

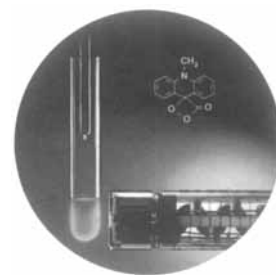
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1994**  
**106/10**  
Seite 1067–1178

## TITELBILD

Das Titelbild gewährt Einblick in die sonst verschlossene Meßzelle eines in klinischen Laboratorien für Chemilumineszenz-Immunoassays routinemäßig eingesetzten Luminometers. Vor der hochempfindlichen Registriereinheit eines Photomultipliers befindet sich das Proberöhrchen mit einer chemilumineszenten Substanz. Unmittelbar vor der Messung werden die die Lichtemission auslösenden Substanzen eingespritzt. Die Strukturformel zeigt das während der Chemilumineszenzreaktion von *N*-Methylacridinium-9-carbonsäureamid-Derivaten postulierte Dioxetanon-Intermediat, das zum lichtemittierenden *N*-Methylacridon zerfällt. Mehr zum Thema Lumineszenzmarker finden Sie im Beitrag von A. Mayer und S. Neuenhofer auf den Seiten 1097 ff.



## AUFSÄTZE

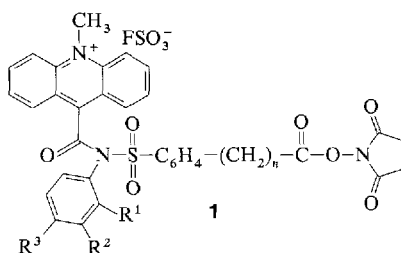
Inhalt

**Hochaufgelöste Oberflächenabbildungen** von Al/Ti/W-Strukturen auf Si-Wafern, Lateralverteilungen haarfeiner Polymerpartikel sowie die quantitative Analyse von therapeutisch wichtigen Peptiden und die Lokalisierung von Verunreinigungen in organischen Beschichtungen von Metallen sind nur vier Anwendungsbeispiele für die leistungsfähige Kopplung von Sekundärionenerzeugung und Flugzeit-Massenspektrometrie. Die hohe Empfindlichkeit, die gute räumliche Auflösung und die Anwendbarkeit auf nahezu alle Materialien und Probenformen machen TOS-SIMS zu einem universell einsetzbaren Verfahren.

A. Benninghoven\* ..... 1075–1096

Chemische Analyse von anorganischen und organischen Oberflächen und von dünnen Schichten mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

**Bessere untere Nachweisgrenzen im Attomol-Bereich** ( $10^{-18}$  mol), höhere Stabilitäten und keinerlei Radioaktivität – diese Vorteile weisen die modernen Lumineszenzmarker wie Acridiniumacylsulfonamid **1** gegenüber den klassischen isotonenmarkierten Verbindungen ( $^{125}\text{I}$ ,  $^{32}\text{P}$ ) auf. Deshalb läßt sich die Titelfrage eindeutig mit ja beantworten, wenn auch die Verdrängung ihre Zeit braucht. Lumineszenzmarker sind schon heute in der Immundiagnostik und auf dem Gebiet der Gensonden nicht mehr wegzudenken.



A. Mayer\*,  
S. Neuenhofer\* ..... 1097–1126

Lumineszenzmarker – mehr als nur eine Alternative zu Radioisotopen?

**Kohlenstoffreiche Verbindungen** sind aus topologisch ungewöhnlichen Polyinen zugänglich. Vor allem die Arbeitsgruppen von Moore, Tour, Diederich und de Meijere haben auf diesem Gebiet in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht. Neben der faszinierenden Chemie dieser Teilchen interessiert besonders ihre Eignung zur Synthese neuer Kohlenstoffallotrope verschiedener Dimensionalität.

U. H. F. Bunz\* ..... 1127–1131

Polyine – faszinierende Monomere zum Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken?

**Neues und Überraschendes aus der Metallcarbonyl-Chemie:** Bis zu 200 °C thermisch stabile Salze mit  $[M(CO)_2]^+$  ( $M = Ag, Au$ ) und  $[M(CO)_4]^{2+}$ -Ionen ( $M = Pt, Pd$ ), die nur vernachlässigbare  $\pi$ -Rückbindungen aufweisen, lassen unser Verständnis von Übergangsmetall-Carbonyl-Wechselwirkungen revisionsbedürftig erscheinen. Ob diese Salze mit abweichenden Bindungsverhältnissen auch eine andere Reaktivität als klassische Metallcarbonyle zeigen, müssen weitere Untersuchungen klären.

L. Weber\* ..... 1131–1133

Homoleptische Carbonyledelmetall-Kationen

## ZUSCHRIFTEN

**Wichtige Informationen über die Geometrie des Übergangszustands** liefert das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$ , denn aus der Druckabhängigkeit der Titelreaktionen kann man auf einen Zusammenhang zwischen dem Betrag von  $\Delta V^\ddagger$  und der Zahl der neuen Wechselwirkungen im cyclischen Übergangszustand schließen. Jeder im Übergangszustand zusätzlich gebildete Fünf- oder Sechsring trägt ca.  $-10$  bis  $-12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  zu  $\Delta V^\ddagger$  bei.

M. K. Diedrich, D. Hochstrate,  
F.-G. Klärner\*,

B. Zimny ..... 1135–1137

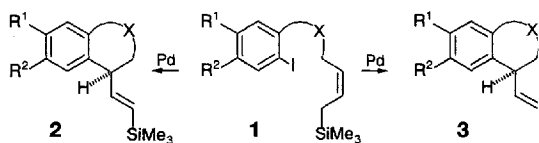
Der Druckeffekt bei pericyclischen Umlagerungen: Cope-Umlagerung, Elektrocyclisierung und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

**Tertiäre  $sp^3$ -Kohlenstoffzentren selektiv aufzubauen** gelingt mit Allylsilanen **1** als Alkenkomponente in der Titelreaktion, so daß nicht wie üblich Doppelbindungs-isomere entstehen. Mit einem chiralen Katalysatorsystem ist die Reaktion enantio-selektiv durchführbar. Mit  $[Pd_2(dba)_3]/PPh_3/Ag_2O$  entstehen vorwiegend die Hetero- und Carbocyclen **2**, mit  $Pd(OAc)_2/PPh_3/NPr_4Br/KOAc$  **3**.

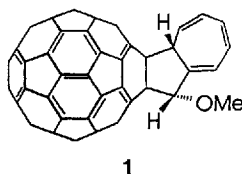
L. F. Tietze\*,

R. Schimpf ..... 1138–1139

Regio- und enantioselektive Silicium-terminierte intramolekulare Heck-Reaktionen



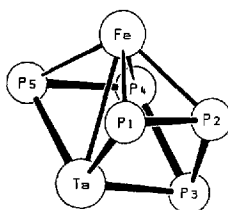
**Zum neuartigen  $C_{60}$ -Cycloaddukt **1**** reagiert 8-Methoxyheptafulven mit Buckminsterfulleren  $C_{60}$ . **1** kann in vier reversiblen Stufen zum Tetraanion reduziert werden; die spektralen Eigenschaften von Radikalanion, Dianion und Trianion wurden durch UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie bestimmt. Aus dem Additionsprodukt **1** sollten weitere funktionalisierte Fullerene mit elektronentransferaktiven Substrukturen zugänglich sein.



E. Beer, M. Feuerer,  
A. Knorr, A. Mirlach,  
J. Daub\* ..... 1140–1142

Funktionalisierung von Buckminsterfulleren  $C_{60}$  durch  $[8+2]$ -Cycloaddition: spektroskopische und Elektronentransfereigenschaften eines Tetrahydroazulenofullerens

**Zum Teil unter Spaltung einer P-P-Bindung** reagiert der *cyclo*- $P_5$ -Teil des Ferrocen-Analogons  $[Cp^*FeP_5]$  mit Tantal- und Iridium-Komplexfragmenten. Dabei entstehen Zwei- bzw. Drei- und Fünfkernkomplexe mit neuartigen Strukturen. Als Beispiel ist rechts das zentrale Gerüst von  $[Cp^*Fe(P_5)TaCp^*]$  wiedergegeben.  $Cp^* = C_5Me_5$ ,  $Cp'' = C_5H_3tBu_2$ .

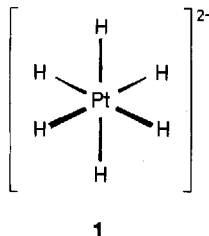


M. Detzel, T. Mohr,  
O. J. Scherer\*,

G. Wolmershäuser ..... 1142–1144

$[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ , ein Sandwichkomplex mit vielfältigen Ligandeneigenschaften

Bei  $H_2$ -Drücken bis 2 kbar können neue komplexe Übergangsmetallhydride synthetisiert werden, in denen die Übergangsmetalle ähnlich hohe Oxidationsstufen wie in entsprechenden Halogeniden erreichen. In  $K_2PtH_6$ , das nach dieser Methode hergestellt wurde, liegen komplexe  $[PtH_6]^{2-}$ -Baugruppen 1 vor.



W. Bronger\*,  
G. Auffermann ..... 1144–1146

Hochdrucksynthese von  $K_2PtH_6$ , einem salzartigen Hydrid mit  $K_2PtCl_6$ -Struktur

Hochviskos, transparent und nach einem Jahr Lagerung unverändert sind die hochkonzentrierten, im medizinischen Bereich einsetzbaren Fluorkohlenwasserstoff-in-Wasser-Gele, die mit wenig Wasser und sehr geringen Mengen an fluoriertem Tensid entstehen. Diese Gele bilden polyedrische Fluorkohlenwasserstoff-Domänen, die mit einer dünnen Schicht aus hydratisiertem Tensid umhüllt sind.

M.-P. Krafft,  
J. G. Riess\* ..... 1146–1148

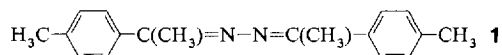
Stabile hochkonzentrierte Fluorkohlenwasserstoffgele

Oxidation und Reduktion lassen sich beschleunigen, wenn der Photokatalysator  $TiO_2$  mit Metall-Ionen dotiert wird. Dies ergab die Untersuchung der photochemischen Oxidation von  $CHCl_3$  und der photochemischen Reduktion von  $CCl_4$  in Gegenwart von 21 verschieden dotierten  $TiO_2$ -Katalysatoren. Kaum aktivitätssteigernd sind Ionen mit geschlossenen Schalen. Die Autoren stellen ihre Ergebnisse in Form eines Periodensystems vor.

W. Choi, A. Termin,  
M. R. Hoffmann\* ..... 1148–1149

Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von  $TiO_2$ -Quantenteilchen

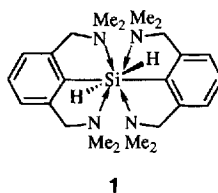
Keine große Bedeutung für die Konformation von diarylsubstituierten Azinen haben konjugative Effekte innerhalb der Azineinheit oder zwischen den Arylsubstituenten und den Azin- oder Iminoeinheiten. Dies ergaben röntgenographische und quantenchemische Studien am Azin 1.



G. S. Chen,  
M. Anthamatten,  
C. L. Barnes,  
R. Glaser\* ..... 1150–1152

Polymorphie und  $C=N-N=C$ -Konformationsisomerie in Azinen: Strukturen zweier Rotationsisomere von Methyl(*para*-tolyl-phenyl)ketonazin im Kristall und mit ab-initio-Methoden berechnet

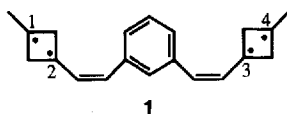
Als vierfach überdachtes Tetraeder kann die Koordinationssphäre des Siliciumatoms in 1 beschrieben werden; es ist also (4 + 4)fach koordiniert. Mit zwei Äquivalenten HCl reagiert 1 überraschenderweise unter  $H_2$ -Abspaltung zum entsprechenden Chloridsalz, dessen Dikation ein sechsfach koordiniertes Siliciumatom enthält.



F. Carré, C. Chuit,  
R. J. P. Corriu\*, A. Mehdi,  
C. Reyé ..... 1152–1154

Struktur eines Vorläufermoleküls mit (4 + 4)fach koordiniertem Silicium für hyperkoordinierte Silylmono- und -dikationen

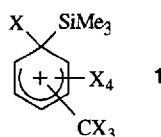
Eine ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Diradikaleinheiten von 1 und einen Superaustausch innerhalb dieser Einheiten belegen die ESR-Spektren bei 4 K. Ihre Analyse spricht eindeutig für einen Quintettzustand von 1, bei dem es sich wegen der Signalintensität trotz der niedrigen Temperatur um den Grundzustand des Tetraradikals handeln sollte. 1 ist ein Beispiel für den Versuch, High-spin-Systeme aus Bausteinen mit bestimmten Spineigenschaften aufzubauen.



S. J. Jacobs,  
D. A. Dougherty\* ..... 1155–1157

Durch Kombination von Superaustausch und Spinpolarisation zu einem Kohlenwasserstoff-Tetraradikal mit High-spin-Grundzustand

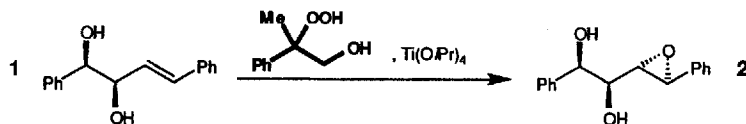
Ein beträchtlicher primärer kinetischer Isotopeneffekt kennzeichnet nicht eine geschwindigkeitsbestimmende Übertragung eines Wasserstoffatoms, sondern die Konkurrenzreaktion der in der Gasphase relativ stabilen und nun auch eindeutig belegten  $\sigma$ -Komplexe 1 ( $X = H, D$ ) mit Basen und Nucleophilen.



M. E. Crestoni,  
S. Fornarini\* ..... 1157–1159

Langlebige *ipso*-silylierte *p*-Tolyl-Kationen – Belege durch einen kinetischen Isotopeneffekt

**Ein günstiger Weg zu Epoxydiolen wie 2** beruht auf der Ti-katalysierten Epoxidierung von Alkendiolen wie 1 mit 2-Hydroperoxy-2-phenylpropan-1-ol. Während sich Diole vom Typ 1 bei der normalen Sharpless-Reaktion mit *t*BuOOH (zweizählig) nur träge umsetzen, bilden sie mit dem neuartigen Sauerstoffdonor (dreizählig) schnell, in guten Ausbeuten, mit hoher Diastereoselektivität und ohne Anwendung von Schutzgruppen die gewünschten Produkte vom Typ 2.

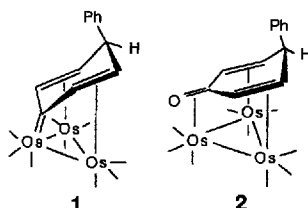


**Isoliert in  $\text{O}_2$ -Matrix und auch in der Gasphase** reagiert elektronisch angeregtes  $\text{CF}_2$  mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{F}_2\text{CO}$  und **Ozon**. Dies ergaben Photolyseexperimente mit Difluordiazirin als  $\text{CF}_2$ -Quelle. Die Bedeutung dieser bisher nicht beachteten Reaktion für die Chemie der Stratosphäre wird diskutiert.

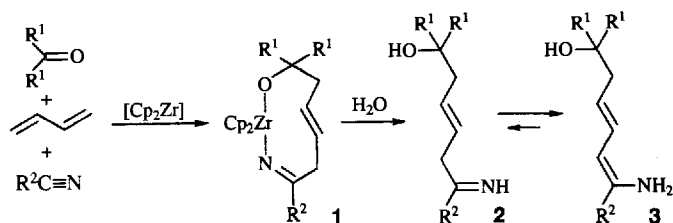
**Kurze RNA-Sequenzen mit spezifischer Sekundärstruktur (siehe unten)** sind die Bindungsmotive für die Cofaktoren Flavinadeninindinucleotid und Flavinmononucleotid (FAD bzw. FMN). Dies ergaben Selektionsexperimente mit randomisierten RNA-Pools an FAD- und FMN-modifizierter Agarose. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß nur der Flavinteil für die Bindung eine Rolle spielt.



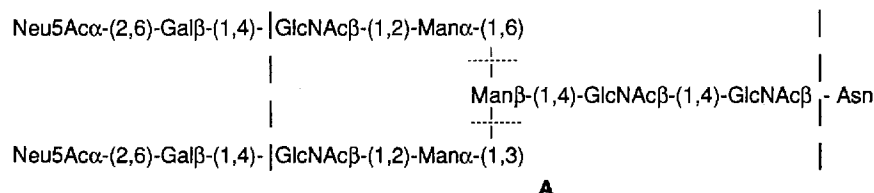
**Als flächenüberbrückend, aber mit sesselähnlicher Konformation** und side-on gebunden kann man die ungewöhnliche Koordination des Carbenliganden in 1 beschreiben. Luftstabiles 1 reagiert in Gegenwart von Lewis-Basen mit Luftsauerstoff zu 2, in dem der Cyclohexadienonligand auf eine neue Art an das  $\text{Os}_3$ -Gerüst koordiniert ist.



**Die Konjugationsenergie des Butadiens reicht aus**, um die primären Enamine 3 unter Gleichgewichtsbedingungen gegenüber den Imin-Tautomeren 2 deutlich zu begünstigen. Durch eine Templatsynthese wurden sie über die Iminzwischenstufe 1 jetzt leicht präparativ zugänglich.  $\text{R}^1 = \text{Ph}, -\text{CH}_2\text{CH}_2-, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{Ph}, t\text{Bu}, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-NCC}_6\text{H}_4, \text{CH}=\text{CHCN}$ .



**Eine Schutzgruppe genügt am  $\beta$ -Mannosid**, um die beiden Disaccharideinheiten von A selektiv einzuführen. Der temporäre Schutz mit einem 4,6-*O*-Benzylidenacetal sorgt dafür, daß die entscheidenden Glycosylierungen an der Verzweigungsstelle regioselectiv verlaufen. Das Heptasaccharid A, das in geschützter Form synthetisiert wurde, ist eine Vorstufe des in Glycoproteinen gefundenen, unten gezeigten Undecasaccharid-asparagins.



W. Adam\*, K. Peters,  
M. Renz ..... 1159–1161

Ein dreizähliges  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol als neuartiger Sauerstoffdonor für die Titan-katalysierte Epoxidierung von  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\alpha,\beta$ -Dienen: eine direkte diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen

G. A. Argüello, B. Jülicher,  
H. Willner\* ..... 1161–1163

Ozonbildung beim Abbau von FCKWs in der Stratosphäre

P. Burgstaller,  
M. Famulok\* ..... 1163–1166

Isolierung von RNA-Aptameren für biologische Cofaktoren durch In-vitro-Selektion

A. J. Edwards, M. A. Gallop,  
B. F. G. Johnson,  
J. U. Köhler, J. Lewis\*,  
P. R. Raithby ..... 1166–1168

Ein Triosmiumcluster mit einem ungewöhnlich gebundenen Carbenliganden

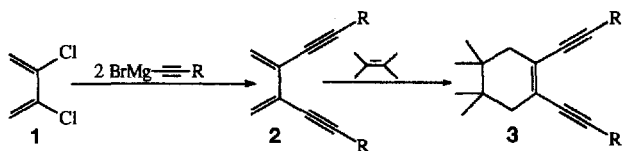
L. López,  
M. Berlekamp,  
D. Kowalski,  
G. Erker\* ..... 1168–1170

Eine Templatsynthese stabiler konjugierter primärer Enamine aus Ketonen, Nitrilen und Butadien

C. Unverzagt\* ..... 1170–1173

Synthese eines verzweigten Heptasaccharids durch regioselective Glycosylierungen

Das 3-Hexen-1,5-diin-System, das reaktionsauslösende Prinzip der Endiin-Antibiotica, ist in den Verbindungen des Typs 3 enthalten. Sie wurden erstmals durch Diels-Alder-Addition hergestellt. Das dazu benötigte Dien 2 läßt sich bequem durch Kupplung des Diens 1 mit Alkynylgrignard-Reagentien erhalten. Abschließende Cycloadditionen mit Dienophilen führen dann zu den Zielverbindungen 3.



H. Hopf\*,  
M. Theurig ..... 1173–1174

Synthese von Endiinen durch Diels-Alder-Addition

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

Gene Regulation in Eukaryotes · E. Wingender	M. Schweizer ..... 1175
Fluorescence Spectroscopy. New Methods and Applications · O. S. Wolfbeis	R. Nießner ..... 1175
Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions · P. Jandik, G. Bonn	T. Schmitt, H. Engelhardt ..... 1176
Practical Capillary Electrophoresis · R. Weinberger	
NMR-Spektroskopie. Struktur, Dynamik und Chemie des Moleküls · E. Kleinpeter	H. Günther ..... 1177
Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications · D. A. Bonnell	W. M. Heckl ..... 1177

Autorenregister und Konkordanz A–95

Neue Produkte A–87

Vorschau A–96

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.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften  
D. Lentz

Digitalis-Forschung in Berlin-Buch – Rückblick und Ausblick  
K. R. H. Repke et al.

Sind polare Organometallverbindungen „Carbanionen“? Der Gegenion-Einfluß auf Struktur und Energie von Alkalimetallverbindungen  
P. von R. Schleyer und C. Lambert

Die konformativen Voraussetzungen für den süßen Geschmack von Dipeptiden und Peptidmimetica  
M. Goodman et al.

Synthese reaktiver Moleküle in der Gasphase mit adsorbierten Reagentien  
W. E. Billups und D. J. McCord

Sterisch stabilisierte Vesikel  
D. D. Lasic

Über Peptidyl-Prolyl-*cis/trans*-Isomerasen und ihre Effektoren  
G. Fischer