

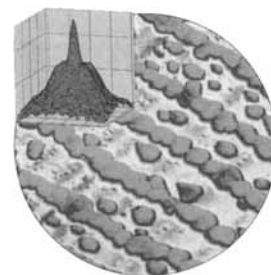
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1997**  
**109/5**  
Seite 433–554

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt links 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 Ultrahochvakuum-apparatur 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 Antiphasendomänen des Oxidfilms identifiziert werden. Die anisotrope, diffuse Schulter um den Beugungsreflex ist das Resultat einer aus dem Netzwerk der Domänengrenzen 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

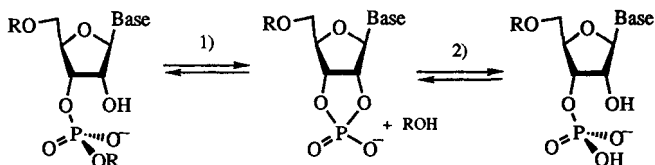
**Kräftig entwickelt** haben sich in den letzten drei Jahrzehnten Oberflächenchemie und -physik. Dies ist vor allem im Hinblick auf das Verständnis elementarer Schritte von heterogenkatalytischen Prozessen von Bedeutung. Nachdem am Anfang die Beschäftigung mit Metalloberflächen stand, sind die Techniken 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

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

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



## - Inhalt

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

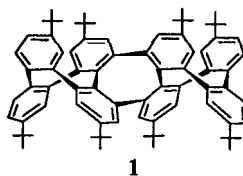
A. Müller, \* E. Krickemeyer, H. Bögge,  
M. Schmidtman, F. Peters,  
C. Menke, J. Meyer ..... 500–502

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  $C_{60}^-$ -Ionen

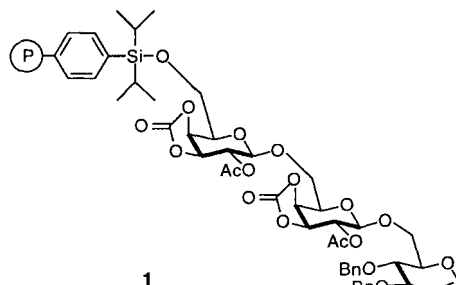
**Durch symmetrische Anellierung** von zwei funktionalisierten Tetra-*o*-phenylenen wurde doppelhelicales Octaphenylen **1** mit einer 360°-Windung der Doppelhelix hergestellt. Solche  $\pi$ -konjugierten Systeme mit intrinsischer Chiralität sind für die Entwicklung einer neuen Generation organischer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



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

Doppelhelicales Octaphenylen

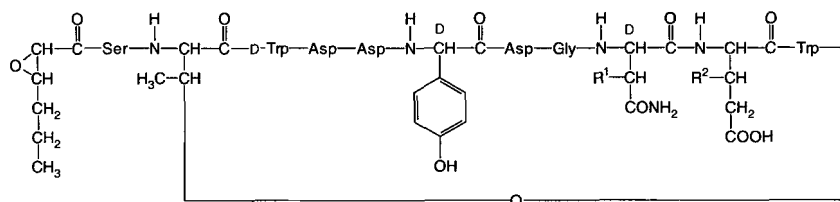
**Gerade mal gut vier Stunden** benötigte man für die Analyse des in einer mehrstufigen Festphasensynthese erhaltenen harzgebundenen Trisaccharids **1** durch Hochauflösungs-Magic-angle-spinning-NMR-Spektroskopie. Damit steht eine leistungsfähige Methode zur Verfügung, um die Zwischenprodukte einer Festphasensynthese 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  $\alpha$ -1,2-Didehydrozuckerdonoren zu  $\beta$ -Glycosiden

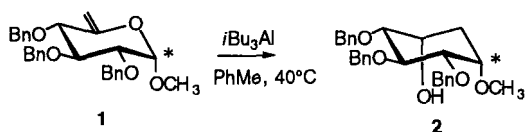
**Ionenkanäle in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen** bilden die Peptide aus der Gruppe der Calcium-abhängigen Antibiotika (CDA). O-Phosphoryliertes D-3-Hydroxyasparagin ist einer der ungewöhnlichen Bestandteile der mikroheterogenen CDA-Undecapeptidactone aus *Streptomyces coelicolor* A3(2) (siehe unten). Durch Kombination modernster analytischer Methoden, wie Kopplung eines Gasphasensequenzators 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. Zähler, G. Jung,  
J. W. Metzger\* ..... 510–513

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

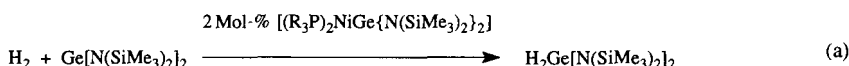
**Unter Erhaltung der Konfiguration am anomeren C-Atom** läuft eine neuartige Umlagerung bei Kohlenhydraten ab. So wird beim leicht zugänglichen Vinylacetal **1** unter Wirkung von Triisobutylaluminium ein Sauerstoff- durch ein Kohlenstoffatom im Ring ausgetauscht und damit ein neuer Syntheseweg zum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



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

Neuartiger Ringschluß von Hex-5-enpyranosiden zu carbocyclischen Verbindungen

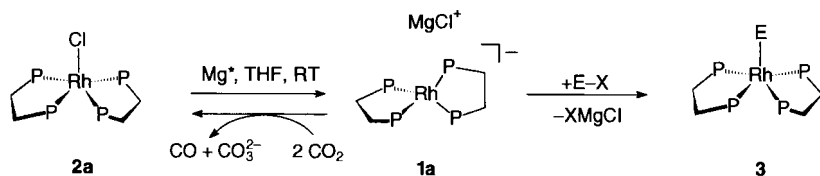
**Ausnahmsweise nicht als Abgangsgruppe** fungieren die Aminogruppen in Germylenen bei deren Umsetzung zu Germylen-nickelkomplexen. Und auch bei der durch diese Komplexe katalysierten Hydrierung der Germylene zu Bis(amino)germanen [Gl. (a); R = Et, Ph], die möglicherweise als  $\text{H}_2\text{Ge}$ -Synthesebausteine eingesetzt werden können, bleiben die Ge-N-Bindungen intakt.



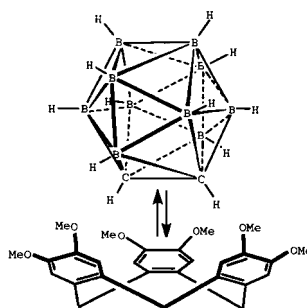
K. E. Litz, J. E. Bender IV, J. W. Kampf,  
M. M. Banaszak Holl\* ..... 516–518

Germolenübergangsmetallkomplexe 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.  $\text{SiMe}_3$ ) umsetzen. Die gegenseitige Umwandlung der Komplexe **2a** und **1a** kann für einen katalytischen Zwei-Elektronen-Transfer von Magnesium auf  $\text{CO}_2$  unter Bildung von CO und  $\text{CO}_3^{2-}$  genutzt werden.



**Einen Einschlußkomplex mit Cyclotrivertatrylen (CTV)** bildet  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  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 Diene** können durch acyclische Diinmetathese mit dem Carbinkomplex  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CtBu}]$  zu Poly(phenylen)ethynylenen bzw. Polyalkinylen 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

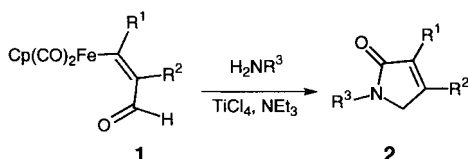
R. J. Blanch,\* M. Williams,  
G. D. Fallon, M. G. Gardiner,  
R. Kaddour, C. L. Raston\* ..... 520–522

Komplexierung von 1,2-Dicarbadoecaboran(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)ethynylenen (PPEs) und nichtkonjugierten Polyalkinylen

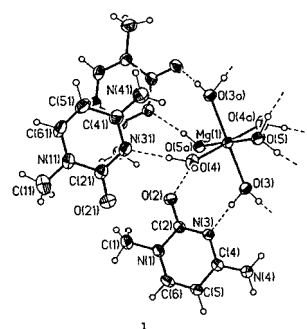
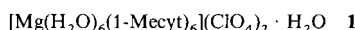
**Dominoprozesse unter C-C-Bindungsknüpfung und Carbonylierung** sind in (Z)-konfigurierten vinylogenen Eisenformyl-Komplexen **1** in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls möglich. So können in  $\text{TiCl}_4$ -vermittelten Umsetzungen aus **1** und donorsubstituierten primären Aminen in Gegenwart von Triethylamin in einem Reaktionsschritt die  $\gamma$ -Lactame **2** synthetisiert werden.



K. Rück-Braun\* ..... 526–528

$\alpha,\beta$ -Ungesättigte  $\gamma$ -Lactame über  $\text{TiCl}_4$ -vermittelte Umsetzungen vinyloger Eisenformyl-Komplexe

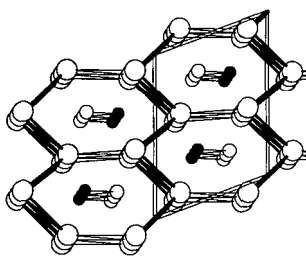
**Ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken** stabilisiert den supramolekularen Verband **1**, der aus  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Einheiten und sechs Methylcytosin(1-Mecyt)-Molekülen aufgebaut ist (Strukturbild rechts, drei 1-Mecyt-Moleküle weggelassen). Mit der Zeit geht **1** in den Komplex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

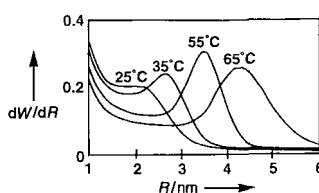
**Syntheseplanung in der Festkörperchemie:** Formaler Austausch jedes zweiten Ni-Atoms der Ni-Ni-Kette in HfNi gegen Phosphor sollte zu Hf<sub>2</sub>NiP führen, und tatsächlich konnte diese Phase aus HfP, Hf und Ni hergestellt werden. Hf<sub>2</sub>NiP kristallisiert in einer monoklinen Überstruktur des CrB-Typs (Strukturmodell rechts, ● = Ni, ○ = P, ○ = Hf). Die sich daraus ergebenden Unterschiede zwischen den Phasen HfNi und Hf<sub>2</sub>NiP werden diskutiert.



H. Kleinke, H. F. Franzen\* ..... 530–533

Hf<sub>2</sub>NiP: gezielte Modifizierung einer intermetallischen Phase durch (formale) Substitution von Nickel durch Phosphor

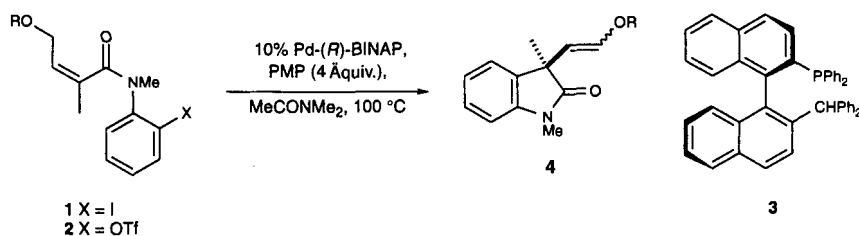
**Nichtionische Polyethylenoxid-Detergentien** sind vielseitige strukturdirigierende Agentien bei Synthesen mesoporöser Molekularsiebe. Ihr größter Nutzen könnte darin bestehen, daß sie zu mesoporösen Strukturen führen, deren Porengröße von der Synthesetemperatur abhängt. Für mesoporöse Silicate mit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



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

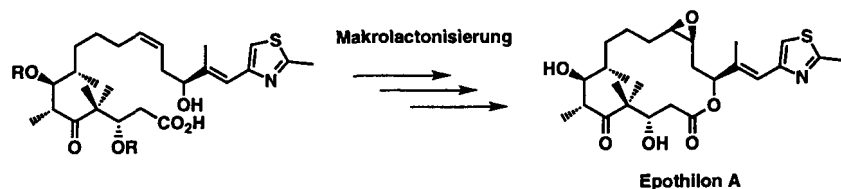
**Beide Phosphoratome von BINAP sowie ein Iodid-Ion** sind im enantioselektiven Schritt der asymmetrischen Heck-Cyclisierung des Iodids **1** an Palladium gebunden. Dies ist die Schlußfolgerung aus einer Untersuchung des Halogenid(X<sup>−</sup>)-Effektes auf Pd-(*R*)-BINAP-katalysierte Cyclisierungen des Triflats **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<sup>−</sup> – mit **2** zu **4** mit > 90% ee. X = Cl, Br, I; PMP = 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin.



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

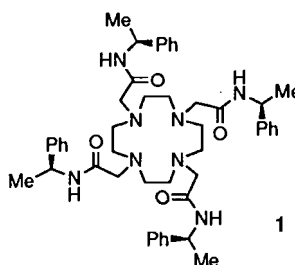
**Die hochkonvergente und praktikable Totalsynthese** des Cytostatikums Epothilon A nutzt als Schlüsselschritt eine Makrolactonisierung (siehe unten). Die dieser Totalsynthese zugrundeliegende Strategie sollte einen Zugang zu vielen Epothilon-Analoga ermöglichen, die für ein biologisches Screening erwünscht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



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

Totalsynthese von Epothilon A durch Makrolactonisierung

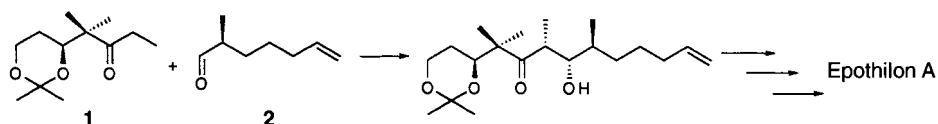
**Die enantiomerenreinen Europium- und Terbiumkomplexe** des makrocyclischen Liganden **1** sind in Lösung konformationsstabil. Der kationische Terbiumkomplex zeigt eine intensive Emission von circular polarisiertem Licht, die seine Verwendung als Chiralitätssonde denkbar scheinen läßt.



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 Bausteine **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 biologisch wirksamen – Analoga eröffnet.



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

Totalsynthese von (–)-Epothilon A

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

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

● <b>Neue Produkte</b>	<b>A29</b>
● <b>Stellenanzeigen</b>	<b>A31</b>
● <b>Veranstaltungen</b>	<b>442, 498</b>
● <b>Stichwortregister</b>	<b>552</b>
● <b>Autorenregister und Konkordanz</b>	<b>553</b>
● <b>Vorschau</b>	<b>554</b>

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