

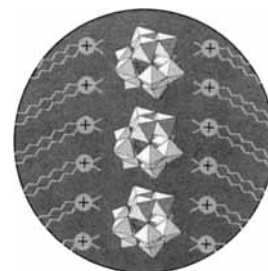
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/10
Seite 1063–1178

TITELBILD

Das Titelbild zeigt exemplarisch den Aufbau von Filmen aus Polyoxometallaten vom Keggin-Typ und einem kationischen Tensid. Diese neuartigen supramolekularen Verbände sind mit der Langmuir-Blodgett-Technik erhältlich, und sie eröffnen eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, wenn man bedenkt, welche photochemischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften Polyoxometallate haben. Mehr über diese Filme aus organischen und anorganischen Komponenten berichten E. Coronado, C. Mingotaud et al. auf Seite 1143 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

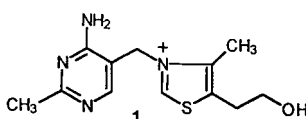
Weniger apodiktisch werden die homogene und die heterogene Katalyse in Zukunft sein – soviel ist sicher, wenn man die Entwicklungen der letzten Jahre Revue passieren läßt: Maßgeschneiderte homogene sowie oberflächengebundene Katalysatoren, Mehrkomponentenkatalyse und elektroenzymatische Verfahren sind nur einige der Fortschritte, durch die der große Graben zwischen den „zwei Kulturen“ der Katalyse überbrückt werden wird. Sowohl in der Forschung als auch in der Industrie ist eine Annäherung festzustellen. Katalyse ist ein Zentralbereich der chemischen Forschung.

W. A. Herrmann,*

B. Cornils* 1074–1095

Metallorganische Homogenkatalyse –
Quo vadis?

Mehr als ein halbes Jahrhundert ist vergangen, seit Vitamin B₁ (Thiamin) **1** erstmals isoliert, die Struktur aufgeklärt und die biochemische Funktion ermittelt wurde, dennoch ist seine Biosynthese bis heute nur bruchstückhaft bekannt. Der aktuelle Wissensstand über die Thiamin-Biosynthese, der auf Tracerstudien und Untersuchungen zur Genetik beruht, wird hier zusammengefaßt.



I. D. Spenser,* R. L. White ... 1096–1111

Die Biosynthese von Vitamin B₁
(Thiamin): ein Beispiel für biochemische
Vielfalt

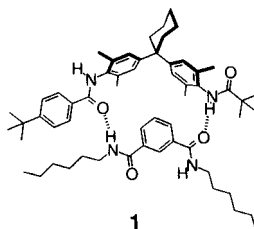
Auch als orthogonale oder als natürliche chemische Ligation wird die im Titel genannte Methode zur Proteinsynthese bezeichnet. Sie hilft insbesondere dort weiter, wo gentechnisch-molekularbiologische Verfahren versagen: z. B. bei der Herstellung von Analoga natürlicher Proteine aus nichtnatürlichen Bausteinen. Da diese innovative Methode ohne die Aktivierung der Carboxygruppen und ohne den Schutz von Funktionalitäten in den Seitenketten auskommt, ist sie sehr leicht zu handhaben, weshalb sie sicher ihren Platz im Methodenarsenal des Peptidchemikers finden wird.

M. A. Walker* 1113–1115

Proteinsynthese durch chemische Verknüpfung ungeschützter Peptide in wässriger Lösung

KORRESPONDENZ

Wie lassen sich sinnvolle Werte für die Energien von schwachen Wechselwirkungen ermitteln? Daß dies keine triviale Frage ist, belegt die hier abgedruckte Korrespondenz, bei der es um die richtige Modell- und Methodenwahl für die Analyse von π - π -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen mit Hilfe von Komplexen wie **1** geht.

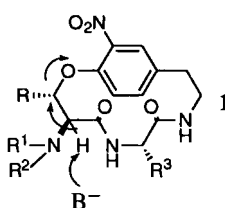


H.-J. Schneider* 1116–1117

C. A. Hunter* 1117

Strategien zur Quantifizierung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen aus Gleichgewichtsuntersuchungen mit supramolekularen Komplexen – Kommentar und Antwort

14gliedrige Cyclopeptide sind gespannt (J. Zhu) oder nur starr (U. Schmidt) und deshalb schwierig herzustellen. Nach Meinung von U. Schmidt ist der Neuigkeitsgrad der Arbeit von Zhu et al. geringer, als von diesen behauptet, während Zhu als ein herausragendes Merkmal seiner Synthese sieht, daß es gelang, die Ringöffnung von **1** durch Angriff einer Base zu vermeiden.



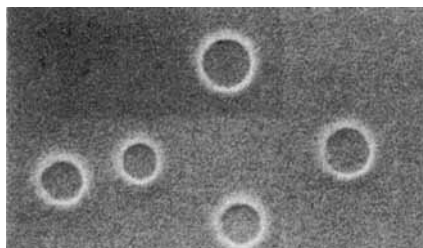
U. Schmidt* 1118

J. Zhu* 1118

A Novel Strategy towards the Total Synthesis of Cyclopeptide Alkaloids – Kommentar und Antwort

ZUSCHRIFTEN

Tausende einzelner Metall-Nanokristalle mit einem Durchmesser von 2.5 nm bilden die in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme rechts gezeigten fünf Partikelringe, von denen jeder einen Durchmesser von etwa 1 μ m hat. Hier wird eine experimentelle und theoretische Erklärung für die Bildung derartiger Ringe vorgestellt.



P. C. Ohara, J. R. Heath,*

W. M. Gelbart* 1120–1122

Bildung von Submikrometer-großen Partikelringen beim Verdunsten Nanopartikelhaltiger Lösungen

Wie lassen sich Muster aus Nanopartikeln erzeugen? Hier wird ein allgemeines Verfahren dafür vorgestellt, bei dem biochemische und lithographische Techniken kombiniert werden, um eine lichtgesteuerte geordnete Ablagerung von Nanopartikeln auf einem Träger zu erreichen. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme rechts zeigt ein Muster aus Goldnanopartikeln (helle Bereiche) auf einem Siliciumträger.

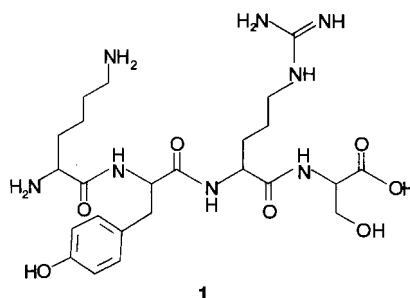


T. Vossmeier, E. DeIonno,

J. R. Heath* 1123–1125

Lichtgesteuerte geordnete Abscheidung von Nanopartikeln

Ein durch chemische Methoden nicht realisierbarer Peptidaufbau vom N- zum C-Terminus wurde am Beispiel des Modellpeptides **1** unter Nutzung des reversen katalytischen Synthesepotentials von Proteasen erreicht. Die Stereo- und Regiospezifität der eingesetzten Enzyme garantieren Integrität der stereogenen Zentren und ermöglichen den Verzicht auf den Schutz aller Seitenkettenfunktionen sowie ökologisch vorteilhafte Synthesebedingungen.

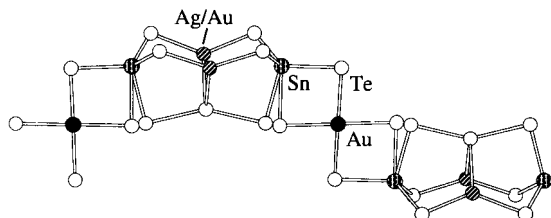


F. Bordusa, D. Ullmann,

H.-D. Jakubke* 1125–1127

Proteasenkatalysierter Peptidaufbau vom N- zum C-Terminus: eine vorteilhafte Strategie

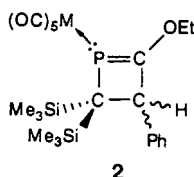
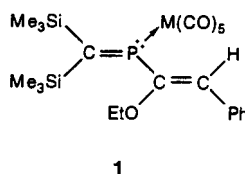
Ausschließlich Metallatome bilden das erste quaternäre Zintl-Anion $[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]^{4-}$ ($x = 0.32$) (Strukturbild unten) in der Titelverbindung. Berechnungen der elektronischen Struktur dieser neuen Verbindung sowie ihr diamagnetisches und halbleitendes Verhalten zeigen, daß das Anion bei Raumtemperatur eine Peierls-Verzerrung aufweist.



S. S. Dhingra, D.-K. Seo, G. R. Kowach,
R. K. Kremer, J. L. Shreeve-Keyer,
R. C. Haushalter,*
M.-H. Whangbo* 1127–1130

Eindimensionale halbleitende Ketten aus
quaternären Zintl-Anionen in
(Et_4N) $_4[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]$

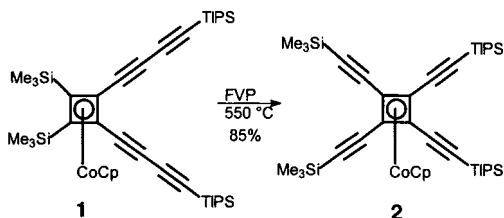
Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Umsetzung von in situ erzeugten Carbenkomplex-Anionen mit einem *P*-Chlor(methylen)phosphan: In einer stereoselektiven P-C-Kupplungsreaktion bilden sich die η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexe **1 a, b**. Die thermische Valenzisomerisierung dieser Verbindungen liefert die neuartigen η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexe **2 a, b**. **a**: M = Cr; **b**: M = W.



R. Streubel,* M. Hobbold, J. Jeske,
P. G. Jones 1131–1133

Stereoselektive Synthese und Valenzisomerisierung von η^1 -2-Phosphabutadien zu η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexen

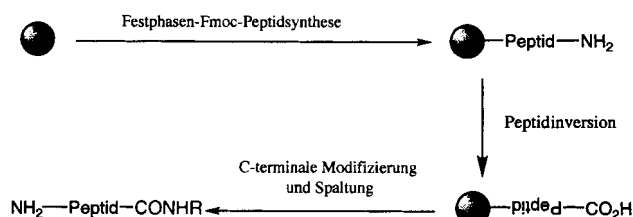
Unter den Bedingungen der Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP) reagiert das Bisdiin **1** zum komplexierten, tetraethinylierten Cyclobutadien **2**, das in hohen Ausbeuten und als einziges Produkt isoliert wird. **2** kann entschützt werden, und sowohl die teilentschützten als auch die vollentschützten komplexierten, tetraethinylierten Cyclobutadiene sind unter gewöhnlichen Bedingungen stabil. TIPS = Triisopropylsilyl.



M. Altmann, G. Roidl, V. Enkelmann,
U. H. F. Bunz* 1133–1135

Eine rekonstitutive Bergman-Umlagerung:
Synthese eines CpCo-komplexierten, tetraethinylierten Cyclobutadiens

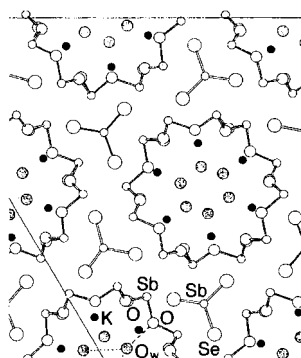
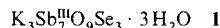
Konventionelle Festphasen-Peptidsynthese und ein neuartiger Inversionsschritt machen C-terminal modifizierte Peptide leicht zugänglich (Prinzip siehe unten). Diese Verbindungen haben wichtige biologische Aufgaben und finden in der Forschung eine breite Anwendung.



M. Davies, M. Bradley* 1135–1138

C-terminal modifizierte Peptide und Peptidbibliotheken – ein neuer Zugang zu Peptiden vom „anderen Ende“ her

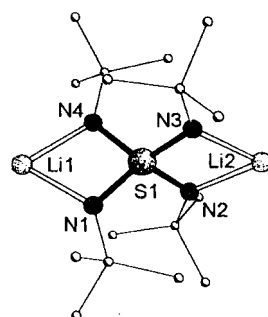
Nach dem Vorbild der Natur entstand die dem natürlichen Mineral Cetineit verwandte Phase 1, die mit ihrer nanoporösen, templatfreien Wirtstruktur ein ideales Studienobjekt für zahlreiche Untersuchungen ist. So lassen sich an diesem nanostrukturierten Halbleitermaterial elektronische Anregungs- und Transportprozesse untersuchen. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist rechts gezeigt.



U. Simon,* F. Schüth, S. Schunk,
X. Wang, F. Liebau 1138–1140

$\text{K}_3\text{Sb}_7^{\text{III}}\text{O}_9\text{Se}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: das erste kristalline, nanoporöse Material mit photohalbleitender Wirtstruktur

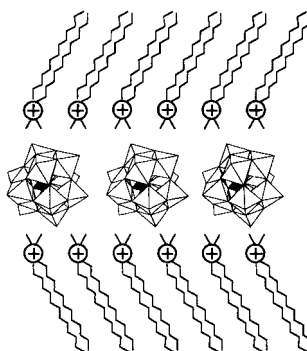
Das Stickstoffanalogon zum Sulfat-Ion, Tetraimidosulfat $\text{S}(\text{NR})_4^{2-}$, ist leicht aus $\text{S}(\text{NR})_3$ und $\text{LiN}(\text{H})\text{R}$ zugänglich. $\text{S}(\text{NR})_3$ kann aus $\text{S}(\text{NR})_2$ und $\text{LiN}(\text{H})\text{R}$ über die Oxidation von entstehendem $[\text{Li}_2(\text{NR})_2\text{S}]_2$ mit Brom oder Iod erhalten werden. In einer Additionsreaktion ergeben Organolithiumverbindungen und $\text{S}(\text{NR})_3$ das verwandte Triimidosulfonat $\text{RS}(\text{NR})_3^-$. Beide Anionen bilden mit Lithium molekulare, lösliche Kontaktionenpaare (Strukturbild rechts für $\text{S}(\text{NR})_4^{2-}$, thf-Liganden an Li1 und Li2 weggelassen), was sie zu vielversprechenden Liganden in der Koordinationschemie macht.



R. Fleischer, A. Rothenberger,
D. Stalke* 1140–1142

$\text{S}(\text{NtBu})_4^{2-}$, ein zum SO_4^{2-} -Ion isoelektronisches Dianion, und das verwandte $\text{MeS}(\text{NtBu})_3^-$ -Ion

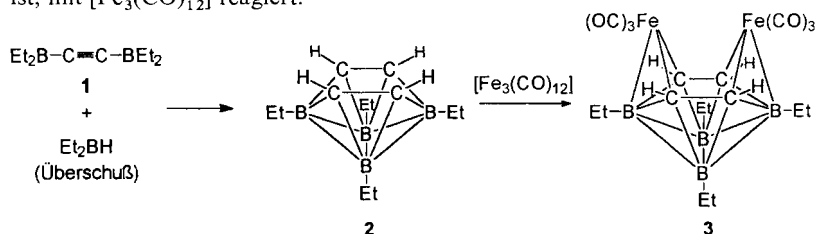
Eine neue Methode zur Herstellung von anorganisch-organischen Kompositen mit vielversprechenden Eigenschaften ist der Einbau von Polyoxometallaten in gut geordnete organische Filme mit der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik. Der Aufbau eines solchen LB-Films ist rechts schematisch dargestellt.



M. Clemente-León, C. Mingotaud,*
B. Agricole, C. J. Gómez-García,
E. Coronado,* P. Delhaès 1143–1145

Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik auf Polyoxometallate: auf dem Weg zu neuartigen magnetischen Filmen

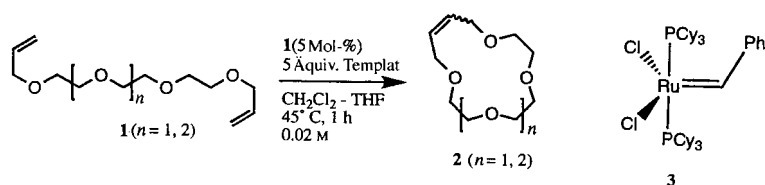
Das erste Polyboran mit sechs Heteroatomen, 3, wird gebildet, wenn das neue Tetracarba-*nido*-octaboran(8) 2, das leicht aus der Reaktion von 1 mit Et_2BH zugänglich ist, mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ reagiert.



B. Wrackmeyer,* H.-J. Schanz,
W. Milius 1145–1147

Ein neuer Weg zu Tetracarba-*nido*-octaboranen(8); Struktur eines 6,9-Diferra-5,7,8,10-tetracarba-*nido*-decaboran(10)-Derivats

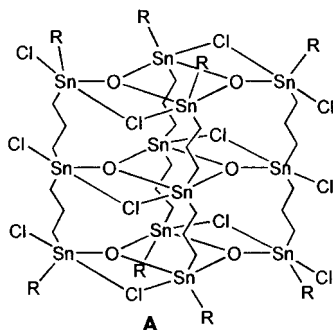
Eine leistungsstarke Kombination: Templatsteuerung und Olefinmetathese. Die Polyetherdiene 1 lassen sich in Gegenwart von LiClO_4 mit dem Ru-Katalysator 3 (Cy = Cyclohexyl) effizient zu den Kronenethern 2 umsetzen. Durch Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) können die cyclischen Olefine 2 dann zu Polymeren weiterreagieren, die sich wiederum zu 2 depolymerisieren lassen.



M. J. Marsella, H. D. Maynard,
R. H. Grubbs* 1147–1150

Templatgesteuerte Ringschlußmetathesen: Synthese und Polymerisation ungesättigter Kronenether

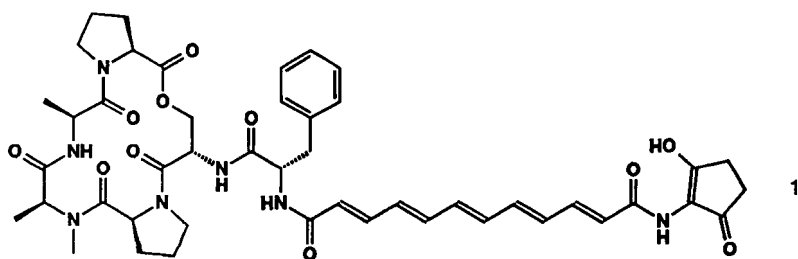
Säulenförmige Organostannoxane mit der ersten Dreifach-Leiterstruktur des Typs A werden nahezu quantitativ bei der Umsetzung der Trizinnverbindung $[\text{RCl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnCl}_2$ mit $(t\text{Bu}_2\text{SnO})_3$ erhalten. Die Reaktion der Tetrazinnverbindung $[\text{RCl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnCl}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]_2$ mit $(t\text{Bu}_2\text{SnO})_3$ liefert dagegen ein Organostannoxan mit gefalteter Doppel-Leiterstruktur. $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$.



M. Mehring, M. Schürmann,
H. Reuter, D. Dakternieks,
K. Jurkschat* 1150–1152

Trimethylenverbrückte Tri- und Tetrazinnverbindungen – Bausteine für ungewöhnliche Doppel- und Dreifach-Leiterstrukturen

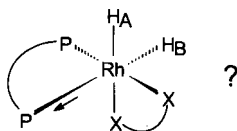
Ein Cyclopeptolid, ein Polyen und ein Aminoreduktion, Spezies vollkommen unterschiedlicher Biogenese, sind die Komponenten des – insbesondere gegen *Staphylococcus aureus* – antibiotisch wirksamen Naturstoffs Enopeptin B 1. Die erste Totalsynthese dieser Verbindung einer neuartigen Substanzklasse gelang nun durch geschickte Anwendung des Methodenarsenals der modernen Peptidchemie, wobei die drei Bausteine auf zwei Wegen miteinander kombiniert wurden.



U. Schmidt,* K. Neumann, A. Schumacher,
S. Weinbrenner 1152–1154

Synthese von Enopeptin B aus *Streptomyces* sp. RK-1051

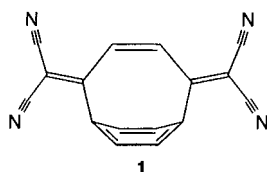
Mit der PHIP-NMR-Methode (PHIP = Parahydrogen Induced Polarization) konnten Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Rh}(\text{P}-\text{P})(\text{X}-\text{X})(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (siehe rechts, $\text{X}-\text{X}$: Itaconsäuredimethylester als Substrat) in situ unter Hydrierbedingungen nachgewiesen werden, wobei chirale Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysatoren eingesetzt wurden. Bemerkenswert ist das Fehlen der typischen $(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$ -Kopplung ($^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$); somit ist die zu H_B trans-ständige Rh-P-Bindung verlängert, und es liegt keine ideal oktaedrische Geometrie vor.



A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke,*
J. Bargon* 1155–1156

Nachweis chiraler Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe während der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysatoren

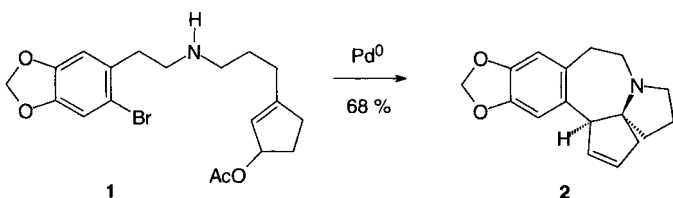
Nichtplanarität und ein erheblicher aromatischer Ringstrom kennzeichnen den Benzolring im [4]Paracyclophan 1. Durch die Substituenten wird das an sich spannungsreiche Gerüst dieser Verbindung kinetisch stabilisiert, so daß erstmals das ^1H -NMR-Spektrum eines [4]Paracyclophans gemessen und damit die diamagnetischen Eigenschaften bestimmt werden konnten.



M. Okuyama, T. Tsuji* 1157–1158

Ein kinetisch stabilisiertes [4]Paracyclophan: das 1,4-Bis(dicyanmethylen)-2-en-Derivat – ^1H -NMR-Spektrum und Aromatizität

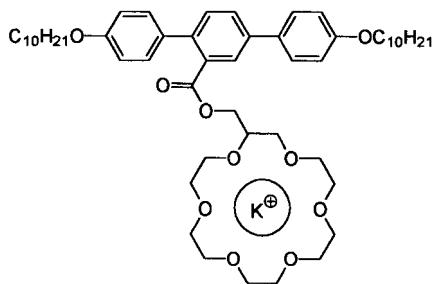
Cytotoxisch und somit für die Krebstherapie interessant sind die Derivate des Cephalotaxins, der Stammverbindung der aus südostasiatischen Eiben isolierten Harringtonine. Durch intramolekulare Pd-katalysierte allylische Aminierung zum Spirocyclo (85% Ausbeute) und anschließende Heck-Reaktion zum Siebenring (80% Ausbeute) gelang es nun, die Cephalotaxin-Vorstufe 2 in zwei Stufen hocheffizient und selektiv aus dem leicht zugänglichen Amin 1 herzustellen.



L. F. Tietze,* H. Schirok 1159–1160

Hocheffiziente Synthese von Cephalotaxin durch zweifache palladiumkatalysierte Cyclisierung

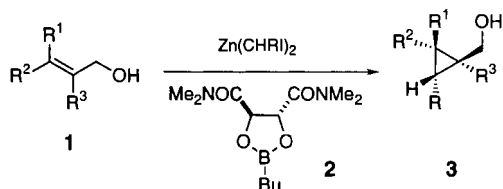
Calamitische 4,4''-Didecyloxy-*p*-terphenylderivate mit einer lateral angeknüpften [18]Krone-6-Einheit können in Gegenwart wäßriger Kaliumsalzlösungen columnare flüssigkristalline Phasen bilden, deren Baueinheit rechts gezeigt ist.



J. A. Schröter, C. Tschierske,*
M. Wittenberg,
J. H. Wendorff 1160–1163

Flüssigkristalline Kronenether: Bildung columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung

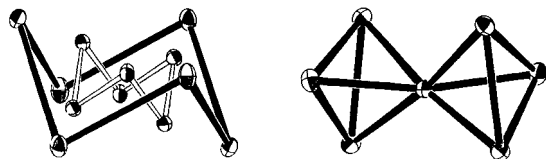
Substituierte, funktionalisierte Iodalkylzinkreagentien in Kombination mit dem chiralen Dioxoborolan **2** liefern ausgezeichnete Diastereo- und Enantioselektivitäten in Cyclopropanierungen, wenn substituierte Allylalkohole **1** als Edukte und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel eingesetzt werden ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{OBn}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}, n\text{Pr}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$). Diese effektive Synthese chiraler, nichtracemischer 1,2,3-trisubstituierter Cyclopropane **3** könnte in der Naturstoffsynthese eingesetzt werden.



A. B. Charette,* J. Lemay 1163–1165

Diastereo- und enantioselektive Synthese von 1,2,3-substituierten Cyclopropanen mit Zinkcarbenoiden

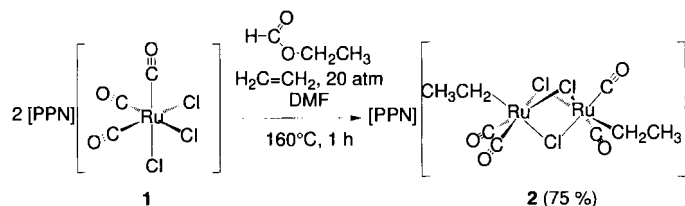
Eine Sessel-im-Sessel-Anordnung der zwölf Kupferionen (unten links) kennzeichnet den einen der hier vorgestellten Kupferkomplexe, zwei über ein Cu^{II} -Zentrum verbundene Tetraeder (unten rechts) den zweiten. Beide wurden aus MeCN-Lösungen isoliert, die $[\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $(\text{py})_2\text{CO}$ enthielten. Durch Suszeptibilitätsmessungen konnte gezeigt werden, daß der siebenkernige Komplex einen Grundzustand mit $S = 1/2$ hat.



V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou,
S. Paschalidou, E. G. Bakalbassis,*
S. P. Perlepes,* A. Terzis* 1165–1167

Das $[\text{Cu}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]/(\text{py})_2\text{CO}$ -System als Quelle für einen ungewöhnlichen siebenkernigen Komplex und einen neuartigen zwölkernigen „Schwungrad“-Cluster

Durch eine ungewöhnliche O-C-Bindungsspaltung entsteht – streng stereospezifisch und in bemerkenswert guter Ausbeute – der stabile Ethylkomplex **2** bei der durch **1** vermittelten Addition von Ethylformiat an Ethen, wenn die Reaktion durch Einfrieren abgebrochen wird. Sowohl Ethen als auch das Alkylformiat fungieren als Quellen für die abgefangenen Alkylgruppen, die für C-C-Verknüpfungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur genutzt werden können. $\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$.



S. Fabre, P. Kalck,*
G. Lavigne* 1167–1169

Bildung von Alkyl(dicarbonyl)(chloro)-ruthenium-Dimeren bei der Ru-katalysierten Addition von Alkylformiaten an Ethen

* Korrespondenzautor

Lehrbuch der Grenzflächenchemie · M. J. Schwuger	<i>M. Antonietti</i> 1171
Vesicles · M. Rosoff	<i>H. Rehage</i> 1171
Laser Techniques in Chemistry · A. B. Myers, T. R. Rizzo	<i>H. Baumgärtel</i> 1172
Industrial Organic Chemicals · H. A. Wittcoff, B. G. Reuben	<i>H. Eierdanz</i> 1173
The Chemistry of Free Radical Polymerization · G. Moad, D. H. Solomon	<i>O. Nuyken</i> 1173
Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications · E. P. Moore, Jr.	<i>W. Spaleck</i> 1175

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

SERVICE

● Neue Produkte	A 73
● Wer? Was? Wo?	A 77
● Stichwortregister	1176
● Autorenregister und Konkordanz	1177
● Vorschau	1178

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