

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/24

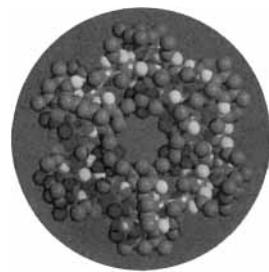
Seite 2817–3038

*Allen Lesern, Autoren, Gutachtern und Inserenten danken
wir für ihr Vertrauen im zu Ende gehenden Jahr.
Für 1998 wünschen wir alles Gute.*

Redaktion und Verlag

TITELBILD

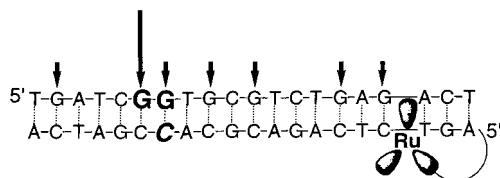
Das **Titelbild** zeigt nicht – wie man zu dieser Jahreszeit vermuten könnte – die abstrakte Version eines Adventskranzes, sondern ein Kalottenmodell der Struktur eines Octadecaeisen(III)-Komplexes, der eine idealisierte D_{3d} -Symmetrie aufweist. Cyclische Molekülstrukturen faszinieren Chemiker seit jeher – siehe z. B. das Highlight auf S. 358 in Heft 4 dieses Jahres –, und zu vielen ringförmigen Gebilden der Alltagswelt gibt es schon molekulare Pendants. Vielkernige makrocyclische Übergangsmetallkomplexe können aber auch interessante Eigenschaften haben. Das auf dem Titelbild dargestellte molekulare Achtzehner-Rad enthält 18 High-spin-Fe^{III}-Zentren, zwischen denen antiferromagnetische Wechselwirkungen auftreten. Mehr über die bisher größte ringsförmige Eisen(III)-Verbindung berichten S. J. Lippard et al. auf S. 2917 ff. (Computergraphik: Felice Frankel, Massachusetts Institute of Technology)



AUFSATZ

Inhalt

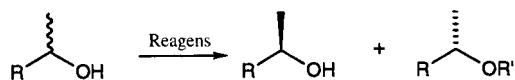
Elektronentransferreaktionen zwischen an DNA gebundenen Intercalatoren sind bemerkenswert effizient und deuten darauf hin, daß die Doppelhelix „Chemie“ über große Distanzen ermöglicht. In Reaktionen mit Intercalatoren, bei denen der DNA-Basenstapel nicht nur als Medium des Elektronentransfers dient, sondern auch als Reaktant, wird oxidative Schädigung selektiv an Guaninbasen (siehe unten) und Reparatur von Thymindimeren von einer räumlich entfernten Stelle eingeleitet.



R. E. Holmlin, P. J. Dandliker,
J. K. Barton * 2830–2848

Ladungsübertragung durch den DNA-Basenstapel

Konkurrenzfähig mit den traditionellen enzymatischen Methoden sind einige in der letzten Zeit für die kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole (siehe unten) entwickelte nichtenzymatische Techniken. Die aussichtsreichsten Ansätze werden vorgestellt.



Für die Entwicklung von molekularen Schaltern sind Cobalt- und Mangankomplexe mit 1,2-Benzochinon-Liganden von großem Interesse. Diese Verbindungen haben elektronisch instabile Grundzustände, was zu Phänomenen wie gemischte Valenz, Spincrossover und Valenztautomerie führt. In jüngster Zeit wurde das elektronische Verhalten dieser Komplexe gründlich unter die Lupe genommen, und es mehrten sich die Anzeichen dafür, daß auch mit anderen Metallen Komplexe mit solchen Eigenschaften erhalten werden können.

ZUSCHRIFTEN

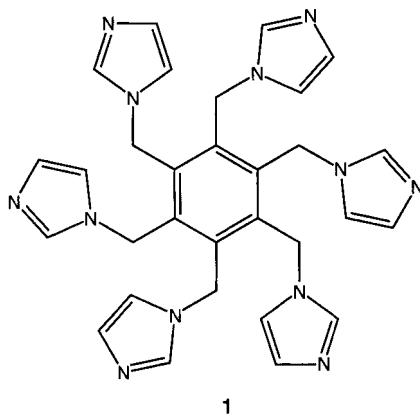
Die konkavе innere Oberfläche von C₆₀ ist so inert gegenüber der Bildung kovalenter Bindungen, daß sogar atomarer Stickstoff im Quartett-Grundzustand als eingeschlossener Gast stabil ist (siehe rechts). Computerchemische und ESR-Untersuchungen liefern eine Erklärung für dieses bei- spiellose Verhalten.



H. Mauser, N. van Eikema Hommes,
T. Clark, A. Hirsch,* B. Pietzak,
A. Weidinger, L. Dunsch ... 2858–2861

Stabilisierung von atomarem Stickstoff im
Innenraum von C₆₀

Aus dem neuen sechsarmigen Liganden Hexakis(imidazol-1-ylmethyl)benzol (hkimb) **1** und CdF₂ entsteht ein stark hydratisiertes Koordinationspolymer der Zusammensetzung Cd(hkimb)F₂·14H₂O. Die Hohlräume der kristallinen Verbindung, deren Struktur der von α -Polonium ähnelt, werden von zwei unabhängigen 2D-Netzwerken aus Wassermolekülen bzw. aus Wasser- molekülen und Fluoridionen durchzogen.

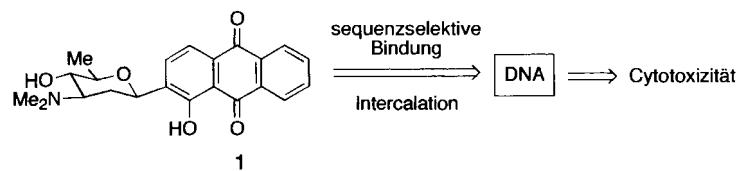


1

B. F. Hoskins, R. Robson,*
D. A. Slizys 2861–2863

Ein unendlich ausgedehntes 3D-Netzwerk mit α -Polonium-artiger Struktur aus einem Liganden mit sechs Imidazolresten und oktaedrisch koordinierten Metallionen

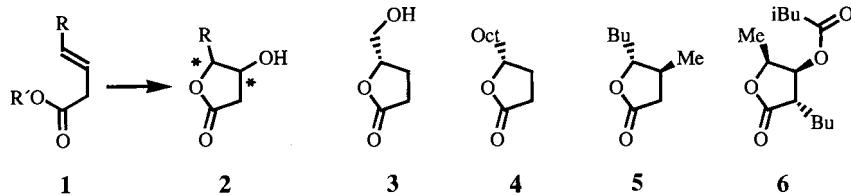
Unter Intercalation bindet das Anthrachinon-Kohlenhydrat-Hybrid **1** sequenzselektiv an DNA. Entscheidend hierfür und für die so vermittelte Cytotoxizität von **1** ist die Hybridstruktur, wie sie auch in vielen natürlichen Antitumor-Antibiotica vorkommt. Das Enantiomer von **1** ist wegen des deutlich geringeren Intercalationsvermögens ca. sechsmal weniger cytotoxisch.



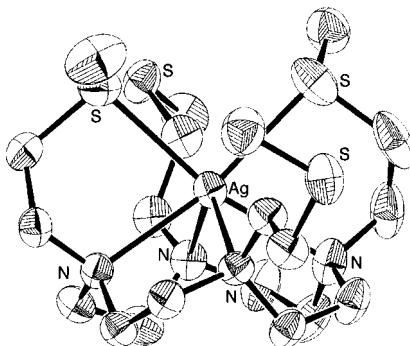
K. Toshima,* H. Ouchi, Y. Okazaki,
T. Kano, M. Moriguchi, A. Asai,
S. Matsumura 2864–2866

Nichtnatürliche Anthrachinon-Kohlenhydrat-Hybride: Design, Synthese, DNA-Bindung und Cytotoxizität

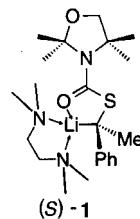
Nichtkonjugierte ungesättigte Ester 1 und AD-Mix α oder AD-Mix β ergeben *cis*-konfigurierte γ -Alkyl- β -hydroxy- γ -lactone 2 – breit einsetzbare Vorläufer γ -chiraler Butenolide und γ -chiraler Butyrolactone von mittlerer bis sehr hoher Enantiomerenreinheit. Dies zeigen die Synthesen der Naturstoffe 3 (92% ee), 4 (95% ee), 5 (97% ee) und 6 (78% ee).



Die höchste bekannte Bindungskonstante für Silber(I)-Ionen ($\lg K = 19.63$) wurde bei einem Silberkomplex (Struktur im Kristall siehe rechts) mit einem auf Cyclen basierenden Liganden gemessen. Dieser enthält vier Stickstoff- und vier Schwefelatome, aber dennoch bevorzugt das weiche Silber(I)-Ion die Koordination durch die Stickstoffatome und bindet im Festkörper nur zwei Schwefelatome. Der Chelatligand wurde für eine therapeutische In-vivo-Anwendung des β -strahlenden Radionuclids ^{111}Ag entwickelt.



Selbst bei 0 °C ist das lithiierte Benzylthiocarbamat (*S*)-1 konfigurationsstabil. Es wird von den meisten Elektrophilen unter Inversion der Konfiguration substituiert und ist das erste enantiomerenreine α -Thiocarbanion, dessen Konfigurationsstabilität für präparative Zwecke ausreichend groß ist.



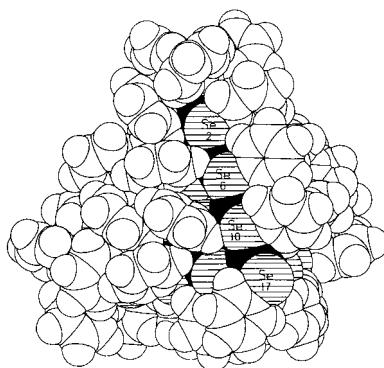
C. Harcken, R. Brückner * . 2866–2868

Synthese optisch aktiver Butenolide und γ -Lactone aus β,γ -ungesättigten Carbonsäureestern mit der asymmetrischen Dihydroxylierung nach Sharpless

T. Gyr, H. R. Mäcke,*
M. Hennig 2869–2871

Ein hochstabiler Silber(I)-Komplex mit einem makrocyclischen Liganden

Cluster mit und ohne Hohlraum entstehen bei der Umsetzung von $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit PhSeSiMe_3 . Je nach verwendetem organischem Lösungsmittel kristallisieren die Verbindungen $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$ (im Bild rechts gezeigt; der Cluster ist nahezu vollständig von Phenylringen bedeckt), die aus verknüpften adamantanartigen Cd-Se-Käfigen aufgebaut sind.



D. Hoppe,* B. Kaiser, O. Stratmann,
R. Fröhlich 2872–2874

Herstellung und Reaktionen einer hoch enantiomerenangereicherten, ungewöhnlich konfigurationsstabilen α -Benzylthiolithiumverbindung

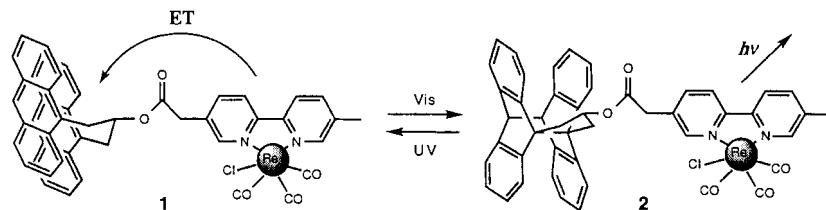
S. Behrens, M. Bettenhausen,
A. Eichhöfer, D. Fenske * . 2874–2876

Darstellung und Struktur von $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$

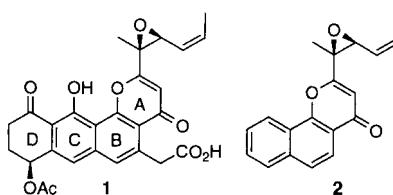
K. M. Fromm * 2876–2878

Strukturelle Evolution vom Festkörper zum Molekül für BaI_2 : Synthese und Kristallstrukturanalyse von $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_3]_{\infty}$, $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{OC}_3\text{H}_6)]_{2\infty}$, $[\text{BaI}_2(\text{THF})_3]_{1\infty}$ und $[\text{BaI}_2(\text{THF})_5]\cdot\text{THF}$

Deutlich unterschiedliches Emissionsverhalten weisen die beiden Rheniumkomplexe **1** und **2** auf. Diese können photochemisch ineinander umgewandelt werden, wobei die Hinreaktion(Cyclisierung zur „geschlossenen“ Form) durch sichtbares und die Rückreaktion durch UV-Licht ausgelöst wird. Somit handelt es sich hierbei um ein photoschaltbares molekulares System mit den Anthracengruppen als Schaltteil und der Rheniumkomplexeinheit als Detektor.



Mit einer 5'-GPa-3'-Sequenzselektivität, die der des natürlichen Antitumor-Antibioticums Kapurimycin A₃ **1** stark ähnelt, spaltet dessen ABC-Ringanalogen **2** DNA sehr effektiv über eine Guaninalkylierung. Wesentlich für die Spaltungsaktivität ist die reaktive Alkenyl-epoxidgruppe in der Seitenkette und die starke Intercalation der aromatischen Einheit von **1** und **2** in den DNA-Duplex, wie anhand der erheblich geringeren Spaltungsaktivität eines AB-Ringanalogs deutlich wurde.



A. Beyeler, P. Belser,*
L. De Cola 2878–2881

Rheniumkomplexe mit photochemisch variierbarem Anthracenteil: ein molekularer Schalter

K. Nakatani,* A. Okamoto,
I. Saito * 2881–2883

Ein ABC-Ringanalagon von Kapurimycin A3: Synthese und Wirksamkeit in der DNA-Alkylierung

T. Sugihara,* M. Yamada, H. Ban,
M. Yamaguchi,* C. Kaneko 2884–2886

Beschleunigung der Pauson-Khand-Reaktion durch primäre Amine

Ökonomisch und praktisch sind neu entwickelte Reaktionsbedingungen für die Pauson-Khand-Reaktion, die den Befund nutzen, daß primäre Amine diese Reaktion beschleunigen. Im einen Fall werden mehr als drei Äquivalente Cylohexylamin in 1,2-Dichlorethan bei 83 °C verwendet und im anderen ein Gemisch aus 1,4-Dioxan und 2 M wäßrigem NH₃ (1/3, v/v) bei 100 °C. Unter diesen Bedingungen ist z. B. die unten gezeigte Cyclisierung nach 5 bzw. 15 min vollständig abgelaufen, und das Produkt kann in 99 bzw. 93% Ausbeute isoliert werden.



K. Utimoto,* N. Toda, T. Mizuno,
M. Kobata, S. Matsubara .. 2886–2888

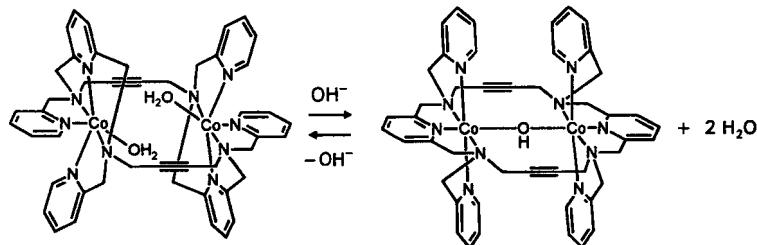
Sukzessive Reaktion von Bis(iodzinkio)-methan mit zwei unterschiedlichen Elektrophilen

[Pd₂(dba)₃] katalysiert in Gegenwart von Trifurylphosphan (TFP) die sukzessive Umsetzung von CH₂(ZnI)₂ mit verschiedenen Elektrophilen [Gl. (a)]. Die homologe Zn₂-Verbindung CH₃CH(ZnI)₂ reagiert im 1. Schritt analog mit Cinnamylchlorid; für die Kupplung mit Allylbromid im zweiten Schritt ist aber CuCN/LiCN in stöchiometrischen Mengen nötig.



RX = PhCH=CHCH₂Cl, n-C₈H₁₇C≡CCH₂Br, C₂H₅C≡CCH(n-C₅H₁₁)Br
EX = DCl/D₂O, CH₂=CHCH₂Br, PhCOCl.

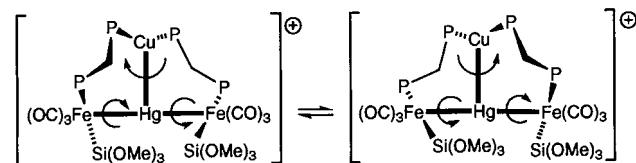
Trigonal-prismatisch bei pH 4, oktaedrisch bei pH 6.5 – durch Änderung des pH-Werts lässt sich die Koordinationsgeometrie eines makrocyclischen Dicobalt(II)-Komplexes reversibel schalten. Induziert wird der Wechsel der Koordinationsgeometrie durch Verbrückung der Metallionen über ein Hydroxid-Ion (siehe unten).



C. Wendelstorf, R. Krämer * 2888–2890

Schaltbare Koordinationsgeometrien: pH-gesteuerter Wechsel zwischen trigonal-prismatischer und oktaedrischer Metallkoordination eines zweikernigen Cobalt(II)-Komplexes

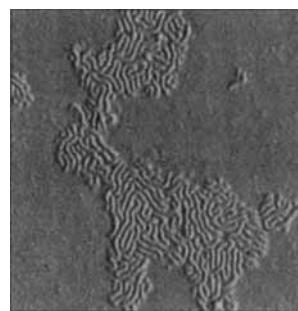
Ein zehngliedriger, cyclischer Komplex mit T-förmigem CuHgFe₂-Gerüst ist das Ergebnis einer bindenden Cu-Hg-Wechselwirkung ($\text{Cu}-\text{Hg} = 2.668(6)$ Å). Dieser Komplex zeigt in Lösung eine Bewegung, die einem „molekularen Torsionspendel“ ähnelt (siehe unten). So wird eine die vier Metallatome enthaltende gemittelte Spiegelebene erzeugt, im Kristall liegt jedoch nur eine C_2 -Achse vor.



M. Bénard, U. Bodensieck,
P. Braunstein,* M. Knorr, M. Strampfer,
C. Strohmann 2890–2893

Konformationskontrolle in Polymetall-Mesocyclen durch eine Metall-Metall-Bindung: das erste Beispiel für eine Hg-Cu-Wechselwirkung

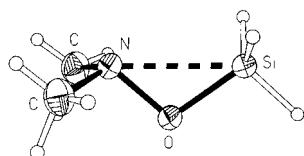
Ein zweidimensionales Labyrinth wird durch Selbstorganisation zylindrischer, bürstenförmiger Polymakromonomere auf Glimmer erhalten. Rasterkraftmikroskopisch konnten einzelne „Bürstenmoleküle“ innerhalb einer Monolage aufgelöst werden (siehe rechts). Dies ist der erste Schritt zur Herstellung definierter, strukturierter Oberflächen im Nanometerbereich mit molekularer Auflösung.



P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer,
M. Schmidt,* M. Möller 2894–2897

Zylindrische molekulare Bürsten

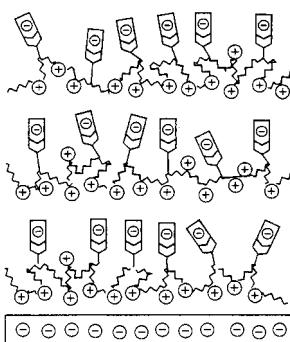
Deutlich komprimiert sind die SiON-Winkel von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ (Struktur im Kristall siehe rechts) und $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ gegenüber den SiOC-Winkeln isoelektronischer Verbindungen mit SiOC-Einheiten. Der Grund dafür ist eine schwache Donor-Acceptor-Bindung zwischen den Si- und N-Atomen. Die resultierende schwache Hyperkoordination am Si-Atom erklärt das besondere chemische Verhalten dieser Verbindungen.



N. W. Mitzel,* U. Losehand 2897–2899

β -Donorbindungen in Molekülen mit SiON-Einheiten

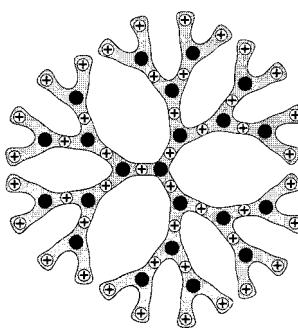
Abwechselnde Physisorption und chemische Aktivierung kennzeichnen das hier vorgestellte Verfahren zur Synthese dünner, definierter organischer Beschichtungen (schematisch rechts gezeigt). Eine Vielzahl von Verbindungen eignet sich für dieses Verfahren, mit dem selbst nichtzentrosymmetrische Filme zugänglich sind.



A. Laschewsky,* B. Mayer,
E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas,
M. Kauranen, A. Persoons . 2899–2902

Eine neue Technik zum Aufbau dünner, definierter Multischichtfilme

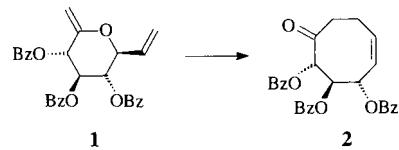
45 positiv geladene Zentren weist das durch eine effiziente konvergente Synthese erhaltene Dendrimer auf, dessen Struktur schematisch rechts dargestellt ist. Schlüsselschritt der Reaktionsfolge zum Aufbau der einzelnen Generationen ist die sehr glatt verlaufende Menschutkin-Reaktion.



P. R. Ashton, K. Shibata, A. N. Shipway,
J. Fraser Stoddart * 2902–2905

Polykationische Dendrimere

Unter Verlust der Kohlenhydratstruktur lagert sich das doppelt ungesättigte Saccharidderivat **1** sigmatrop um. Damit entsteht aus D-Glucose in einer einfachen Reaktionssequenz **2**, ein hochfunktionalisierter achtgliedriger Carbacyclus.



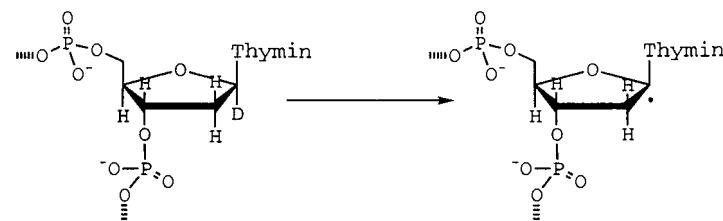
B. Werschkun, J. Thiem * .. 2905–2906

Von D-Glucose zu einem neuen chiralen Cyclooctonen

An C-1'H und nicht an C-2'H beginnt die oxidative Spaltung von DNA mit der chemischen Nuclease $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+/\text{H}_2\text{O}_2$. Dies ergaben Experimente mit DNA, die 1'-deuterierte Thymidinreste enthält (1. Schritt der Reaktionsfolge siehe unten). Würde 2'H im 1. Schritt abstrahiert, so sollten eine Einelektronen-Oxidation und eine H/D-Wanderung folgen, wofür kein Beleg gefunden wurde.

O. Zelenko, J. Gallagher,
D. S. Sigman * 2906–2908

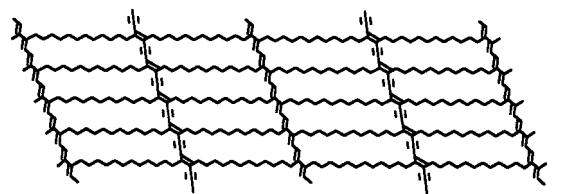
Die Spaltung von DNA mit Bis(phenanthrolin)kupfer verläuft ohne intramolekulare Wasserstoffwanderung



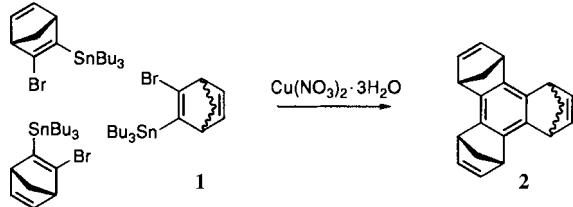
Allseitig verknüpfte parallelogrammartige Ringe sind das charakteristische Strukturmerkmal des unten gezeigten „atomaren Tuches“ **1**. Dieses Makromolekül lässt sich durch Photopolymerisation einer Monoschicht von Tetraimolekülen herstellen, die aus der Gasphase auf Graphit abgeschieden wurde. Mit der strukturellen Übereinstimmung zwischen Graphitsubstrat und atomarem Tuch ist es möglich, dessen Elementarmasche zu bestimmen.

T. Takami,* H. Ozaki,* M. Kasuga,
T. Tsuchiya, Y. Mazaki, D. Fukushi, A.
Ogawa, M. Uda, M. Aono . 2909–2912

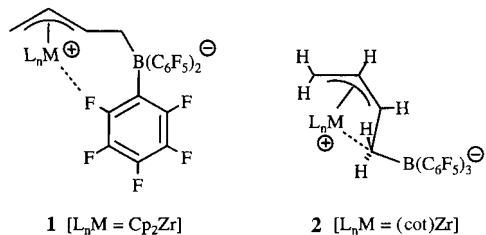
Periodische Struktur eines einzelnen Blattes eines tuchartigen Makromoleküls – Untersuchung des „atomaren Tuchs“ mit Rastertunnelmikroskopie



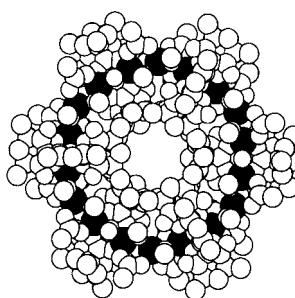
Bis zu 80% Ausbeute an Cyclotrimeren wie dem unten abgebildeten **2** lassen sich durch Umsetzung von Brom(stannyll)alkenen wie **1** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in THF bei Raumtemperatur erreichen. Dieser Weg, der eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisher beschriebenen Verfahren darstellt, eröffnet einen Zugang zu hinreichend großen Mengen dieser Verbindungen, die möglicherweise auch als Vorstufen für Fullerenfragmente interessant sind.



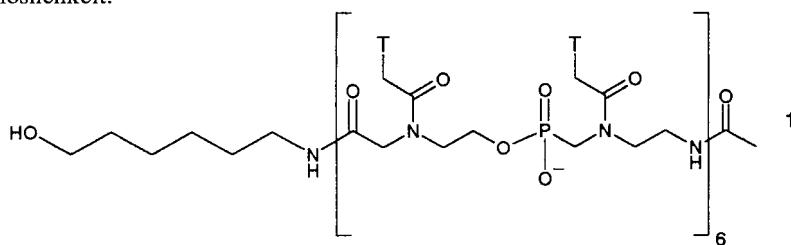
Über die Art der intramolekularen Stabilisierung bei $\text{Zr-B(C}_6\text{F}_5)_3$ -Betain-Systemen entscheidet die Anordnung der Substituenten der Allyleinheit: *E*-Konfiguration führt zu Zr-F-Koordination (**1**), bei *Z*-Konfiguration ist die Bildung eines inneren Zr-[B]CH_2 -Ionenpaars günstiger (**2**).



Eine D_{3d} -symmetrische Struktur (siehe Bild rechts) charakterisiert den Komplex **1**. Dieses ringförmige Molekül enthält 18 High-spin- Fe^{III} -Zentren, zwischen denen antiferromagnetische Wechselwirkungen auftreten. Bei dem als Doppelsalz der Zusammensetzung **1** · 6 $\text{Et}_4\text{N}(\text{NO}_3)_2$ · 15 CH_3OH · 6 Et_2O · 24 H_2O isolierten Komplex handelt es sich um die bisher größte ringförmige Eisen(III)-Verbindung.



Die Mischung macht: PHONA-PNA-Cooligomere wie **1** ($T = 1$ -Thymyl) verneinen die hervorragenden Bindungseigenschaften der PNAs mit den verbesserten physikalischen Eigenschaften der PHONAs, insbesondere deren guter Wasserlöslichkeit.



R. Durr, S. Cossu, V. Lucchini,
O. De Lucchi * 2912–2914

Cyclotrimerisierung von Brom(stannyll)-alkenen zu dreifach anellierten Benzolen

J. Karl, G. Erker,* R. Fröhlich, F. Zippel,
F. Bickelhaupt, M. Schreuder Goedheijt,
O. S. Akkerman, P. Binger,
J. Stannek 2914–2917

Nichtkovalente Wechselwirkungen bei Organometallverbindungen: intramolekulare Metall-Kohlenstoff-Ionenpaarbildung bei Zirconium-Borat-Betainen

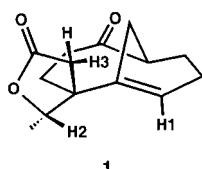
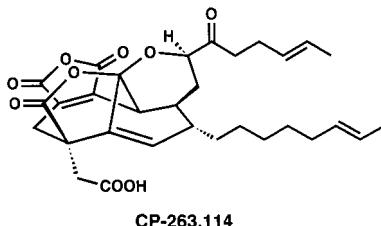
S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence,
A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbiati,
S. J. Lippard * 2917–2919

Ein cyclischer Octadecaeisen(III)-Komplex: ein molekulares Achtzehner-Rad

A. Peyman,* E. Uhlmann, K. Wagner,
S. Augustin, C. Weiser, D. W. Will,
G. Breipohl 2919–2922

PHONA-PNA-Cooligomere: Nucleinsäure-Mimetica mit interessanten Eigenschaften

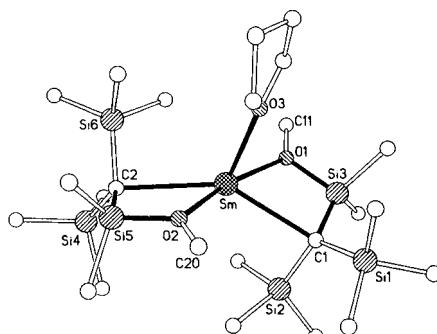
Die Rh-katalysierte Bildung eines Carbens und dessen intramolekulare Abfangreaktion, gefolgt von einer Divinylcyclopropan-Umlagerung und einer radikalischen Cyclisierung sind die wesentlichen Reaktionen einer neuen Strategie zum Aufbau des Bicyclo[4.3.1]dec-1(9),4-dien-10-on-Gerüsts der im Titel genannten Naturstoffe. Das Gerüst der erhaltenen Modellverbindung **1** unterscheidet sich hiervom lediglich hinsichtlich der Konfiguration am quartären Zentrum.



K. C. Nicolaou,* M. H. D. Postema,
N. D. Miller, G. Yang 2922–2925

Ein neuartiger Zugang zum zentralen
Gerüst von CP-225,917 und CP-263,114

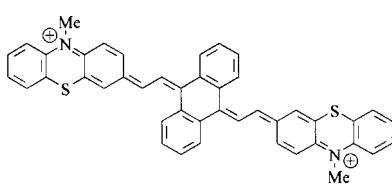
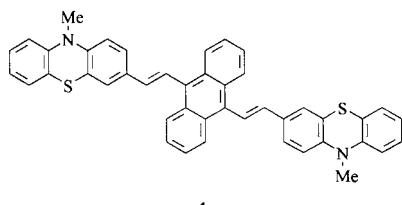
Erstmals strukturell charakterisiert wurde jetzt ein Samarium(II)-Komplex mit σ -gebundenen Alkylgruppen. Diese Verbindung, in der zwei $C(SiMe_3)_2(SiMe_2OMe)$ -Liganden über die carbanionischen Kohlenstoffzentren und die Sauerstoffzentren der Methoxygruppen an das Samariumzentrum gebunden sind (siehe Struktur rechts), reagiert mit Benzophenon zum entsprechenden Ketylradikal-Kation-Samarium(III)-Komplex.



W. Clegg, C. Eaborn, K. Izod,*
P. O'Shaughnessy,
J. D. Smith 2925–2926

Synthese und Struktur des ersten Samarium(II)-Komplexes mit σ -gebundenen Alkylgruppen und dessen Reaktion mit Benzophenon

Von der benzoiden Struktur **1 zu der chinoiden Struktur **2**** gelangt man durch den Transfer von zwei Elektronen. Diese Schlußfolgerung wird durch cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische Daten gestützt, die mit den Befunden quantenmechanischer Rechnungen auf semiempirischem Niveau in Einklang sind.



A. Knorr, J. Daub * 2926–2929

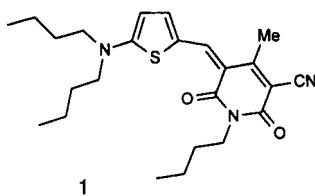
Strukturelle Reorganisation von Stilbenanalogen Verbindungen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen durch Oxidation und Reduktion

Neue Einblicke in die energetischen, geometrischen und magnetischen Merkmale des hochreaktiven Moleküls 1,2-Didehydrobenzol liefern die hier vorgestellten Dichtefunktionalrechnungen. Ein Vergleich mit den experimentellen NMR-Daten von 1,2-Didehydrobenzol, stabilisiert in einem Hemicarceranden, zeigt die beste Übereinstimmung der NMR-Daten für die durch Optimierung auf dem Becke3LYP/6-311 + G**-Niveau ermittelte Geometrie. Diese spricht für einen überwiegenden Cyclohexa-3,5-dienin-Charakter der Verbindung.

H. Jiao, P. von R. Schleyer,* B. R. Beno,
K. N. Houk,* R. Warmuth* 2929–2933

Theoretische Studien zu Struktur, Aromatizität und magnetischen Eigenschaften von 1,2-Didehydrobenzol

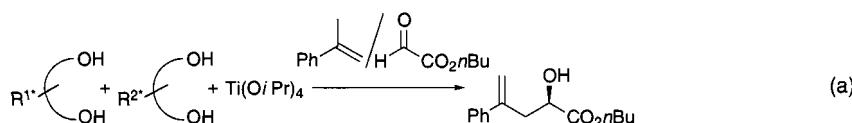
Durch eine optimale Abstimmung der Donor-Acceptor-Stärken in heterocyclischen Methinfarbstoffen wie **1** kann der Cyanin Zustand erreicht werden. Trotz nahezu verschwindender Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung (β) setzt diese Chromophorklasse neue Maßstäbe für photorefraktive Anwendungen. Bereits bei einem Chromophorgehalt von nur 20% wird bei einer Wellenlänge von 790 nm und einer Feldstärke von $68 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ eine vollständige Beugung beim Auslesen eines Hologramms erzielt.



F. Würthner,* R. Wortmann,*
R. Matschiner, K. Lukaszuk,
K. Meerholz,* Y. DeNardin, R. Bittner, C.
Bräuchle, R. Sens 2933–2936

Merocyaninfarbstoffe im Cyaninlimit: ei-
ne neue Chromophorklasse für photore-
fraktive Materialien

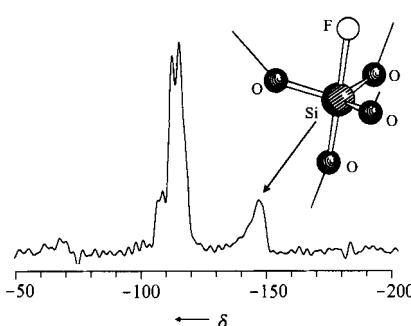
Durch „intelligente Selbstorganisation“ bildet sich aus mehreren chiralen Diolen und einem achiralen Komplex ein hoch enantioselektiver Katalysator für die Carbonyl-En-Reaktion (a). Wie sich NMR-spektroskopisch belegen ließ, entsteht hierbei unabhängig von der Reihenfolge, in der die Komponenten zusammengegeben werden, immer nur ein einziger Katalysator.



K. Mikami,* S. Matsukawa, T. Volk,
M. Terada 2936–2939

Selbstorganisation mehrerer Komponen-
ten zu einem hohenantioselektiven Ti-
Katalysator für Carbonyl-En-Reaktionen

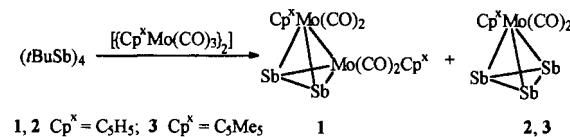
Mit Fluorid als Mineralisator wurden durch Hydrothermalsynthesen die „High-silica“-Zeolithe Nonasil und ZSM-5 erhalten. ^{29}Si -NMR-spektroskopisch wurde gezeigt, daß fünfach koordiniertes Silicium in Form von $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen im Zeolithgerüst vorliegt (siehe $^{29}\text{Si}[^{19}\text{F}]$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Nonasil rechts). In ZSM-5 erfolgt bei Raumtemperatur ein dyna-
mischer Austausch des F^- -Ions zwi-
schen verschiedenen Siliciumato-
men, der bei 140 K eingefroren ist.



H. Koller,* A. Wölker, H. Eckert,
C. Panz, P. Behrens 2939–2940

Fünffach koordiniertes Silicium in Zeo-
litern: Nachweis von $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen
in Nonasil und ZSM-5 durch ^{29}Si -Fest-
körper-NMR-Spektroskopie

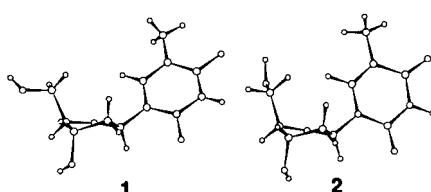
Als Antimonquelle für Komplexe mit substituentenfreien Sb_n -Liganden eignet sich die Vierringverbindung $(t\text{BuSb})_4$. Die Umsetzung mit $[(C_5\text{H}_5(\text{CO}))_3\text{Mo}]_2$ liefert die Tetrahedrane **1** und **2**. Mit $[(C_5\text{Me}_5(\text{CO}))_3\text{Mo}]_2$ reagiert $(t\text{BuSb})_4$ zu **3**. Bei **2** und **3** handelt es sich um die ersten Komplexe mit dem *cyclo*- Sb_3 -Liganden. Im Kristall sind sie über Sb-Sb-Wechselwirkungen miteinander verknüpft.



H. J. Breunig,* R. Rösler,
E. Lork 2941–2942

Komplexe mit Sb_2 - und *cyclo*- Sb_3 -Ligan-
den: die Tetrahedrane $[(C_5\text{H}_5(\text{CO}))_2$
 $\text{Mo}_2\text{Sb}_2]$, $[(C_5\text{H}_5(\text{CO}))_2\text{MoSb}_3]$ und
 $[(C_5\text{Me}_5(\text{CO}))_2\text{MoSb}_3]$

Einen erstaunlich unbedeutenden Einfluß auf die DNA-Replikation haben die elektrostatischen Eigen-
schaften der Nucleosidbausteine. Wesentlich wichtiger hierfür sind deren Größe und Gestalt, wie an-
hand eines zu Thymidin **2** isosteren

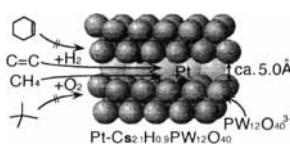


K. M. Guckian, E. T. Kool * 2942–2945

Hochpräzise Gestalt nachahmung durch ein Difluortoluol-Desoxynucleosid – ein
replikationsfähiger Ersatz für Thymidin

Difluortoluol-Desoxynucleosids **1** nachgewiesen wurde. Gleiche Gestalt und Konformation sowie annähernd identische Faltungen der Zuckereinheiten und Drehwinkel an den glycosidischen Bindungen (siehe Strukturbilder) und nicht etwa die Fähigkeit zur Bildung von H-Brücken sind für die Replikationsfähigkeit von Nucleosidanalogia entscheidend.

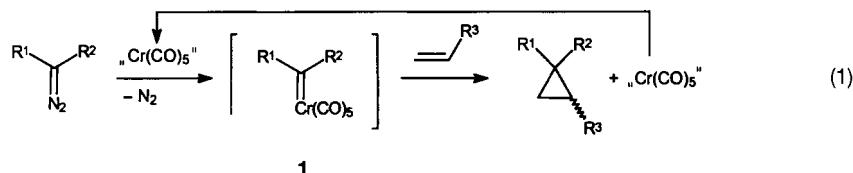
Bevorzugt die kleineren Moleküle werden in Gegenwart der ultramikroporösen (Poredurchmesser < 5.9 Å), platinhaltigen (0.5 Gew.-%) Heteropolyoxometallatverbindung Pt/Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ oxidiert und hydriert. Dies ergaben Untersuchungen mit Methan/2,2-Dimethylpropan bzw. Ethen/Cyclohexen (schematische Darstellung rechts).



X. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, T. Okuhara * 2946–2948

Formselektive Hydrierungen und Oxidationen an platinhaltigen, ultramikroporösen Heteropolyoxometallaten

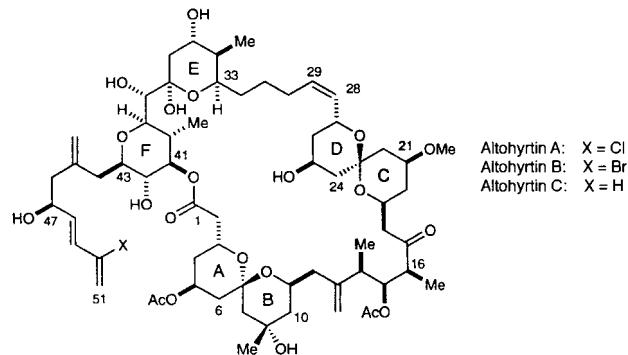
Eine neue katalytische Synthese von Cyclopropanen aus Alkenen und Diazoverbindungen ermöglicht Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom(0), aus dem intermediär „Cr(CO)₅“ entsteht. Die Reaktionen (1) zeichnen sich durch eine ausgeprägte Chemoselektivität der beteiligten Carbenkomplex-Intermediate **1** aus, die die eindeutige Unterscheidung verschiedenartig substituierter Alkene ermöglicht.



J. Pfeiffer, K. H. Dötz * 2948–2950

Chromkomplex-katalysierte [2+1]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Enolether – erste direkte spektroskopische Beobachtung eines intermediären Carbenkomplexes

Die erste Totalsynthese eines Spongipyran-Makrolids, des Altohyrtins C (Spongistatin 2; siehe unten), wurde erfolgreich abgeschlossen. Die aus Meeresschwämmen isolierten Spongipyrene gehören zu den stärksten cytotoxischen Verbindungen und wirken gegen mehrere menschliche Krebszelllinien. Während die vorgeschlagenen Strukturen für die unabhängig isolierten Altohyrtine und Spongistatine im wesentlichen gleich sind, unterscheiden sie sich in der relativen Konfiguration der Untereinheiten. Durch die Totalsynthese wurde nun die vorgeschlagene Struktur der Altohyrtine bestätigt und nachgewiesen, daß Altohyrtin C und Spongistatin 2 identisch sind.



D. A. Evans,* P. J. Coleman,
L. C. Dias 2951–2954

Enantioselektive Synthese von Altohyrtin C (Spongistatin 2): Synthese der AB- und CD-Spiroketale

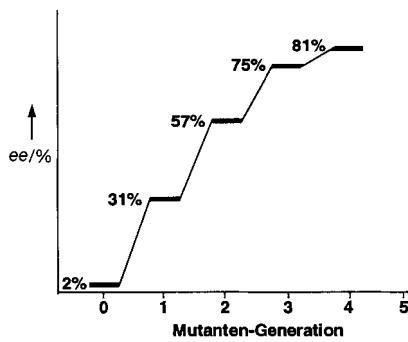
D. A. Evans,* B. W. Trotter, B. Côté,
P. J. Coleman 2954–2957

Enantioselektive Synthese von Altohyrtin C (Spongistatin 2): Synthese des EF-Bis(tetrahydropyran)-Fragments

D. A. Evans,* B. W. Trotter, B. Côté,
P. J. Coleman, L. C. Dias,
A. N. Tyler 2957–2961

Enantioselektive Synthese von Altohyrtin C (Spongistatin 2): Verknüpfung der Fragmente und Korrektur der Strukturzuordnung

Evolution im Reagensglas: Mit der fehlerhaften Polymerasekettenreaktion als Methode der Zufallsmutationen, einem effizienten Genexpressionssystem und einem Screening-Test zur raschen Identifizierung enantioselektiver Katalysatoren lässt sich der *ee*-Wert einer unselektiven Lipase-katalysierten Esterhydrolyse schrittweise erhöhen (siehe Bild rechts).



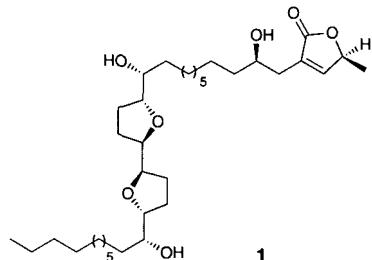
M. T. Reetz,* A. Zonta, K. Schimossek, K. Liebeton, K.-E. Jaeger * 2961–2963

Erzeugung enantioselektiver Biokatalysatoren für die Organische Chemie durch In-vitro-Evolution

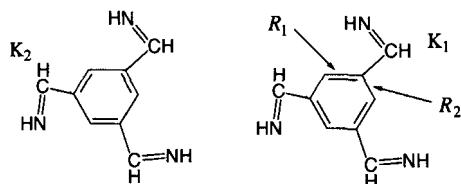
* Korrespondenzautor

BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift „Eine konvergente Synthese von (+)-Parviflorin, (+)-Squamocin K und (+)-(5S)-Hydroxyparviflorin“ von **B. M. Trost et al.** in Heft 23, S. 2746–2748, muß der vorletzte Satz heißen: „Die fünf übrigen Kohlenstoffatome und ein Chiralitätszentrum werden durch die Ru-katalysierte Alder-En-Reaktion aufgebaut.“ Darüber hinaus ist die Strukturformel von (+)-Parviflorin **1** im Inhaltsverzeichnis nicht korrekt. Die richtige Formel sei hier wiedergegeben:



In der Zuschrift „Läßt sich die Frage nach der Tendenz des π -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der D_{6h} -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?“ von **A. Shurki und S. Shaik** in Heft 20, S. 2322–2324, müssen die Formeln in Schema 3 oben durch folgende ersetzt werden:



SERVICE

- Neue Produkte **A-181**
- Veranstaltungen **2829**
- Stichwortregister **2965**
- Autorenregister und Konkordanz **2966**
2967
- Vorschau **2968**
- Jahresregister **2969**

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

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte>