

# ANGEWANDTE CHEMIE

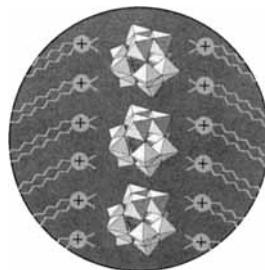
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

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 1143ff.

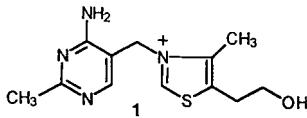


## AUFSÄTZE

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.

Mehr als ein halbes Jahrhundert ist vergangen, seit Vitamin B<sub>1</sub> (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.



W. A. Herrmann,\*  
B. Cornils\* ..... 1074–1095

Metallorganische Homogenkatalyse –  
Quo vadis?

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

Die Biosynthese von Vitamin B<sub>1</sub>  
(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.

## 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  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen mit Hilfe von Komplexen wie 1 geht.

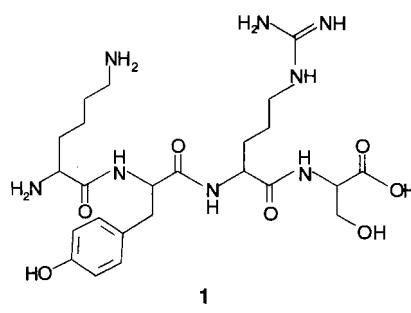
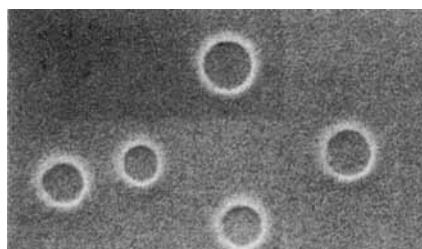
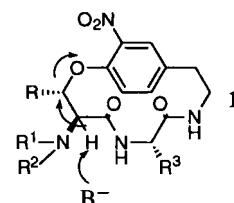
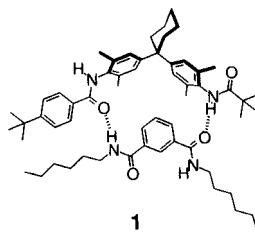
14gliedrige Cyclopeptide sind gespannt (J. Zhu) oder nur starr (U. Schmidt) und deshalb schwierig herzustellen. Nach Meinung von U. Schmidt ist der Neuigkeitsgrad der Arbeit von Zhu et al. geringer, als von diesen behauptet, während Zhu als ein herausragendes Merkmal seiner Synthese sieht, daß es gelang,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

## 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  $\mu\text{m}$  hat. Hier wird eine experimentelle und theoretische Erklärung für die Bildung derartiger Ringe vorgestellt.

**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.

Ein durch chemische Methoden nicht realisierbarer Peptidaufbau vom N-zum C-Terminus wurde am Beispiel des Modellpeptides 1 unter Nutzung des reversen katalytischen Synthese-potentials 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.



- M. A. Walker\* ..... 1113-1115

## Proteinsynthese durch chemische Verknüpfung ungeschützter Peptide in wässriger Lösung

- H.-J. Schneider\* ..... 1116-1117  
 C. A. Hunter\* ..... 1117

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

- U. Schmidt\* ..... 1118  
J. Zhu\* ..... 1118

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

- P. C. Ohara, J. R. Heath,\*  
W. M. Gelbart\* ..... 1120-1122

## Bildung von Submikrometer-großen Partikelringen beim Verdunsten Nanopartikelhaltiger Lösungen

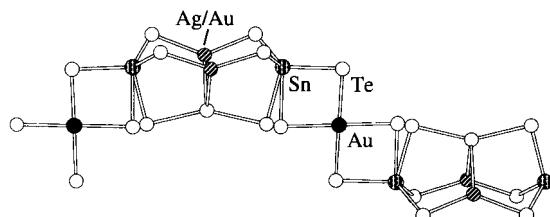
- T. Vossmeier, E. DeIonno,  
J. R. Heath\* ..... 1123-1125

## Lichtgesteuerte geordnete Abscheidung von Nanopartikeln

- F. Bordusa, D. Ullmann,  
H.-D. Jakubke\* ..... 1125–1127

## Proteasekatalysierter Peptidaufbau vom N- zum C-Terminus: eine vorteilhafte Strategie

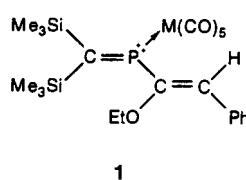
**Ausschließlich Metallatome** bilden das erste quaternäre Zintl-Anion  $[\text{Au}(\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x)_2\text{Sn}_2\text{Te}_9]^{4-}$  ( $x = 0.32$ ) (Strukturbild unten) in der Titelverbindung. Berechnungen der elektronischen Struktur dieser neuen Verbindung sowie ihr diamagnetisches und halbleitendes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



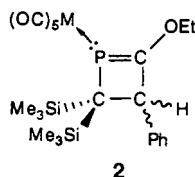
S. S. Dhingra, D.-K. Seo, G. R. Kowach, R. K. Kremer, J. L. Shreeve-Keyer, R. C. Haushalter,\* M.-H. Whangbo\* ..... 1127–1130

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

**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  $\eta^1$ -2-Phosphabutadien-Komplexe **1a, b**. Die thermische Valenzisomerisierung dieser Verbindungen liefert die neuartigen  $\eta^1$ -2,3-Dihydrophosphet-Komplexe **2a, b**. **a**: M = Cr; **b**: M = W.



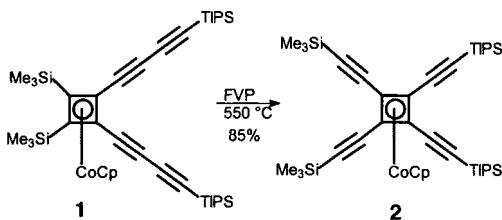
R. Streubel,\* M. Hobbald, J. Jeske, P. G. Jones ..... 1131–1133



Stereoselektive Synthese und Valenzisomerisierung von  $\eta^1$ -2-Phosphabutadien zu  $\eta^1$ -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 teilent-schützten als auch die vollentschützten komplexierten, tetraethinylierten Cyclobuta-diene sind unter gewöhnlichen Bedingungen stabil. TIPS = Triisopropylsilyl.

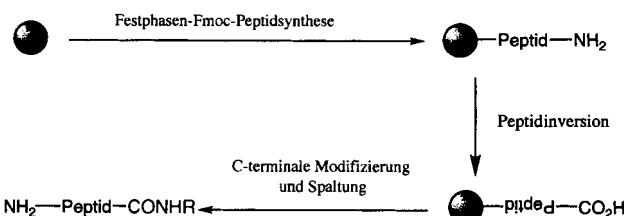
M. Altmann, G. Roidl, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz\* ..... 1133–1135



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

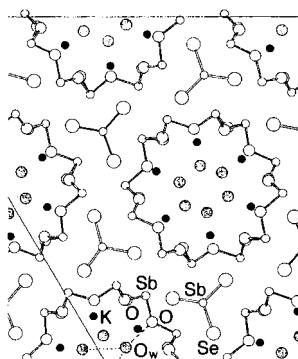
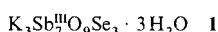
**Konventionelle Festphasen-Peptidsynthese und ein neuartiger Inversionsschritt** machen C-terminal modifizierte Peptide leicht zugänglich (Prinzip siehe unten). Diese Verbindungen haben wichtige biologische Aufgaben und finden in der Forschung eine breite Anwendung.

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 Cetinait 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.

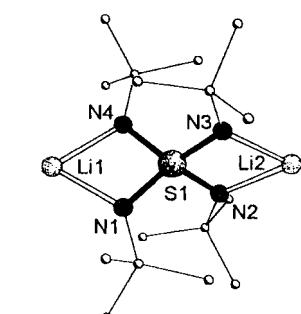


U. Simon,\* F. Schüth, S. Schunk,  
X. Wang, F. Liebau ..... 1138-1140

$K_3Sb^{III}_7O_9Se_3 \cdot 3H_2O$ : das erste kristalline, nanoporöse Material mit photohalbleitender Wirtstruktur

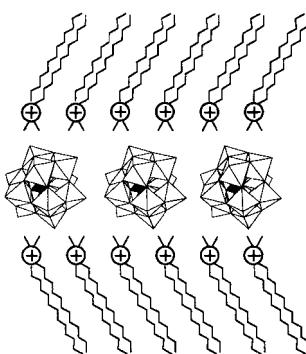
**Das Stickstoffanalogen zum Sulfat-Ion, Tetraimido-sulfat  $S(NR)_4^{2-}$** , ist leicht aus  $S(NR)_3$  und  $LiN(H)R$  zugänglich.  $S(NR)_3$  kann aus  $S(NR)_2$  und  $LiN(H)R$  über die Oxidation von entstehendem  $[Li_2(NR)_2S]_2$  mit Brom oder Iod erhalten werden. In einer Additionsreaktion ergeben Organolithiumverbindungen und  $S(NR)_3$  das verwandte Triimidofsulfonat  $RS(NR)_3^-$ . Beide Anionen bilden mit Lithium molekulare, lösliche Kontaktionenpaare (Strukturbild rechts für  $S(NR)_4^{2-}$ , thf-Liganden an  $Li1$  und  $Li2$  weggelassen), was sie zu vielversprechenden Ligan- den in der Koordinationschemie macht.

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.



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

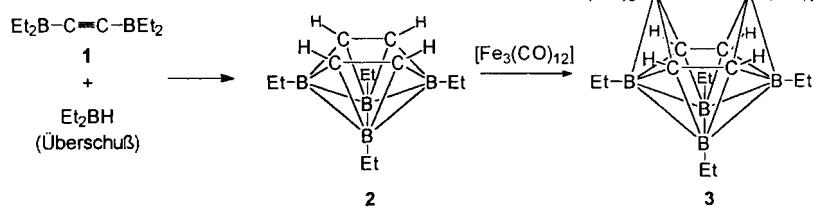
$\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_4^{2-}$ , ein zum  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion isoelektronisches Dianion, und das verwandte  $\text{MeS}(\text{N}t\text{Bu})_3^-$ -Ion



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

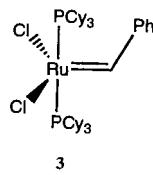
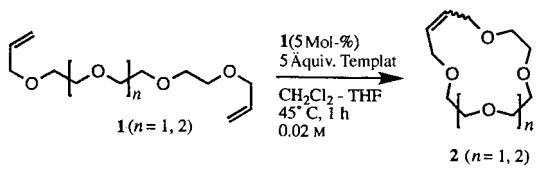
**Das erste Polyboran mit sechs Heteroatomen, 3, wird gebildet, wenn das neue Tetra-carba-*nido*-octaboran(8) 2, das leicht aus der Reaktion von 1 mit  $\text{Et}_2\text{BH}$  zugänglich ist, mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  reagiert.**



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

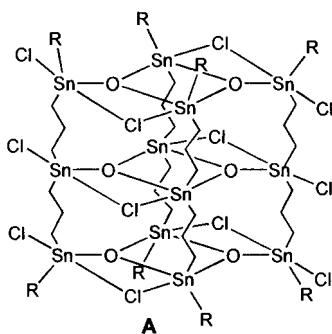
**Eine leistungsstarke Kombination:** Templatsteuerung und Olefinmetathese. Die Polyetherdiene **1** lassen sich in Gegenwart von  $\text{LiClO}_4$  mit dem Ru-Katalysator **3** ( $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$ ) effizient zu den Kronenethern **2** umsetzen. Durch Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (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

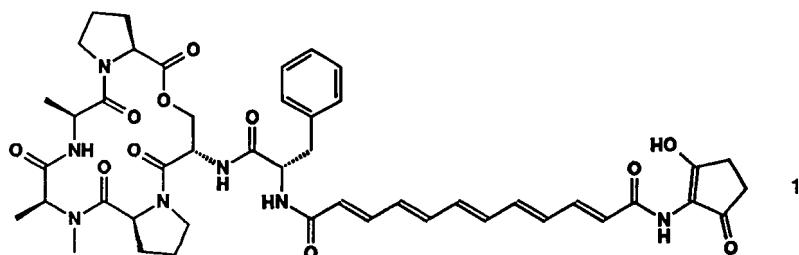
**Säulenförmige Organostannoxane** mit der ersten Dreifach-Leiterstruktur des Typs A werden nahezu quantitativ bei der Umsetzung der Trizinnverbindung  $[RCl_2Sn(CH_2)_3]_2SnCl_2$  mit  $(tBu_2SnO)_3$  erhalten. Die Reaktion der Tetrazinnverbindung  $[RCl_2Sn(CH_2)_3SnCl_2(CH_2)_2]_2SiMe_2$  mit  $(tBu_2SnO)_3$  liefert dagegen ein Organostannoxan mit gefalteter Doppel-Leiterstruktur. R =  $CH_2SiMe_3$ .



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

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

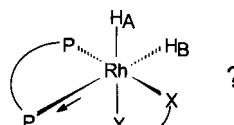
**Ein Cyclopeptolid, ein Polyen und ein Aminoreduktin**, Spezies vollkommen unterschiedlicher Biogenese, sind die Komponenten des – insbesondere gegen *Staphylococcus aureus* – antibiotisch wirksamen Naturstoffs Enopeptin B 1. Die erste Totalsynthese dieser Verbindung einer neuartigen Substanzklasse 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

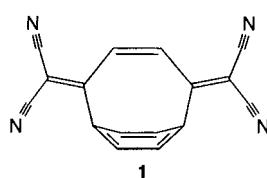
**Mit der PHIP-NMR-Methode** (PHIP = Parahydrogen Induced Polarization) konnten Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe der allgemeinen Formel  $[Rh(P-P)(X-X)(H)_2]BF_4$  (siehe rechts, X-X: Itaconsäuredimethylester als Substrat) in situ unter Hydrierbedingungen nachgewiesen werden, wobei chirale Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysatoren eingesetzt wurden. Bemerkenswert ist das Fehlen der typischen  $(H,P)_{trans}$ -Kopplung ( $^2J(H,P)_{trans}$ ); 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

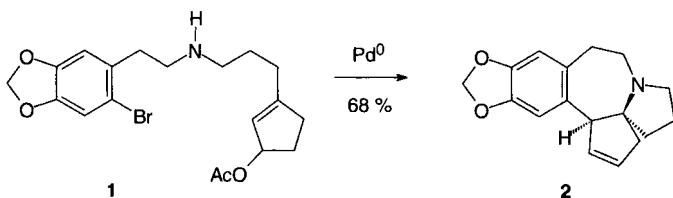
**Nichtplanarität und ein erheblicher aromatischer Ringstrom** kennzeichnen den Benzolring im [4]Paracyclophan 1. Durch die Substituenten wird das an sich spannungsreiche Gerüst dieser Verbindung kinetisch stabilisiert, so daß erstmals das  $^1H$ -NMR-Spektrum eines [4]Paracyclophans gemessen und damit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

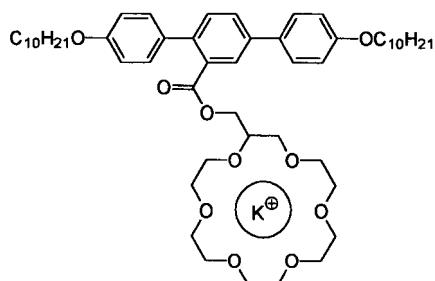
**Cytotoxisch und somit für die Krebstherapie interessant** sind die Derivate des Cephalotaxins, der Stammverbindung der aus südostasiatischen Eiben isolierten Harringtonine. Durch intramolekulare Pd-katalysierte allylische Aminierung zum Spirocyclus (85% Ausbeute) und anschließende Heck-Reaktion zum 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

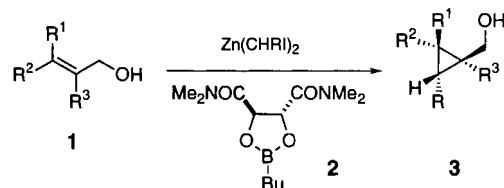
Calamitische 4,4"-Didecyloxy-*p*-terphenylderivate mit einer lateral angeknüpften [18]Krone-6-Einheit können in Gegenwart wässriger Kaliumsalzlösungen columnare flüssigkristalline Phasen bilden, deren Baueinheit rechts gezeigt ist.



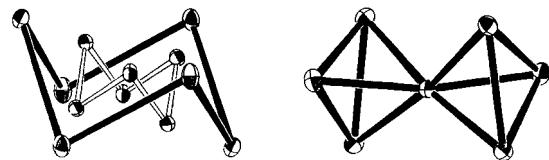
J. A. Schröter, C. Tschierske,\*  
M. Wittenberg,  
J. H. Wendorff ..... 1160–1163

Flüssigkristalline Kronenether: Bildung columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung

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



Eine Sessel-im-Sessel-Anordnung der zwölf Kupferionen (unten links) kennzeichnet den einen der hier vorgestellten Kupferkomplexe, zwei über ein  $\text{Cu}^{II}$ -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.



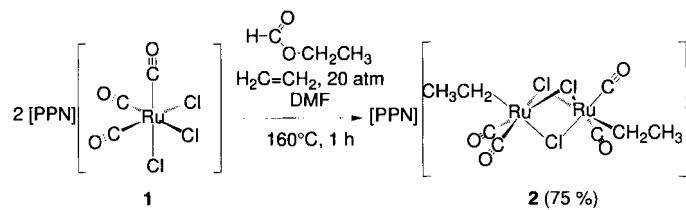
A. B. Charette,\* J. Lemay ..... 1163–1165

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

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 zwölfkernigen „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 abgesangenen Alkylgruppen, die für C-C-Verknüpfungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur genutzt werden können. 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

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

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

**SERVICE**

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