

ANGEWANDTE CHEMIE

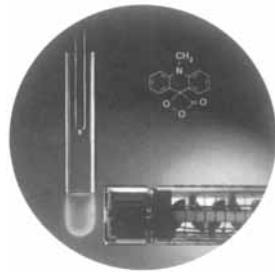
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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 Photomultiplieters 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.

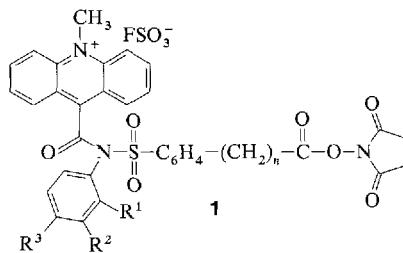


AUFSÄTZE

Inhalt

Hochaufgelöste Oberflächenabbildungen von Al/Ti/W-Strukturen auf Si-Wafern, Lateralverteilungen haufiner 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-Massenpektrometrie. Die hohe Empfindlichkeit, die gute räumliche Auflösung und die Anwendbarkeit auf nahezu alle Materialien und Probenformen machen TOS-SIMS zu einem universell einsetzbaren Verfahren.

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 isotopenmarkierten Verbindungen (^{125}I , ^{32}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. Benninghoven* 1075–1096

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

A. Mayer*,
S. Neuenhofer* 1097–1126

Lumineszenzmarker – mehr als nur eine Alternative zu Radioisotopen?

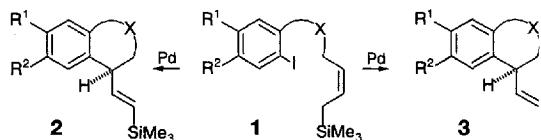
Kohlenstoffreiche Verbindungen sind aus topologisch ungewöhnlichen Polyinen zugänglich. Vor allem die Arbeitsgruppen von Moore, Tour, Diederich und de Meijer haben auf diesem Gebiet in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht. Neben der faszinierenden Chemie dieser Teilchen interessiert besonders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

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 π -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.

ZUSCHRIFTEN

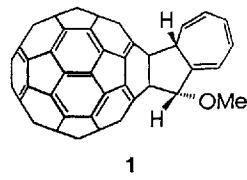
Wichtige Informationen über die Geometrie des Übergangszustands liefert das Aktivierungsvolumen ΔV^* , denn aus der Druckabhängigkeit der Titelreaktionen kann man auf einen Zusammenhang zwischen dem Betrag von ΔV^* und der Zahl der neuen Wechselwirkungen im cyclischen Übergangszustand schließen. Jeder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

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 enantioselektiv 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**.



Zum neuartigen C_{60} -Cycloaddukt **1** reagiert 8-Methoxyheptafulven mit Buckminsterfullerenen 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.

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. $Cp^* = C_5Me_5$, $Cp'' = C_5H_3/Bu_2$.



U. H. F. Bunz* 1127–1131

Polyne – faszinierende Monomere zum Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken?

L. Weber* 1131–1133

Homoleptische Carbonyledelmetall-Kationen

M. K. Diederich, D. Hochstrate, F.-G. Klärner*, B. Zimny 1135–1137

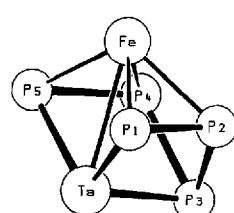
Der Druckeffekt bei pericyclischen Umlagerungen: Cope-Umlagerung, Elektrocyclisierung und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

L. F. Tietze*, R. Schimpf 1138–1139

Regio- und enantioselektive Silicium-terminierte intramolekulare Heck-Reaktionen

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

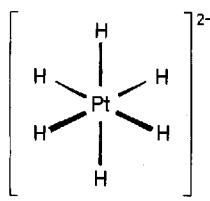
Funktionalisierung von Buckminsterfullerenen C_{60} durch $[8+2]$ -Cycloaddition: spektroskopische und Elektronentransfereigenschaften eines Tetrahydroazulenofullerens



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.

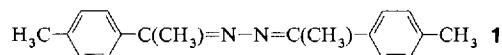


1

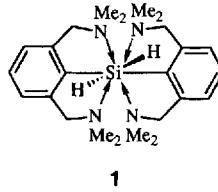
Hochviskos, transparent und nach einem Jahr Lagerung unverändert sind die hochkonzentrierten, im medizinischen Bereich einsetzbaren Fluorkohlenwasserstoff-in-Wasser-Gele, die mit wenig Wasser und sehr geringen Mengen an fluoriertem Tensid entstehen. Diese Gele bilden polyedrische Fluorkohlenwasserstoff-Domänen,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

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 verschiedenen dotierten TiO_2 -Katalysatoren. Kaum aktivitätssteigernd sind Ionen mit geschlossenen Schalen. Die Autoren stellen ihre Ergebnisse in Form eines Periodensystems vor.

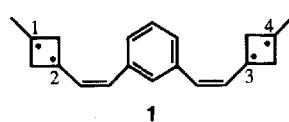
Keine große Bedeutung für die Konformation von diarylsubstituierten Azinen haben konjugative Effekte innerhalb der Azineinheit oder zwischen den Arylsubstituenten und den Azin- oder Iminoeinheiten. Dies ergaben röntgenographische und quantenchemische Studien am Azin 1.



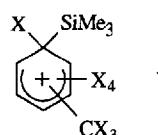
Als **vierfach überdachtes Tetraeder** kann die Koordinationssphäre des Siliciumatoms in 1 beschrieben werden; es ist also (4 + 4)fach koordiniert. Mit zwei Äquivalenten HCl reagiert 1 überraschenderweise unter H_2 -Abspaltung zum entsprechenden Chloridsalz, dessen Dikation ein sechsfach koordiniertes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



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.



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 σ -Komplexe 1 ($X = H, D$) mit Basen und Nucleophilen.



W. Bronger*,
G. Auffermann 1144–1146

Hochdrucksynthese von K_2PtH_6 , einem salzartigen Hydrid mit K_2PtCl_6 -Struktur

M.-P. Kraftt,
J. G. Riess* 1146–1148

Stabile hochkonzentrierte Fluorkohlenwasserstoffgele

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

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

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*-tolylphenyl)ketonazin im Kristall und mit ab-initio-Methoden berechnet

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

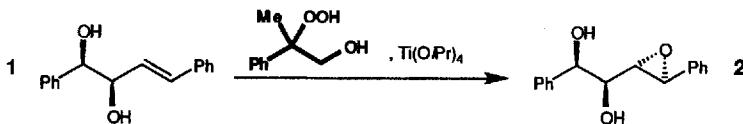
S. J. Jacobs,
D. A. Dougherty* 1155–1157

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

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 Diol-e vom Typ 1 bei der normalen Sharpless-Reaktion mit *t*BuOOH (zweizähnig) nur träge umsetzen, bilden sie mit dem neuartigen Sauerstoffdonor (dreizähnig) schnell, in guten Ausbeuten, mit hoher Diastereoselektivität und ohne Anwendung von Schutzgruppen die gewünschten Produkte vom Typ 2.

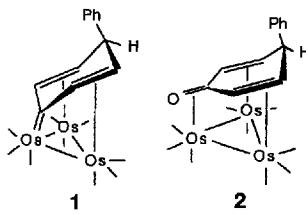


Isoliert in O₂-Matrix und auch in der Gasphase reagiert elektronisch angeregtes CF₂ mit O₂ zu F₂CO und **Ozon**. Dies ergaben Photolyseexperimente mit Disfluordiazirin als CF₂-Quelle. Die Bedeutung dieser bisher nicht beachteten Reaktion für die Chemie der Stratosphäre wird diskutiert.

Kurze RNA-Sequenzen mit spezifischer Sekundärstruktur (siehe unten) sind die Bindungsmotive für die Cofaktoren Flavinadenindinucleotid 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. Luftstables 1 reagiert in Gegenwart von Lewis-Basen mit Luftsauerstoff zu 2, in dem der Cyclohexadienonligand auf eine neue Art an das Os₃-Gerüst koordiniert ist.



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

Ein dreizähniger β -Hydroperoxyalkohol als neuartiger Sauerstoffdonor für die Ti-titan-katalysierte Epoxidierung von γ,δ -ungesättigten α,β -Diolen: 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

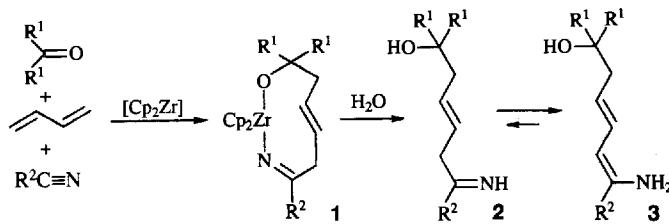
A. J. Edwards, M. A. Gallop,
B. F. G. Johnson,
J. U. Köhler, J. Lewis*,
P. R. Raithby 1166–1168

Ein Triosmiumcluster mit einem ungewöhnlich gebundenen Carbenliganden

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

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

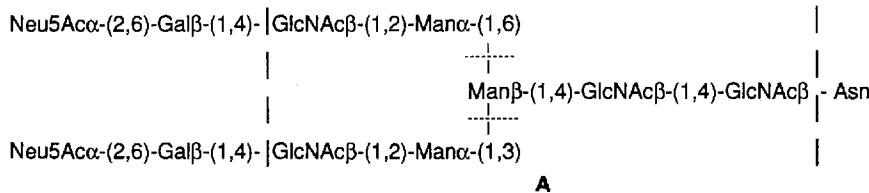
Die Konjugationsenergie des Butadiens reicht aus, um die primären Enamine 3 unter Gleichgewichtsbedingungen gegenüber den Imin-Tautomeren 2 deutlich zu begünstigen. Durch eine Templatzsynthese wurden sie über die Iminzwischenstufe 1 jetzt leicht préparativ zugänglich. R¹ = Ph, -CH₂CH₂-, CH₃; R² = Ph, *t*Bu, *p*-CH₃C₆H₄, *p*-NCC₆H₄, CH=CHCN.



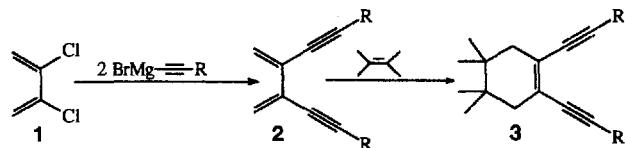
C. Unverzagt* 1170–1173

Synthese eines verzweigten Heptasaccharids durch regioselektive Glycosylierungen

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



Das 3-Hexen-1,5-dien-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 Dien **1** mit Alkinylgrignard-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
Practical Capillary Electrophoresis · R. Weinberger

T. Schmitt, H. Engelhardt 1176

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