Magnesium zugänglich sind. Die „Grignard-analogen“ Verbindungen **1** lassen sich durch Protolyse, Alkylierung und Silylierung zu den Verbindungen **3** ($\text{E} = \text{H}$, Me bzw. SiMe_3) umsetzen. Die gegenseitige Umwandlung der Komplexe **2a** und **1a** kann für einen katalytischen Zwei-Elektronen-Transfer von Magnesium auf CO_2 unter Bildung von CO und CO_3^{2-} genutzt werden.



Einen Einschlußkomplex mit Cyclotrifluorathylen (CTV) bildet $\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ in Lösung und im Feststoff. Dabei nähert sich das Carboran der Vertiefung des CTV-Moleküls so an, daß nichtklassische Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen der C-H-Gruppen des Carborans mit den Zentren der aromatischen Ringe optimiert werden (schematische Darstellung rechts). Die berechnete Wechselwirkungsenergie beträgt $2.72 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Konjugierte und nichtkonjugierte Diine können durch acyclische Diinmetathese mit dem Carbinkomplex $[(\text{tBuO})_3\text{W} \equiv \text{CtBu}]$ zu Poly(phenylen)ethinylenen bzw. Polyalkylenen umgesetzt werden. Durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur kann die Abspaltung niedermolekularer, flüchtiger Reaktionsprodukte und damit die Kettenlänge der Polymere gesteuert werden.

B. Bogdanović,* W. Leitner,* C. Six,
U. Wilczok, K. Wittmann 518–520

„Grignard-analoge“ Rhodium-Phosphan-Komplexe

R. J. Blanch,* M. Williams,
G. D. Fallon, M. G. Gardiner,
R. Kaddour, C. L. Raston* 520–522

Komplexierung von 1,2-Dicarbadodecaboran(12) unter Bildung eines supramolekularen Verbandes

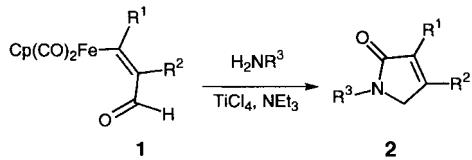
K. Weiss,* A. Michel, E.-M. Auth,
U. H. F. Bunz, T. Mangel,
K. Müllen 522–525

Acyclische Diinmetathese (ADIMET), ein effizienter Weg zu hochmolekularen Poly(phenylen)ethinylenen (PPEs) und nichtkonjugierten Polyalkylenen

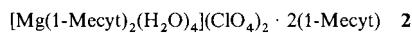
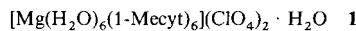
K. Rück-Braun* 526–528

α,β -Ungesättigte γ -Lactame über TiCl_4 -vermittelte Umsetzungen vinyloger Eisenformyl-Komplexe

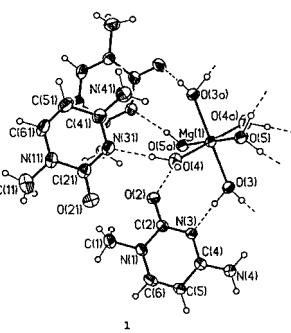
Dominoprozesse unter C-C-Bindungsknüpfung und Carbonylierung sind in (*Z*)-konfigurierten vinylogen Eisenformyl-Komplexen **1** in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls möglich. So können in TiCl_4 -vermittelten Umsetzungen aus **1** und donorsubstituierten primären Aminen in Gegenwart von Triethylamin in einem Reaktionsschritt die γ -Lactame **2** synthetisiert werden.



Ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken stabilisiert den supramolekularen Verband **1**, der aus $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Einheiten und sechs Methylcytosin(1-Mecyt)-Molekülen aufgebaut ist (Strukturbild rechts, drei 1-Mecyt-Moleküle weggelassen). Mit der Zeit geht **1** in den Komplex **2** über, in dem zwei Methylcytosin-Moleküle direkt über O(2)-Atome an Magnesium(II)-Ionen gebunden sind.

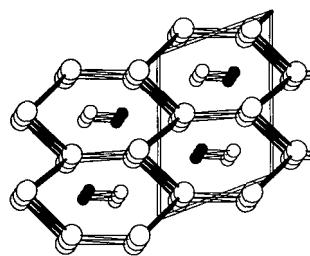


M. A. Geday, G. De Munno,*
M. Medaglia, J. Anastassopoulou,
T. Theophanides 528–530

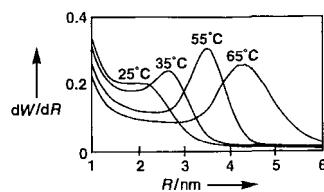


Supramolekulare Verbände aus Nucleinsäurebasen und Hexaaquaamagnesium(II)-Ionen

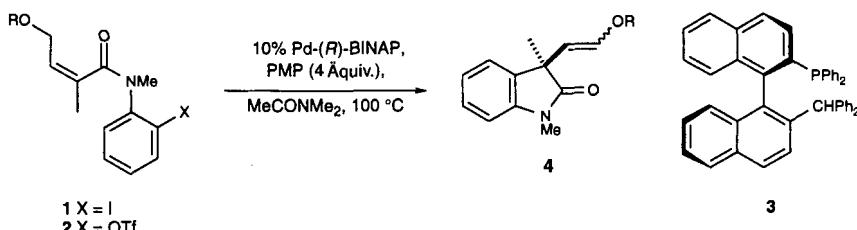
Syntheseplanung in der Festkörperchemie: Formaler Austausch jedes zweiten Ni-Atoms der Ni-Ni-Kette in HfNi gegen Phosphor sollte zu Hf₂NiP führen, und tatsächlich konnte diese Phase aus HfP, Hf und Ni hergestellt werden. Hf₂NiP kristallisiert in einer monoklinen Überstruktur des CrB-Typs (Strukturbild rechts, ● = Ni, ○ = P, ○ = Hf). Die sich daraus ergebenden Unterschiede zwischen den Phasen HfNi und Hf₂NiP werden diskutiert.



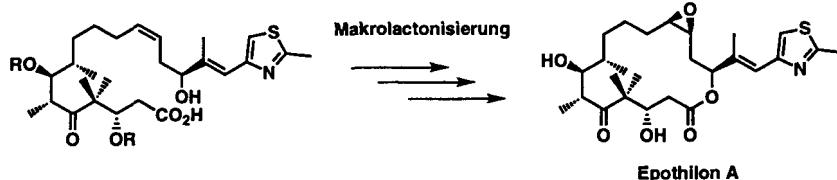
Nichtionische Polyethylenoxid-Detergentien sind vielseitige strukturdireigende Agentien bei Synthesen mesoporöser Molekularsiebe. Ihr größter Nutzen könnte darin bestehen, daß sie zu mesoporösen Strukturen führen, deren Porengröße von der Synthesetemperatur abhängt. Für mesoporöse Silicate mit wurmlochartigen Strukturmotiven kann der durchschnittliche Porendurchmesser R durch Variation der Synthesetemperatur in einem engen Bereich unterhalb des Trübpunktes des Detergents um bis zu 2.4 nm verändert werden; eine typische Größenverteilung ist rechts oben gezeigt.



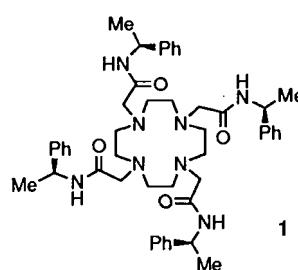
Beide Phosphoratome von BINAP sowie ein Iodid-Ion sind im enantioselektiven Schritt der asymmetrischen Heck-Cyclisierung des Iodids **1** an Palladium gebunden. Dies ist die Schlußfolgerung aus einer Untersuchung des Halogenid(X⁻)-Effektes auf Pd-(R)-BINAP-katalysierte Cyclisierungen des Triflates **2** und der Cyclisierung des Iodids **1** mit Pd-(R)-**3**, einem Modell eines monokoordinierten Pd-BINAP-Katalysators. Die Reaktion verläuft mit **1** und – in Gegenwart von X⁻ – mit **2** zu **4** mit > 90% ee. X = Cl, Br, I; PMP = 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin.



Die hochkonvergente und praktikable Totalsynthese des Cytostatikums Epothilon A nutzt als Schlüsselschritt eine Makrolactonisierung (siehe unten). Die dieser Total-synthese zugrundeliegende Strategie sollte einen Zugang zu vielen Epothilon-Analoga ermöglichen, die für ein biologisches Screening erwünscht sind.



Die enantiomerenreinen Europium- und Terbiumkomplexe des makrocyclischen Liganden **1** sind in Lösung konformationsstabil. Der kationische Terbiumkomplex zeigt eine intensive Emission von circular polarisiertem Licht, die seine Verwendung als Chiralitätssonde denkbar scheinen läßt.



H. Kleinke, H. F. Franzen* 530–533

Hf₂NiP: gezielte Modifizierung einer intermetallischen Phase durch (formale) Substitution von Nickel durch Phosphor

E. Prouzet, T. J. Pinnavaia* 533–536

Synthese mesoporöser Silicate mit wurmlochartigen Strukturmotiven unter Verwendung von nichtionischen Detergentien: Steuerung der Porengröße durch Variation der Synthesetemperatur

L. E. Overman,* D. J. Poon 536–538

Asymmetrische Heck-Reaktionen über neutrale Intermediate: Verstärkung der Enantioselektion durch Halogenid-Additive und Einblicke in den Mechanismus

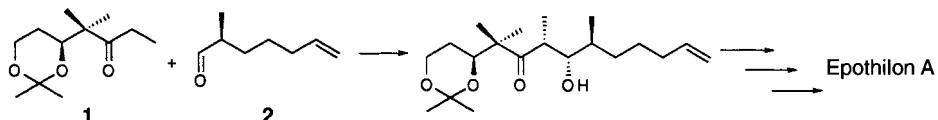
K. C. Nicolaou,* F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang 539–540

Totalsynthese von Epothilon A durch Makrolactonisierung

R. S. Dickins, J. A. K. Howard, C. W. Lehmann, J. Moloney, D. Parker,* R. D. Peacock 541–543

Konformationsstabilität und Lumineszenz chiraler Lanthanoid-Tetraamid-Komplexe mit N-substituiertem 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Liganden

Hochdiastereoselektiv verläuft die Aldolreaktion der beiden optisch aktiven Bau- steine **1** und **2** in der Synthese von Epothilon A. Weiterer Schlüsselschritt dieser Totalsynthese ist eine Ringschlußmetathese. Durch die hohe Konvergenz der Strategie werden viele Alternativen zur Herstellung von – möglicherweise ebenfalls bio- logisch wirksamen – Analoga eröffnet.



D. Schinzer,* A. Limberg, A. Bauer,
O. M. Böhm, M. Cordes 543–544

Totalsynthese von (–)-Epothilon A

* Korrespondenzautor

BÜCHER

The Natural Selection of the Chemical Elements · R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva	<i>H. Strasdeit</i> 545
Qu'est-ce que l'alchemy? · P. Laszlo	<i>C. Meinel</i> 545
Metal Complexes in Aqueous Solution · A. E. Martell, R. D. Hancock	<i>K. Hegetschweiler</i> 546
Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie · M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh	<i>J. Belzner</i> 547
Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance · D. M. Grant, R. K. Harris	<i>L. Ernst</i> 547
Multidimensional Solid-State NMR and Polymers · K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess	<i>U. Haeberlen</i> 548
Unimolecular Reactions · K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson	<i>J. Troe</i> 549
Nonlinear Computer Modeling of Chemical and Biochemical Data · J. F. Rusling, T. F. Kumosinski	<i>J. Heinze</i> 550
The Responsible Conduct of Research · D. Beach	<i>R. Hoffmann</i> 550

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

SERVICE

• Neue Produkte	A29
• Stellenanzeigen	A31
• Veranstaltungen	442, 498
• Stichwortregister	552
• Autorenregister und Konkordanz	553
• Vorschau	554

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