

# ANGEWANDTE CHEMIE

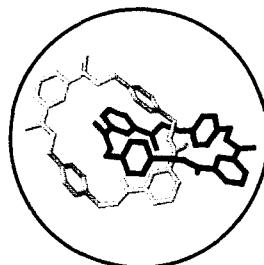
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1995  
107/11

Seite 1243–1372

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt die kristallographisch bestimmte Struktur des kleinsten bisher isolierten [2]Catenans in einer Autostereogramm-Darstellung. Das Catenan entsteht in einem Schritt in einer Acht-Komponenten-Kondensation aus kommerziell erhältlichen Reagentien und läßt sich durch einfaches Waschen und Abfiltrieren isolieren. Mehr über dieses Catenan und analog zugängliche [2]Catenane mit unterschiedlichen dynamischen Eigenschaften berichten D. A. Leigh et al. in zwei Zuschriften ab S. 1324. Um das 3D-Bild erkennen zu können, muß man so durch das Bild starren, daß der Brennpunkt hinter dem Blatt liegt. Als Hilfe kann man das Blatt unter Glas legen und sich auf die Spiegelung des eigenen Gesichts konzentrieren. Die Autostereogramm-Darstellung ist  $(2 \times 10^8)$  mal so groß wie das Molekül selbst.

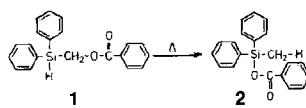
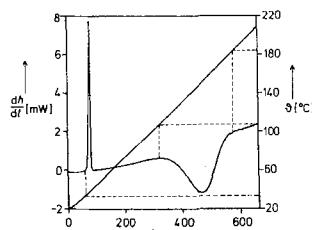


## AUFSÄTZE

Inhalt

Stereo- und Regioregularitäten, Molekulargewichte und ihre Verteilungen sowie der Comonomereinbau können mit *ansa*-Metallocenkatalysatoren wirksam kontrolliert werden, da die Polymerisation von Olefinen hier – im Unterschied zu klassischen Ziegler-Katalysatoren – an einheitlichen Metallzentren mit definierter Koordinationsgeometrie abläuft. Auch cyclische und sogar funktionalisierte Olefine können mit Metallocenkatalysatoren polymerisiert werden. Die Forschung in den letzten Jahren erbrachte Einblicke in die grundsätzliche Wirkungsweise und zugleich damit auch Fortschritte für technische Anwendungen dieses Katalysatortyps.

Auch chemische Reaktionen lassen sich mit thermanalytischen Methoden vorteilhaft untersuchen. Dies ist eine Botschaft dieses Beitrags, der unter anderem präparativ arbeitende Chemiker mit den Vorteilen dieser Analyseverfahren vertraut machen will. So ließen sich durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) die Umlagerung des Esters **1** (Schmp. 39.4 °C) in den Silylester **2** als exothermer Peak nachweisen (105–180 °C), die Schmelzenthalpie von **1** und die Reaktionsenthalpie ermitteln und durch Multiple Lineare Regression die Aktivierungsparameter bestimmen.



H.-H. Brintzinger\*, D. Fischer,  
R. Mülhaupt, B. Rieger,  
R. Waymouth ..... 1255–1283

Stereospezifische Olefinpolymerisation mit  
chiralen Metallocenkatalysatoren

H. K. Cammenga\*,  
M. Epple\* ..... 1284–1301

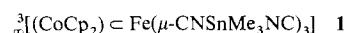
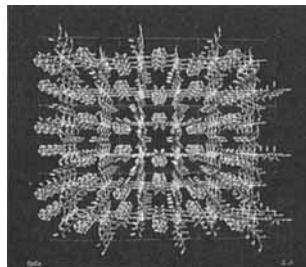
Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie

**Künstliche Enzyme auf Nucleinsäurebasis** können manchmal mehr als ihre natürlichen Analoga, die Ribozyme. Joyce et al. stellten vor kurzem ein Ribozym her, das Amidbindungen hydrolysiert, sowie ein Desoxyribozym (ein DNA-Enzym!), das mit  $Pb^{2+}$  als Cofaktor spezifisch die Phosphodiesterbindung eines Ribonucleotids spaltet. Methode der Wahl zur Synthese von RNA- und DNA-Enzymen ist die In-vitro-Selektion kombiniert mit der In-vitro-Evolution.

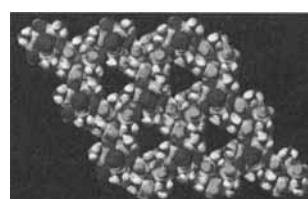
**Einige Überraschungen enthält** die vor kurzem von Volbeda et al. veröffentlichte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer [NiFe]-Hydrogenase. Beispielsweise wurde eindeutig nachgewiesen, daß der Ni enthaltende Teil des Enzyms Bestandteil eines neuartigen Cystein-verbrückten, zweikernigen Heterometallsystems ist. Im Nachhinein ist eine solche strukturelle Einheit aus der bekannten Koordinationschemie von Thiolatnickel-Komplexen erklärbar. Der Mechanismus der  $H_2$ -Oxidation durch diesen NiFe(?) Komplex ist allerdings immer noch völlig ungeklärt. – Eine große Herausforderung beispielsweise für Bioanorganiker.

## ZUSCHRIFTEN

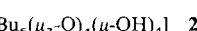
**Wie leicht verrutschte Geldrollen** liegen Stapel aus Cobaltocenium-Ionen überraschenderweise nur in jedem zweiten Hauptkanal der neuartigen Wirt-Gast-Verbindung **1** (Bild rechts), die durch spontane Selbstorganisation von  $[CoCp_2]^{+}$ ,  $Me_3Sn^+$  und  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Ionen in  $H_2O$  entsteht. Die Kombination von Röntgendiffraktometrie und Multikern-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ermöglicht Einblicke in sowohl statische als auch dynamische Strukturverhältnisse.



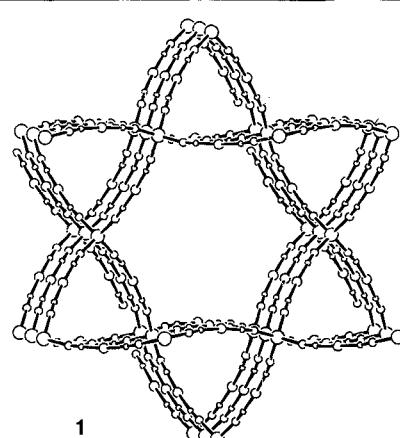
**Eindimensionale dreieckige Kanäle** kennzeichnen das neuartige Aluminiumphosphonat  $Al_2(CH_3PO_3)_3$  (rechts Kalottenmodell). Die Kanäle werden von Methylgruppen eingefasst, und das anorganische Gerüst besteht aus  $AlO_4$ -Tetraedern,  $AlO_6$ -Oktaedern und  $CH_3PO_3$ -Tetraedern in Form von 18er-Ringen.



**Ein ungewöhnlicher Käfig aus zwölf Galliumatomen** wurde bei der Oxidation von  $[tBu_2Ga(Spy)]$  und der anschließenden Hydrolyse erhalten. Die Struktur des Produkts **1** lässt sich beschreiben als ein von  $[tBuGa(\mu-X)Ga\ tBu]$ -Einheiten ( $X = O, OH$ ) überkappter Oxo-Würfel. In **1** sind wie in der ebenfalls synthetisierten **2** die Oxo- und Hydroxoliganden kristallographisch fehlgeordnet. H-Spy = 2-Mercaptopyridin.



**Enantiomorphe Quarz-artige Netzwerke** **1** aggregieren spontan in Lösungen, die  $Zn^{II}$  und  $[Au(CN)_2]^-$  enthalten.  $Zn^{II}$  dient im Netz als tetraedrischer Knotenpunkt und  $[Au(CN)_2]^-$  als angenähert lineares und sehr langes  $Zn \cdots Zn$ -Verbindungsstück. Sechs solcher unabhängigen Netzwerke, alle mit derselben Händigkeit, durchdringen sich gegenseitig.



P. Burgstaller,  
M. Famulok\* ..... 1303–1307

Synthetische Ribozyme und das erste  
Desoxyribozym

M. A. Halcrow\* ..... 1307–1310

Die Struktur der [NiFe]-Hydrogenase aus *D. gigas* und die Art ihres Nickelkomplexes

P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer\*,  
D. C. Apperley, N. A. Davies,  
R. K. Harris\* ..... 1311–1313

$[(CoCp_2) \subset Fe(\mu-CNSnMe_3NC)_3]$ : eine  
reine Organometall-Kanaleinschlußverbin-  
dung

K. Maeda\*, J. Akimoto, Y. Kiyozumi,  
F. Mizukami ..... 1313–1315

AlMepO- $\alpha$ , ein Aluminiummethylphos-  
phonat mit offener Gerüststruktur und ein-  
dimensionalen, von organischen Gruppen  
eingefaßten Kanälen

C. C. Landry, C. J. Harlan,  
S. G. Bott, A. R. Barron\* ..... 1315–1317

Galloxan- und Alumoxanhydroxide:  
 $[Ga_{12}tBu_{12}(\mu_3-O)_8(\mu-O)_2(\mu-OH)_4]$  und  
 $[Al_6tBu_6(\mu_3-O)_4(\mu-OH)_4]$

B. F. Hoskins, R. Robson\*,  
N. V. Y. Scarlett ..... 1317–1318

Sechs sich gegenseitig durchdringende  
Quarz-artige Netzwerke in der Struktur von  
 $ZnAu_2(CN)_4$

**Zwei sich Catena-artig durchdringende, zueinander enantiomorphe Netzwerke** kondensierter tetragonaler Antiprismen  $\text{RhBi}_{8/2}$  enthält  $\text{RhBi}_4$  im Kristall. Die Elektronen-Lokalisierung-Funktion ELF zeigt, daß lediglich an der Peripherie der Netzwerke hohe Lokalisierungen der Valenzelektronen auftreten (freie Elektronenpaare der Bi-Atome), während die Valenzelektronen innerhalb der Netze delokalisiert sind. Die gesamte Organisation wird durch die Periodische Knotenfläche (PNS)  $I_2\text{-Y}^{**}$  perfekt beschrieben. Sie trennt die Bereiche niedriger Lokalisierung in den Polyeder-Netzwerken von der hyperbolischen Schicht der freien Elektronenpaare.

Y. Grin, U. Wedig,  
H. G. von Schnering\* ..... 1318–1320

Hyperbolische Elektronenpaar-Struktur in  
 $\text{RhBi}_4$

**Das optische Drehvermögen von Poly(propylenimin)-Dendrimeren** mit 64 identischen, enantiomerenreinen Aminosäureresten als Endgruppen geht gegen Null. Dieses bemerkenswerte Phänomen ist darin begründet, daß die dichtgepackte, über Wasserstoffbrücken vielfach verbundene Oberfläche dieser Dendrimere mehrere definierte Konformationen einnimmt, was zu einer internen Kompensation der optischen Aktivität führt.

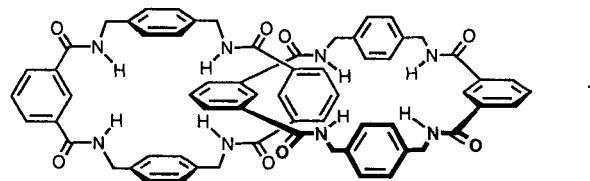
J. F. G. A. Jansen, H. W. I. Peerlings,  
E. M. M. de Brabander-Van den Berg,  
E. W. Meijer\* ..... 1321–1324

Optische Aktivität chiraler dendritischer Oberflächen

**Acht Moleküle kondensieren** in einem Schritt und in 20 % Ausbeute zu **1**, dem bisher kleinsten [2]Catenan. Der Hohlraum eines der identischen Makrocyclen des Catenans ist nur  $4 \times 6 \text{ \AA}$  groß. Seine Struktur ist durch eine Vielfalt von H-Brücken und durch verzahnt gestapelte Moleküle gekennzeichnet.

A. G. Johnston, D. A. Leigh\*,  
R. J. Pritchard,  
M. D. Deegan ..... 1324–1327

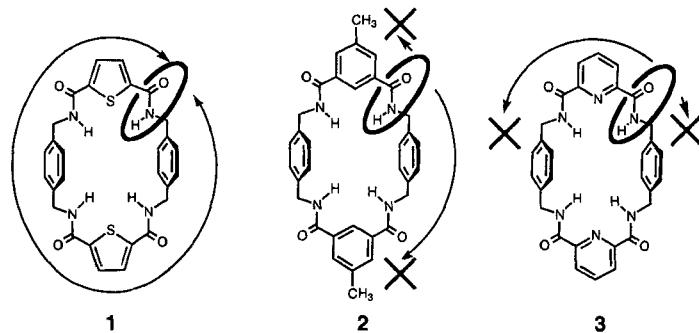
Einfache Synthese eines Benzylamid-[2]Catenans und seine Festkörperstruktur



**Gezielt beeinflussen** lassen sich die dynamischen Eigenschaften von Benzylamid-[2]Catenanen wie **1–3** sowohl durch sterische als auch durch elektronische Faktoren. Dies ist, wie ihre einfache Synthese, Thema dieses Beitrags.

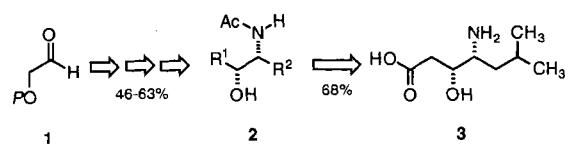
A. G. Johnston, D. A. Leigh\*,  
L. Nezhat, J. P. Smart,  
M. D. Deegan ..... 1327–1331

Strukturell variantenreiche und dynamisch vielseitige Benzylamid-[2]Catenane, die direkt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zugänglich sind



**Durch elektrophile  $\alpha$ -Alkylierung und nucleophile 1,2-Addition** sind *syn*-1,2-Aminoalkohole **2** in guten Ausbeuten und mit hohen Selektivitäten (89 bis >99 % *de*, 94 bis ≥99 % *ee*) ausgehend von Glycolaldehyd **1** (*P* = Schutzgruppe) zugänglich. Diese Methode, bei der **1** zunächst in chirale Hydrazone überführt wird, eröffnet einen flexiblen, stufenarmen Zugang zu  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -hydroxysäuren wie Statin **3**, einem essentiellen Bestandteil von natürlichen Peptid-Enzyminhibitoren ( $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = i\text{Bu}$ ).

D. Enders\*, U. Reinhold ..... 1332–1334



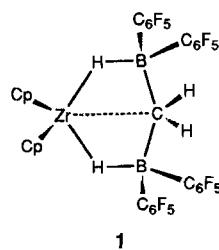
Diastereo- und enantioselektive Synthese von 1,2-Aminoalkoholen aus Glycolaldehyd-Hydrazonen – asymmetrische Synthese von (*R,R*)-Statin

**Symmetrische, unsymmetrische und verbrückte perfluorierte Trialkylphosphane** und Diphosphane sind erstmals mit einer allgemein anwendbaren Synthesemethode zugänglich. Dazu werden Trialkylphosphane mit elementarem Fluor zu Difluor-tris(perfluoralkyl)phosphoranen umgesetzt, die anschließend mit  $P(SiMe_3)_3$  zu den gewünschten perfluorierten Phosphanen wie  $P(CF_2CF_3)_3$  oder  $P(CF_2CF_3)_2[(CF_2)_3CF_3]$  reduziert werden.

J. J. Kampa, J. W. Nail,  
R. J. Lagow\* ..... 1334–1337

Die Synthese von Tris(perfluoralkyl)phosphanen

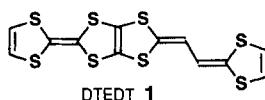
**Das Strukturisomer 1 eines potentiell sehr aktiven Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysators** ist eines der Produkte der Umsetzung von  $[Cp_2ZrMe_2]$  mit dem stark elektrophilen Boran  $HB(C_6F_5)_2$ . Ungewöhnlichstes Strukturmerkmal von 1 ist ein fünffach koordiniertes Kohlenstoffatom. Unter Normalbedingungen ist 1 allerdings völlig unreaktiv gegenüber Ethylen.



R. E. von H. Spence, D. J. Parks,  
W. E. Piers\*, M.-A. MacDonald,  
M. J. Zaworotko,  
S. J. Rettig ..... 1337–1340

Konkurrierende Reaktionswege bei der Reaktion von Bis(pentafluorophenyl)boran mit Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylzirconium: Methan-Eliminierung oder Methyl-Hydrid-Austausch und ein Beispiel für fünffach koordinierte Kohlenstoff

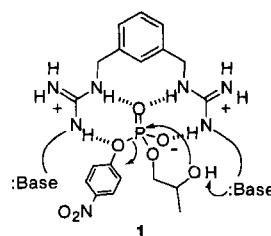
**Unterhalb 4 K supraleitend** ist das  $[Au(CN)_2]$ -Salz des Radikalkations von 1. Die Donoren weisen ein zweidimensionales  $\pi$ -Elektronensystem auf und liegen im Kristall in einer stapelförmigen Anordnung vor. Wegen der großen Wechselwirkungen zwischen den Stapeln erhält man eine geschlossene Fermi-Oberfläche.



Y. Misaki\*, N. Higuchi, H. Fujiwara,  
T. Yamabe\*, T. Mori\*, H. Mori\*,  
S. Tanaka ..... 1340–1343

(DTEDT) $[Au(CN)_2]_{0.4}$ : ein organischer Supraleiter mit neuartigem  $\pi$ -Elektronengehürt – vinyloges, anellierte Tetraphiafulvalen

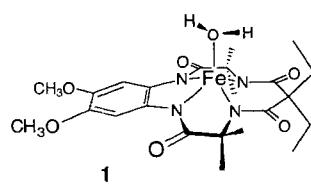
**Bis zu 290mal schneller** wird die Umesterung von 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat durch die Zugabe von Bis(guanidinium)-Katalysatoren, die selbst die erforderliche Base mitbringen. Die Kombination aus angebundener Base und elektrostatischer Komplementarität von Substrat und Rezeptoreinheit (siehe Komplex 1) machen den Katalysator zu einem effizienten Enzymmimeticum. Solche Verbindungen sind möglicherweise als künstliche Nucleasen auch therapeutisch einsetzbar.



V. Jubian, A. Veronese, R. P. Dixon,  
A. D. Hamilton\* ..... 1343–1345

Beschleunigung der Umesterung eines Phosphorsäurediesters durch basen-substituierte Bis(alkylguanidinium)-Rezeptoren

**Der Tetraamidoligand und nicht das Eisenzentrum** wird bei der Synthese von 1 aus dem entsprechenden, identisch koordinierten  $Fe^{III}$ -Komplex oxidiert; dies konnte durch eine Kristallstrukturanalyse, Mößbauer- und ESR-Spektroskopie sowie magnetische Messungen belegt werden. Der fünffach koordinierte Komplex 1 ist der erste oxidierte  $Fe^{III}$ -Komplex mit einem biologisch relevanten Aquagliganden.



M. J. Bartos, C. Kidwell,  
K. E. Kauffmann, S. W. Gordon-Wylie,  
T. J. Collins\*, G. C. Clark, E. Münck\*,  
S. T. Weintraub ..... 1345–1348

Ein stabiler Aquaeisen(III)-Komplex mit  $S = 1$ : Struktur und spektroskopische Eigenschaften

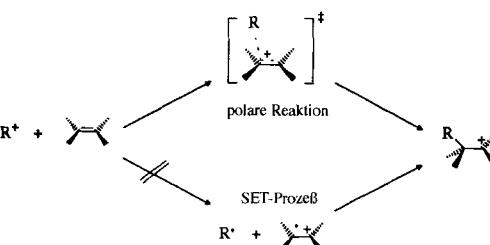
**$Mn_4N_4$ - und  $Co_4N_4$ -Würfel mit fast quadratischen Flächen** sind in den Verbindungen 1 und 2 enthalten. Diese wurden durch eine Schmelzreaktion aus wasserfreiem  $MX_2$  und  $Me_3Si-NPEt_3$  gewonnen. 1 und 2 sind die ersten Phosphaniminatokomplexe von Mangan(II) und Cobalt(II) mit Heterocubanstruktur.



H.-J. Mai, R. Meyer zu Köcker,  
S. Wocadlo, W. Massa,  
K. Dehnicke\* ..... 1349–1350

Phosphaniminatokomplexe von Mangan und Cobalt mit Heterocubanstruktur

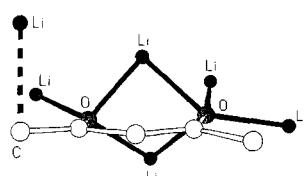
Um mindestens acht Zehnerpotenzen sind die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Addition von  $R^+$  an  $\pi$ -Elektronensysteme größer als die für einen Einelektronentransferprozeß berechneten. Damit ist klar, daß bei diesen Reaktionen im allgemeinen keine Radikal-Intermediate gebildet werden, sondern die C-C- $\sigma$ -Bindung während der Ladungsübertragung geknüpft wird (siehe Schema rechts).



M. Patz, H. Mayr\*, J. Maruta,  
S. Fukuzumi\* ..... 1351–1353

Reaktionen von Carbokationen mit  $\pi$ -Nucleophilen: polarer Mechanismus statt Outersphere-Elektronentransfer

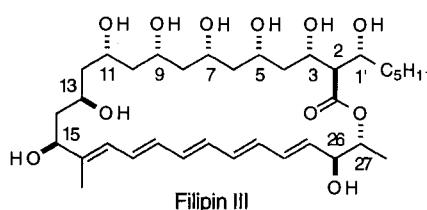
Die komplizierte hexamere Struktur des „Dicarbanion“-Komplexes, der durch Dilithierung des  $\beta$ -Diketons Acetylaceton (acac) erhalten wird, wurde nun aufgeklärt. Bemerkenswert sind das  $(LiO)_{12}$ -Gerüst und die drei koordinativ unterschiedlichen acac-Dianionen, von denen eines überraschenderweise eine  $(\mu_4\text{-O})\text{-Li}_4$ -Verbrückung sowie eine schwache Li-C(H<sub>2</sub>)-Bindung aufweist (schematische Darstellung rechts).



W. Clegg, L. Horsburgh,  
R. E. Mulvey\*, M. J. Ross ..... 1353–1355

Kristallstruktur von Dilithioacetylacetone: ein  $(LiO)_{12}$ -Käfigmoleköl mit schwacher Li-C-Bindung und selektiver THF-Solvatation

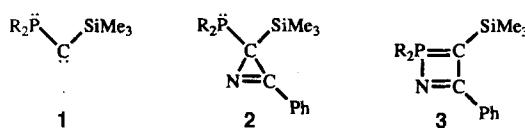
Mit NMR-Spektroskopie, Mosher-Esteranalyse, Abbaureaktionen und Synthese der C26-C27-Einheit konnte die relative und absolute Konfiguration des Naturstoffs Filipin III, eines Antibiotikums, ermittelt werden. Die relativen Konfigurationen der neun Stereozentren der „oberen Molekülhälfte“ wurden mit Hilfe von drei Acetonidderivaten bestimmt, die in zweistufigen Schutzgruppenreaktionen entstanden.



S. D. Rychnovsky\*,  
T. T. Richardson ..... 1355–1358

Relative und absolute Konfiguration von Filipin III

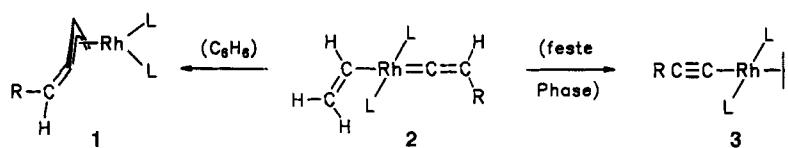
Als vielseitiger Synthesebaustein erweist sich das stabile Phosphinocarben 1: Mit Benzonitril reagiert es zum 2H-Azirin 2, das in Dichlormethan mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II) zum 1,2*λ*<sup>5</sup>-Azaphosphet 3 umgelagert werden kann. R = (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N.



G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo,  
F. Dahan, G. Bertrand\* ..... 1358–1359

Synthese eines 2*H*-Azirins durch [1 + 2]-Cycloaddition eines Phosphinocarbens an ein Nitril und anschließende Ringerweiterung zu einem 1,2*λ*<sup>5</sup>-Azaphosphet

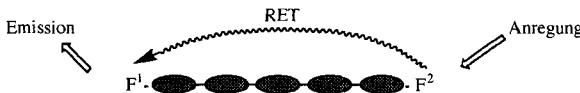
Eine Isomerisierung unter C-C-Verknüpfung tritt bei Verbindungen des Typs *trans*-[Rh(=C=CHR)R'L<sub>2</sub>] ein: In Benzol bei 25–30 °C reagieren die Spezies mit R' = CH<sub>3</sub> zu  $\pi$ -Allyl- und mit R' = CH=CH<sub>2</sub> (= 2) zu  $\pi$ -Butadienyl-Komplexen 1, und zwar ohne Zugabe eines Substrats. In fester Phase entstehen dagegen aus 2 die Alkinyl(ethen)-Verbindungen 3 (R = Ph, *t*Bu; L = PiPr<sub>3</sub>).



R. Wiedemann, J. Wolf,  
H. Werner\* ..... 1359–1361

C-C-Verknüpfungsreaktionen als neue Syntheseroute für  $\pi$ -Allyl- und  $\pi$ -Butadienyl-rhodium-Komplexe

**Ein resonanter Energietransfer (RET, siehe schematische Darstellung)** wurde bei einem neuartigen Endoglucanase-Aktivitätsassay genutzt. Dabei wird die Änderung der Fluoreszenzintensität eines fluorophortragenden Oligosaccharid-Substrats bei dessen Hydrolyse verfolgt. Die Bestimmung der Enzymaktivität der für die Metabolisierung von Stärke wichtigen Endoglucanase  $\alpha$ -Amylase ist z.B. für die Diagnostik von Entzündungen der Bauch- und der Ohrspeicheldrüse von Bedeutung.  $F^1$ ,  $F^2$  = Fluorophor, ● = Zuckerbaustein.



N. Payre, S. Cottaz,  
H. Driguez\* ..... 1361–1364

Chemoenzymatische Synthese eines zweifach modifizierten Pentasaccharids als Substrat für einen  $\alpha$ -Amylase-Assay durch Fluoreszenzlösung

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

- Designing the Molecular World. Chemistry at the Frontier** · P. Ball  
**Computer Simulations of Biomolecular Systems. Theoretical and Experimental Applications. Vol. 2** · W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, A. J. Wilkinson  
**The Chemistry of Metal CVD** · T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith  
**Practical Surface Analysis. Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy** · D. Briggs, M. P. Seah

- R. Fahnstich ..... 1365  
M. Nilges ..... 1365  
R. A. Fischer ..... 1366  
H. Bubert ..... 1367

### Autorenregister und Konkordanz 1369

### Stichwortregister 1368

### Vorschau 1370

### Berichtigung 1364

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

*Chemistry—A European Journal* finden Sie nach S. 1370 mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.