

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

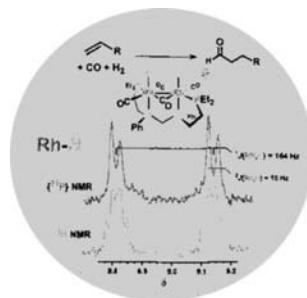
Wichtig, Wichtig!
Editorial von
H. tom Dieck
in CHEMISTRY

1996
108/19

Seite 2297–2416

TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen neuartigen Carbonylhydridorhodium(II)-Komplex, der als aktiver Katalysator für die regioselektive Hydroformylierung vorgestellt wird, sowie Ausschnitte aus dem In-situ-500MHz-¹H-NMR- und dem ⁻¹H{³¹P}-NMR-Spektrum dieser Verbindung. Die ungewöhnlich große Kopplungskonstante von 164 Hz ist nicht einer *trans*-²J(P,H)-, sondern einer ¹J(Rh,H)-Kopplung zuzuordnen. Mehr über die Eigenschaften dieses zweikernigen Rhodiumkomplexes berichten Stanley et al. auf Seite 2402 ff.



AUFSÄTZE

Die Identifizierung von Vertebraten-Genen ist oft wegen ihrer Analogie zu *Drosophila*-Genen möglich. Sie ist für das Verständnis der Vertebraten-Entwicklung auf genetischem Niveau von großer Bedeutung. Diese Homologie zeigt, daß einige Eigenschaften von Organismen unterschiedlicher Tierstämme konserviert sind und damit ein gemeinsamer Entwicklungsplan vorliegen muß. Ein Vergleich der Musterbildung bei Fliegen und Vertebraten gelang beispielsweise durch Mutagenesen am Zebrafisch.

Die Etablierung von Inzuchlinien aus einzelnen mutagenisierten Fliegen war ein wesentlicher Bestandteil des in Heidelberg von C. Nüsslein-Volhard und E. Wieschaus angewendeten Mutageneseschemas. Es wurden so nach zwei Generationen durch Inzucht homozygote Fliegen erhalten, deren Entwicklung mit der ihrer heterozygoten Geschwister verglichen werden konnte. Aus den Ergebnissen ausreichend vieler mutagenisierter Stämme wurden bahnbrechende Erkenntnisse über die Ursachen der frühen Embryonalentwicklung gewonnen.

Inhalt

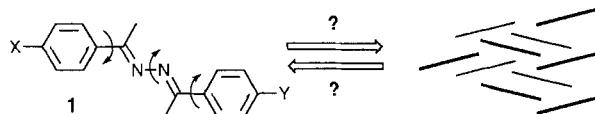
C. Nüsslein-Volhard* 2316–2328

Die Identifizierung von Genen, die die Entwicklung bei Fliegen und Fischen steuern (Nobel-Vortrag)

E. Wieschaus* 2330–2337

Von molekularen Mustern zur Morphogenese – die Lehren aus Untersuchungen mit der Fruchtfliege *Drosophila* (Nobel-Vortrag)

Das Kristall-Engineering ist trotz mancher Erfolge nach wie vor eher Schlagwort als Realität. So läßt sich häufig die Struktur, in der eine Verbindung – etwa **1** – kristallisiert, genausowenig voraussagen wie Molekülparameter, die von dieser abhängen, denn trotz kleiner Energieunterschiede können stark unterschiedliche Strukturen auftreten.



Die beiden universell vorkommenden, ribosomalen Elongationsfaktoren ET-Tu und EF-G sind Archetypen der großen Klasse der G-Proteine, die eine Vielzahl zellulärer Prozesse nach einem einheitlichen Schema regulieren. Die in den letzten Jahren gelungene Charakterisierung verschiedener Konformationen der Elongationsfaktoren im Kristall gewährt aufregende Einblicke in die Funktion von G-Proteinen und in den Mechanismus der Proteinbiosynthese.

J. J. Wolff* 2339–2341

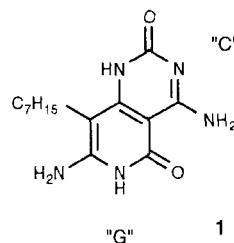
Kristallpackung und Molekülgestalt

K. H. Nierhaus* 2342–2345

Die Tricks der ribosomalen Elongationsfaktoren

ZUSCHRIFTEN

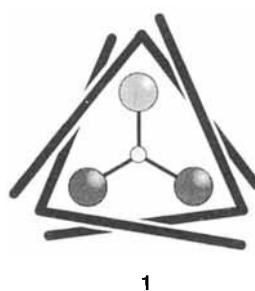
Unendliche Kanäle mit einem Durchmesser von 10.5 Å liegen im Kristall des DNA-Basenhybrids **1** vor. Sie entstehen durch Wechselwirkung zwischen hexagonalen, makrocyclischen Aggregaten aus je sechs Molekülen **1**. Diese Verbindung weist die spezifischen Wasserstoffbrückenbindungs muster „C“ und „G“ der Nucleinsäurebasen Cytosin bzw. Guanin in einer räumlich fixierten Orientierung auf, so daß die Selbstorganisation von **1** eindeutig zum Hexamer führt.



M. Mascal*, N. M. Hecht,
R. Warmuth, M. H. Moore,
J. P. Turkenburg 2348–2350

Programmierung eines Wasserstoffbrückenbindungs-Codes zur spezifischen Bildung eines Supermakrocyclus

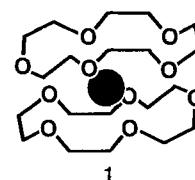
An ein Windrad erinnert das neuartige Tripelhelicat $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{OL}_3]$ **1**. Der neutrale, gemischvalente Komplex **1** entsteht in einer Eintopfreaktion durch Selbstorganisation, indem der fünfzählige Ligand L, ein bis(tetrazolyl)substituiertes Pyridindicarbon-säureamid, tritop drei in einer Dreiecksebene liegende Eisen-Ionen miteinander verknüpft. Das Zentrum von **1** bildet ein $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion. Auffällig an **1** ist dessen strukturelle Ähnlichkeit mit dreikernigen Carboxylatoeisen-Komplexen.



R. W. Saalfrank*, S. Trummer,
H. Krautscheid, V. Schünemann,
A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler,
J. Daub 2350–2352

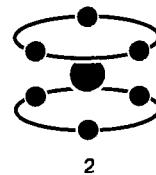
Ein neutraler, tripelhelicaler, gemischvalenter μ_3 -Oxotrieisen-Komplex

Kronenether haben Zuwachs bekommen! Neben den Kronenether-Sandwichkomplexen **1** existieren topologisch äquivalente Metallakronenether-Sandwichkomplexe **2**. Diese entstehen in einer Eintopfreaktion durch Selbstorganisation und wurden in einem Fall durch eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert.

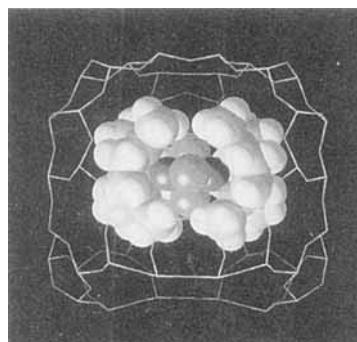


R. W. Saalfrank*, N. Löw, F. Hampel,
H.-D. Stachel 2353–2354

Der erste Metallakronenether-Sandwichkomplex

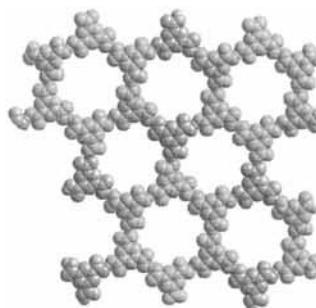


Bei Adsorption eines cyclischen Amin-liganden in einen Mn-ausgetauschten Faujasit entstehen in den Hohlräumen des Zeoliths die entsprechenden Amin-Mn-Komplexe. Diese „Amin-Mn-Zeolithe“ sind neuartige Katalysatoren, die in Gegenwart von Wasserstoffperoxid eine große Zahl von Olefinen mit hoher Selektivität epoxidieren. Ein Computermodell einer möglichen katalytisch aktiven Spezies, ein Mn^{III}/Mn^{IV}-Dimer mit verbrückenden Sauerstoffliganden, ist rechts gezeigt.



Sich selbst durchdringenden Strukturen zu entgehen

ist die Kunst, wenn man auf der Basis von Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure) Wabengitter aufbauen will, die die trigonale Symmetrie dieser Verbindung widerspiegeln und Hohlräume für die Aufnahme von Gastmolekülen enthalten. Daß dies gelingt, zeigen die Strukturen zweier Verbindungen, die als Kationen *N,N*-Dicyclohexylammonium oder *N,N*-Dimethylammonium enthalten. Diese ergeben, verglichen mit der Kristallstruktur der Trimesinsäure, expandierte bzw. kontrahierte Wabengitter mit Hohlräumen, deren Innendurchmesser 12.7 bzw. 10.4 Å (Ausschnitt aus der Struktur siehe rechts) betragen.

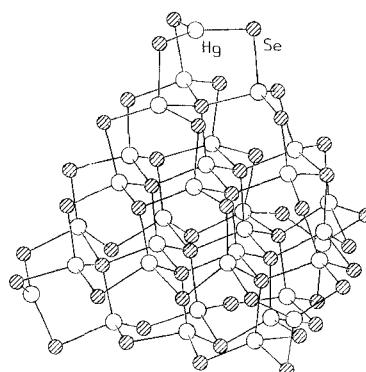


D. E. De Vos, J. L. Meinershagen,
T. Bein* 2355–2357

Trimethyltriazacyclonan(mangan)-Komplexe in Zeolithen als hochselektive Epoxidierungskatalysatoren

rote Kristalle von 1 wurden durch Umsetzung von Hg^{II}-Salzen mit PhSeSiMe₃ in organischen Lösungsmitteln erhalten. Je nach eingesetzter Hg^{II}-Quelle und Bedingungen kristallisiert 1 in der kubischen Raumgruppe *P*23 oder in der trigonalen *P*3₂. Der Durchmesser des kubisch kristallisierenden Clusters beträgt ca. 2400 pm (Bild des Hg₃₂Se₅₀-Clustergerüstes siehe rechts). Weiterhin wurden die anderen Titelverbindungen hergestellt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

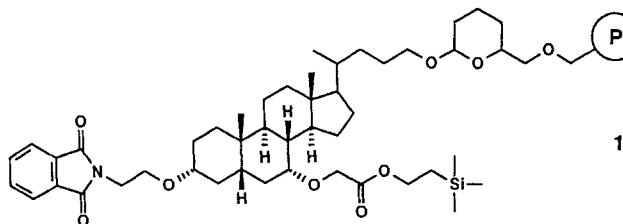
[Hg₃₂Se₅₀(SePh)₃₆] 1



S. Behrens, M. Bettenhausen,
A. C. Deveson, A. Eichhöfer,
D. Fenske*, A. Lohde,
U. Woggon 2360–2363

Synthese und Struktur der Nanocluster [Hg₃₂Se₅₀(SePh)₃₆], [Cd₃₂Se₁₄(SePh)₃₆-(PPh₃)₄], [Et₂P(Ph)C₄H₈OSiMe₃]₅·[Cd₁₈I₁₇(PSiMe₃)₁₂] und [Et₃NC₄H₈OSiMe₃]₅[Cd₁₈I₁₇(PSiMe₃)₁₂]

Einen vollständigen β-Turn imitiert das Tetrapeptidmimeticum 1, das sich daher in Peptide mit eindeutiger Laufrichtung einbauen läßt. Hergestellt wurde 1 aus Cheno-desoxycholsäure, und es ist als Baustein für Verbindungsbibliotheken aus β-Turnmimetica sehr interessant. P = polymerer Träger.

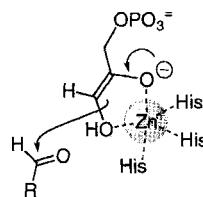


1

G. Wess*, K. Bock, H. Kleine,
M. Kurz, W. Guba, H. Hemmerle,
E. Lopez-Calle, K.-H. Baringhaus,
H. Glombik, A. Enhsen,
W. Kramer 2363–2366

Design and Synthese eines Gerüstes aus Gallensäure für die kombinatorische Chemie

Cheletkomplexierung des *cis*-Endiolats von Dihydroxyacetonphosphat (siehe Bild rechts) ist der zentrale Schritt im Katalysemechanismus Zn²⁺-abhängiger Aldolasen. Dieser Vorschlag basiert auf Inhibitierungsstudien mit Modellverbindungen für Grund- und Übergangszustand sowie auf der Röntgenstrukturanalyse eines Protein-Ligand-Komplexes. Der hohe Grad asymmetrischer Induktion an den beiden Termini der neugeschaffenen C-C-Bindung ist jetzt erklärbar.



W.-D. Fessner*, A. Schneider, H. Held,
G. Sinerius, C. Walter, M. Hixon,
J. V. Schloss* 2366–2369

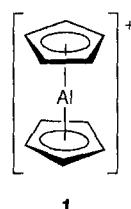
Zum Mechanismus der metallabhangigen
Aldolasen Klasse II

In einer Reinheit von > 99% wurde Ce₂@C₈₀ durch Verdampfen von Graphit und Ceroxid oder Cercarbid, Lösungsextraktion und anschließende HPLC-Reinigung gewonnen. Das Röntgenphotoemissions-Spektrum von Ce₂@C₈₀ deutet darauf hin, daß die beiden Cer-Atome im Kohlenstoffkäfig als Ce³⁺-Ionen vorliegen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer kürzlich durchgeföhrten ab-initio-Rechnung ist.

J. Ding, S. Yang* 2369–2371

Isolierung und Charakterisierung des Di-metallofullerenes Ce₂@C₈₀

Eines der letzten noch unbekannten Metallocene, das Aluminocenium-Ion [Al(η^5 -C₅H₅)₂]⁺ **1**, wurde durch Umsetzung von [AlCp₂Me] mit B(C₆F₅)₃ leicht zugänglich und ließ sich spektroskopisch charakterisieren. Der Komplex ist ein hocheffizienter Initiator für die carbokationische Polymerisation von Isobuten sowie für die industriell wichtige Isobuten-Isopren-Copolymerisation.



M. Bochmann*,
D. M. Dawson 2371–2373

Synthese und Reaktivität von [Al(C₅H₅)₂]⁺: ein hocheffizienter Initiator für die kationische Polymerisation von Isobuten

In erster Linie von der Gruppe und weniger von der Periode hängt der stabilisierende Einfluß von Elektronenpaardonor-Substituenten der ersten fünf Reihen des Periodensystems auf Carbokationen ab. Dies zeigen ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau (QCISD(T)/DZ++PP//MP2(fc)/DZ+P). Wird die EH₂-Planarisierung (E = Element der Gruppe 15) berücksichtigt, sind die Stabilisierungsgenergien durch Substituenten der Gruppe 15 nahezu konstant (ca. 95 kcal mol⁻¹ von N bis Sb relativ zu CH₃⁺); sie übertreffen die Methylstabilisierungsenergien der Chalcogene (60–66 kcal mol⁻¹, O < S ≈ Se < Te) und der Halogene (18–38 kcal mol⁻¹, F < Cl ≈ Br < I).

J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas,
P. von R. Schleyer* 2373–2376

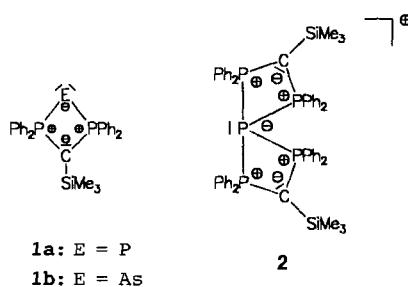
Die π -Donorfähigkeit schwerer Elemente ist nicht geringer

Anders als bei Zeolithen läßt sich die Oberflächenpolarität von amorphen, mikroporösen Mischoxiden in einem einstufigen, variablen Herstellungsverfahren gezielt auf die Polarität der Substrate einstellen. Mit diesen Materialien als Katalysatoren für selektive Oxidationen lassen sich unterschiedliche Substrate sowohl mit Wasserstoffperoxid als auch mit organischen Peroxiden bei konkurrenzfähigen Umsätzen und Selektivitäten oxidieren.

S. Klein, W. F. Maier* 2376–2379

Mikroporöse Mischoxide – Katalysatoren mit einstellbarer Oberflächenpolarität

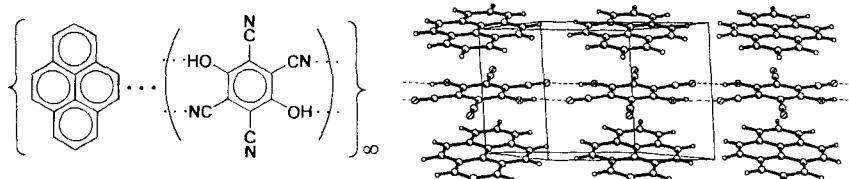
Das erste Triphosphet, **1a, und das Arsenanalagon **1b**** sind die Produkte der Reaktionen von PCl₃ bzw. AsCl₃ mit Li[C(PPh₂)₂(SiMe₃)]. Das Nebenprodukt Ph₂P(Cl)P=C(PPh₂)-(SiMe₃) sowie **1a** lassen sich mit NaBPh₄ unter Chloridabstraktion zum spirocyclischen Kation **2** mit einer pseudo-trigonal-bipyramidalen PP₄-Gerüststruktur umsetzen.



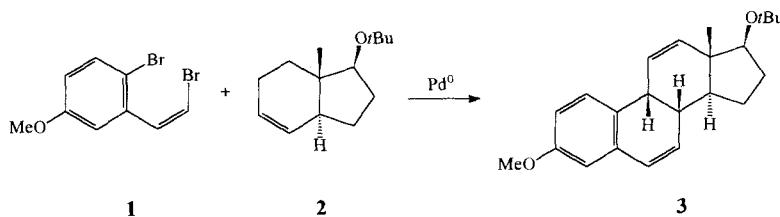
H. H. Karsch*, E. Witt,
F. E. Hahn 2380–2382

Ein Triphosphet und ein spirocyclisches Kation mit PP₄-Grundgerüst und einem 10e-Spiro-P-Atom

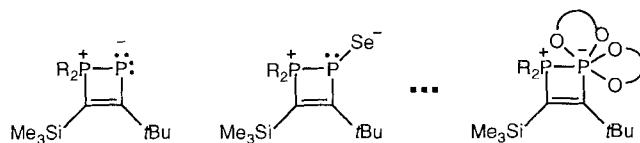
Neue Aspekte für neue Materialien könnten Donator/Acceptor-Komplexe in Wasserstoffbrücken-Netzwerken eröffnen. Drei Strukturbeispiele (eines siehe unten) werden vorgestellt: Das Fischgräten-Muster gemischt-gestapelter Donatoren und Aczeptoren kann eingebettet, das Wasserstoffsbrücken-Netzwerk kann für größere π -Donatoren durch eingelagertes Hydratwasser gestreckt und die Donator/Acceptor-Funktionen können durch Umliprotonierung vertauscht werden.



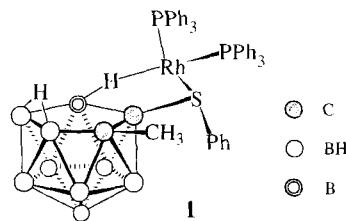
Durch doppelte Heck-Reaktion kann das pharmakologisch interessante Östrapentaen **3** regio- und stereoselektiv aus dem (*Z*)-(2-Bromethenyl)brombenzol **1** und dem Indenderivat **2** hergestellt werden. Durch Variation der Benzol- und der Indenkomponeute sowie durch nachfolgende Funktionalisierung lässt sich eine Vielzahl neuersteriger Steroide erhalten.



Ohne Zerstörung des Viererringgerüsts lässt sich die Koordinationszahl des σ^2 -Phosphoratoms eines $1\sigma^4,2\sigma^2$ -Diphospheten bis auf sechs erhöhen, wie die unten abgebildete Reihe zeigt.



Achtmal schneller als $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalysiert der Rhodacarborankomplex **1** die Hydrierung von 1-Hexen. Das Schwefelatom, das an ein Kohlenstoffatom der offenen Fläche gebunden ist, begünstigt die Wechselwirkung des Rhodiumzentrums mit den reaktiveren B-H-Ecken der offenen Fläche.



H. Bock*, W. Seitz, M. Sievert,
M. Kleine, J. W. Bats 2382–2384

Möglichkeiten pH-abhängiger Selbstorganisation von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerken

L. F. Tietze*, T. Nöbel,
M. Spescha 2385–2386

Stereoselektive Synthese von Steroiden durch Heck-Reaktion

M. Sanchez, R. Réau, F. Dahan,
M. Regitz, G. Bertrand* 2386–2388

Von $1\sigma^4,2\sigma^2$ - zu $1\sigma^4,2\sigma^n$ -Diphospheten ($n = 3–6$): die überraschende Beständigkeit der P-P-Bindung

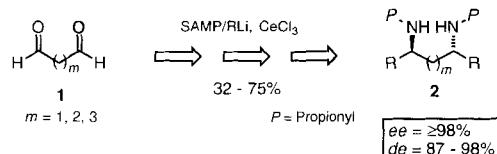
F. Teixidor, M. A. Flores,
C. Viñas*, R. Kivekäas,
R. Sillanpää 2388–2391

[Rh(7-SPh-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂]: ein neuer Carboran-Rhodiumkomplex mit erhöhter Aktivität bei der Hydrierung von 1-Alkenen

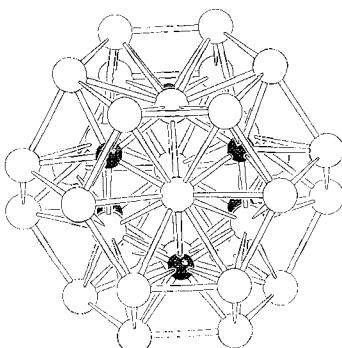
D. Enders*, M. Meiers 2391–2393

Diastereo- und enantioselektive Synthese von C₂-symmetrischen, geschützten 1, *n*-Diaminen aus Dialdehyden

Die nucleophile 1,2-Addition von Organocerverbindungen an SAMP-Hydrazone von Dialdehyden **1** ist der Schlüsselschritt in der stereoselektiven Synthese N-Propionylgeschützter, C₂-symmetrischer Diamine **2**. Durch Variation der Nucleophile und der Dialdehyde ist ein flexibler, hochdiastereo- und -enantioselektiver Zugang zu diesen Verbindungen möglich.



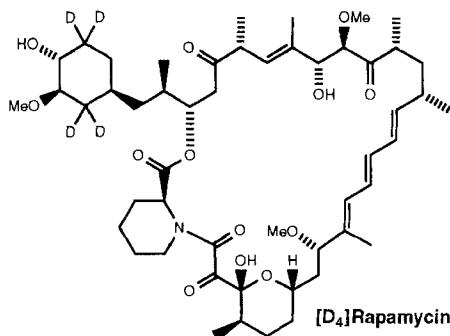
Ästhetisch Reizvolles durch Abbau und Zersetzung: Sowohl der Abbau von $[Ni_{38}C_6(CO)_{42}]^{6-}$ in CO-Atmosphäre als auch die thermische Zersetzung von $[Ni_{10}C_2(CO)_{16}]^{2-}$ führen zum neuen Carbidocluster $[Ni_{32}C_6(CO)_{36}]^{6-}$. Dessen Struktur entspricht einem großen Fragment des $M_{23}C_6$ -Gitters, das in einer Hülle aus kantenüberbrückenden Carbonylliganden stabilisiert ist. Das Metall-Kohlenstoff-Gerüst ist rechts gezeigt.



F. Calderoni, F. Demartin,
M. C. Iapalucci,
G. Longoni* 2393–2394

Synthese und Kristallstruktur des Hexanions $[Ni_{32}C_6(CO)_{36}]^{6-}$: ein ausgedehntes Fragment des $M_{23}C_6$ -Gitters, stabilisiert in einer Hülle aus kantenverbrückenden Carbonylliganden

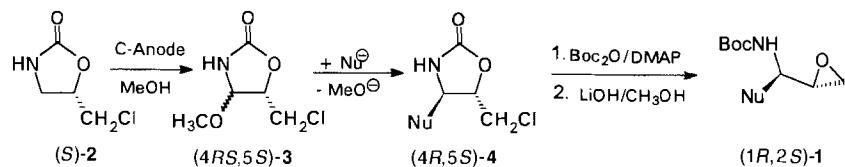
Ein bemerkenswert hoher Einbaugrad wird beobachtet, wenn man 2,2,5,5-Tetradeuterio - 3,4 - dihydroxycyclohexancarbonsäure an den Rapamycin produzierenden Organismus verfüttert. Dies ist unerwartet, da die Analyse der Gensequenz der Rapamycin-Polyketid-Synthase nahelegt, daß die freie Säure nicht die normale Vorstufe der Rapamycinbiosynthese ist.



P. A. S. Lowden, G. A. Böhm,
J. Staunton*, P. F. Leadlay 2395–2397

Die Startereinheit der Rapamycin-Polyketid-Synthase

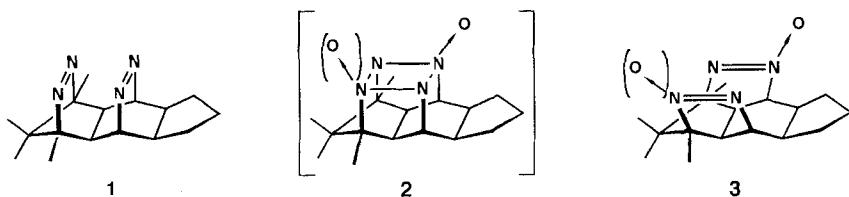
Durch anodische Oxidation sind die 5-Chlormethyl-4-methoxyoxazolidin-2-one (*4RS,5S*)- und (*4RS,5R*)-**3** in guten Ausbeuten aus (*S*)- bzw. (*R*)-**2** zugänglich. Sie sind als chirale Amidoalkylierungsreagentien durch diastereoselektiven Methoxyaustausch variabel funktionalisierbar und liefern so enantiomerenreine Aminoalkohole **4** und darüber hinaus 1-substituierte 2,3-Epoxypropylamine **1**. Diese sind als Vorstufen für Peptidmimetica hochaktuell.



K. Danielmeier, K. Schierle,
E. Steckhan* 2397–2399

Ein neues chirales, kationisches β -Aminoalkoholäquivalent: variabler Zugang zu enantiomerenreinen Bausteinen für Hydroxyethylpeptid-Isostere

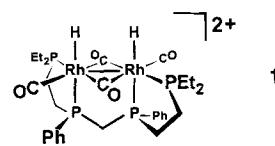
Im Bisdiazin **1 und seinen N-Oxiden** sind die beiden synperiplanaren Chromophore in der bisher vorteilhaftesten Anordnung für eine ($2_\pi + 2_\pi$)-Photocycloaddition fixiert. Die Bildung von Metathese-Isozinen **3** im Falle der Oxide wird als Bestätigung für die intermediäre Bildung der zugehörigen Tetrazetidin-Oxide **2** angesehen.



K. Exner, D. Hochstrate,
M. Keller, F.-G. Klärner,
H. Prinzbach* 2399–2402

Nahgeordnete, synperiplanare Diazin/Diazin-Substrate; $N=N/N=NO^-$ und $ON=N/N=NO$ -Photometathese-Reaktionen

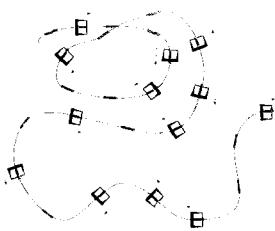
Der katalytisch aktive Komplex der homogen katalysierten, regioselektiven Hydroformylierung ist möglicherweise das zweikernige Komplex-Dikation **1**. Bemerkenswert ist die $^1J(Rh,H)$ -Kopplungskonstante von 164 Hz, die als typisch für zweikernige Rh^{II}-Komplexe mit terminalen Hydridoliganden angesehen werden kann.



R. C. Matthews, D. K. Howell, W.-J. Peng,
S. G. Train, W. D. Treleaven,
G. G. Stanley* 2402–2405

Hydroformylierungskatalyse: In-situ-Charakterisierung eines zweikernigen Dihydridorhodium(II)-Komplexes mit der bisher größten gemessenen Rh-H-NMR-Kopplungskonstante

Auffädeln, den Faden entlangwandern, abfädeln: So lassen sich die Bewegungen von Cyclophanmolekülen auf Polymerketten beschreiben (siehe Bild), die jetzt NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Wenn zuviel Verkehr ist, gibt's auch mal einen Stau.



P. E. Mason, I. W. Parsons*,
M. S. Tolley 2405–2408

„Molekülstau“ in Pseudo[n]polyrotaxanen:
eine neue Variante supramolekularer Bewe-
gung

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Houben-Weyl (Methods of Organic Chemistry)

Vol. E21a–e. Stereoselective Synthesis · G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer,
E. Schaumann

M. Shibasaki 2409

100 and More Basic NMR Experiments.

A Practical Course · S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger

K. Ibrom, L. Ernst 2409

Solving Problems with NMR Spectroscopy

· Atta-ur-Rahman, M. I. Choudhary

L. Ernst, K. Ibrom 2410

Polycyclische Aromaten

· M. Zander

R. Faust 2411

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

SERVICE

- Neue Produkte 2309
- Stellenanzeigen 2311
- Veranstaltungen 2329, 2338
- Stichwortregister 2412
- Autorenregister und Konkordanz 2413
- Vorschau 2414

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