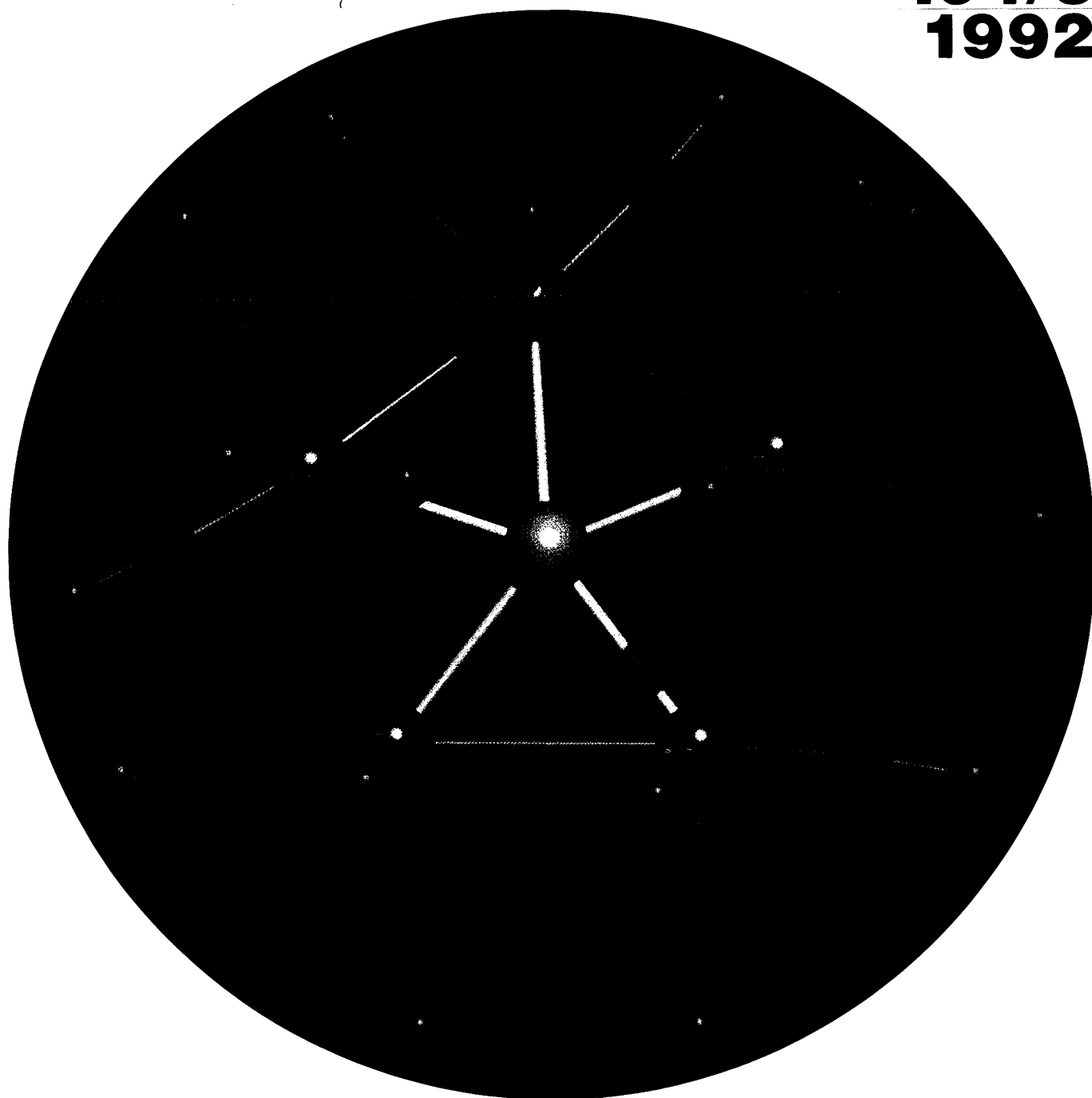


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104/3
1992



Aufsätze: Iodoniumverbindungen · Benzolkomplexe · Hochauflösungsspektroskopie
Highlights: Quantenchemie und Strukturen · C₆₀ · Zucker in der Synthese ·
Bindungslängenisomerie · nacktes Fluorid

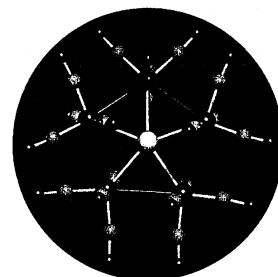
ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

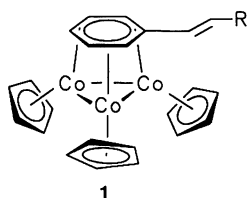
104 (1992) 3

Das Titelbild zeigt die ästhetisch reizvolle Struktur des hochsymmetrischen Dianions $[(\mu_5\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_5]^{2-}$. Fünf Manganatome (rot) bilden einen Fünfring, der in einer flachen Briefumschlag-Konformation vorliegt. Jedes Manganatom ist annähernd oktaedrisch von zwei axialen und zwei äquatorialen Carbonylgruppen (C-Atome grün, O-Atome blau) sowie zwei benachbarten Manganatomen umgeben. In der Mitte dieses *cyclo*- $[\text{Mn}_5(\text{CO})_{20}]$ -„Liganden“ befindet sich – wie eine Spinne im Netz – ein In-Atom, das mit jedem Mn-Atom bindende Wechselwirkungen eingeht. Diese pentagonal-planare Koordination ist normalerweise energetisch erheblich ungünstiger als die trigonal-bipyramidale oder die quadratisch-pyramidale und wurde bisher auch nur beobachtet, wenn sie im Sinne einer virtuellen pseudo-pentagonal-bipyramidalen Struktur gedeutet werden kann. Mehr über diese ungewöhnliche Koordinationsverbindung berichten M. Schollenberger, B. Nuber und M. L. Ziegler † auf S. 329 ff. Nicht minder aufsehenerregend ist die Struktur von $[\text{Ni}(\text{P}t\text{Bu})_6]$, das ein hexagonal-planar koordiniertes Ni-Atom enthält und über das R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen und U. Schneider auf S. 312 ff. berichten.



Aufsätze

Mehrkernkomplexe mit Arenbrücken sind keine Exoten mehr! Benzol und seine Derivate erweisen sich im Gegenteil als äußerst flexible Liganden, die sich verschiedensten Metallkomplexfragmenten gut anzupassen vermögen. Nirgendwo sonst findet man auf so viele Arten verzerrte und verbogene Benzolringe. Aren-Metall-Mehrkernkomplexe sind auch als Modellverbindungen von beträchtlichem Interesse: Die Kenntnis von Molekülstruktur und Ligandendynamik der Dreikernkomplexe 1 beispielsweise trägt wesentlich zum Verständnis der Bindung von Arenen an Metallcluster und an Metalloberflächen bei.

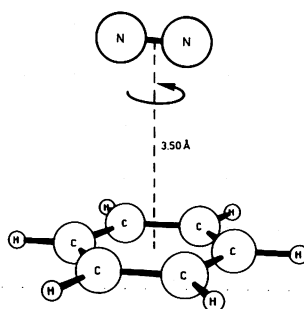


H. Wadepohl*

Angew. Chem. 1992, 104, 253... 268

Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen

Neue Methoden in der Laserspektroskopie ermöglichen die Beobachtung spektraler Feinstrukturen auch an größeren Molekülen und supramolekularen Systemen. So gelang z.B. eine Auflösung der Bandenstruktur des Benzolspektrums in die vielen individuellen Rotationslinien. Die Analyse des Spektrums ergab, daß neben der anharmonischen Kopplung auch die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung (Coriolis-Kopplung) eine wichtige Rolle bei der Schwingungsverteilung spielt. Auch für den Benzol-N₂-van-der-Waals-Komplex – ein wichtiger Prototyp supramolekularer Systeme – konnte die genaue Struktur (rechts im Bild) ermittelt werden.

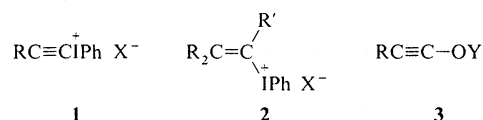


H. J. Neusser*, E. W. Schlag

Angew. Chem. **1992**, *104*, **269**... 280

Hochauflösungsspektroskopie unter der Dopplerbreite

Obwohl man organische Iod(III)-Verbindungen schon über hundert Jahre kennt und Alkine und Alkene ebenfalls altbekannt sind, waren Verbindungen vom Typ **1** und **2** bis vor wenigen Jahren unbekannt. Vor allem die Alkynyliodoniumsalze **1** haben sich inzwischen als wertvolle Reagentien erwiesen, da sie leicht in nucleophilen Substitutionen reagieren. So machten sie beispielsweise die bis dahin unzugänglichen Alkynylester **3**, Y = SO₂Ar, COR', PO(OR')₂, synthetisierbar.



P. J. Stang*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **281**... 292

Alkynyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen [Neue synthetische Methoden (86)]

Highlights

Fast schon eine chemische Glaubensfrage: Gibt es Bindungslängenisomerie oder gibt es sie nicht? Aufmerksam wurde man auf dieses Schein(?)phänomen erstmals im Jahre 1971 durch Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an oktaedrischen Molybdän-Oxokomplexen, die sich bei *gleicher* Anordnung der Liganden *nur* in der Länge der Mo-O-Bindung unterschieden, und zwar signifikant. Auch die theoretische Deutung dieses und weiterer Beispiele für Bindungslängenisomerie blieb nicht aus – womit einer endgültigen Etablierung dieses Begriffs eigentlich nichts mehr im Wege stand, wenn nicht neuere experimentelle Studien bewiesen hätten, daß die unterschiedlichen Bindungslängen letztlich ein Artefakt sind, hervorgerufen durch Verunreinigungen im Kristall. Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung jeweils zweier Formen von [Nb(E)Cl₃(PMe₃)₃] (E = O,S) durch Gibson, McPartlin et al. (*Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1021) scheint die Frage jedoch wieder offen.

J. M. Mayer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **293**... 295

Bindungslängenisomere: Fakt oder Artefakt?

Die große Zahl funktioneller Gruppen und stereogener Zentren war wohl der Hauptgrund dafür, daß Zucker und Zuckerderivate bisher nur wenig als Hilfsverbindungen bei asymmetrischen Synthesen eingesetzt wurden – zu Unrecht, wie neuere Publikationen über hoch enantioselektive Alkylierungen, Aldoladditionen, Aminosäuresynthesen, Cyclopropanierungen und Diels-Alder-Reaktionen, allesamt mit Zuckerauxiliaren durchgeführt, zeigen. Darüber hinaus sind diese Verbindungen in der Regel einfach zugänglich und preiswert, und damit für einen noch wesentlich breiteren Einsatz in der asymmetrischen Synthese prädestiniert.

H.-U. Reißig*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **295**... 297

Zucker als chirale Auxiliare für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Quantenchemische Aussagen über Molekülstabilitäten als Anreiz zur Synthese bis dahin unbekannter Verbindungen erfordern in jedem Fall, daß die rechnerisch bestimmte Struktur nach allen Regeln der Kunst als Minimumsstruktur identifiziert wurde. Daß darüber hinaus die Kinetik nicht vernachlässigt werden darf, zeigt die hier diskutierte Arbeit von Pople et al. Eine Minimumsstruktur hat nur dann Aussicht auf experimentelle Realisierung, wenn die das Energieminimum umgebenden Aktivierungsbarrieren eine bestimmte Mindesthöhe haben. Daher sollten Strukturen nicht nur energetisch, sondern auch unter diesem Gesichtspunkt klassifiziert werden.

R. Janoschek *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **297**... 299

Strukturen, Strukturen und Strukturen

Natürlich nicht in chemischer Umgebung – so lautet die Antwort auf die Titelfrage. Allerdings wurden 1991 zwei Reagentien beschrieben, die fast nackte Fluorid-Ionen verfügbar machen: K. O. Christe et al. synthetisierten erstmals reines $\text{Me}_4\text{N}^+\text{F}^-$, mit dem komplexe Fluoroanionen mit hohen Koordinationszahlen, z. B. $[\text{XeF}_5]^-$ und $[\text{IF}_8]^-$, hergestellt wurden, und R. Schwesinger et al. gelang die Darstellung von wasserfreiem $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3]^+\text{F}^-$, das einen extrem großen Kation-Anion-Abstand aufweist und besonders als Reagens in der organischen Synthese Verwendung finden dürfte.

K. Seppelt *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **299**... 300

Gibt es das nackte F^- -Ion?

Fullerene – das Wichtigste in Kürze könnte als Motto über diesem Highlight stehen, dessen Thema ihre facettenreiche Chemie, vor allem die von C_{60} , ist. Es werden die inzwischen schon sehr zahlreichen Ergebnisse der metallorganischen und organischen Chemie des intakten C_{60} -Gerüsts sowie die endohedralen Metall- und Edelgaskomplexe von Fullerenen kurz vorgestellt. Dabei wird die große Faszination der Fullerene deutlich.

H. Schwarz *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **301**... 305

C_{60} -Fulleren als Tummelplatz für chemische Manipulationen an gekrümmten Oberflächen und in Hohlräumen

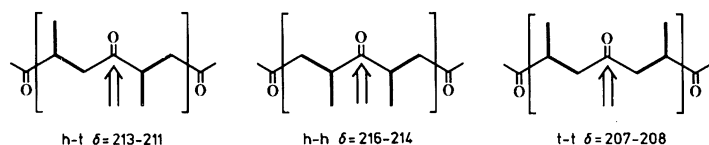
Zuschriften

Mit 1,3-Propandiylbis(diisopropylphosphan) als Ligand L in $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{L}]$ -Präkatalysatoren wird eine vollständige, mit einer guten Stereoselektivität gekoppelte Regioselektivität bei der strikt alternierenden Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid erreicht. Dadurch konnte die erste Synthese eines regulären Poly(1-oxo-2-methyltrimethylens) realisiert werden. Welche Konfigurationen in diesem Polymer möglich sind, ist unten gezeigt.

A. Batistini, G. Consiglio *, U. W. Suter

Angew. Chem. **1992**, *104*, **306**... 307

Regioselektivitätskontrolle bei der Palladium-katalysierten Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid

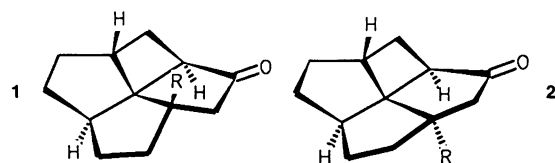


Eine ausgeprägte Öffnung von zwei gegenüberliegenden Bindungswinkeln zeichnet die Titelverbindungen **1** und **2** ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$) aus. Eine der Methoden zur Aufweitung der Bindungswinkel besteht in der Generierung von *trans*-Bicyclo[3.3.0]octan-Untereinheiten. Dies wurde nun erstmals durch [2 + 2]-Cycloaddition auf der *endo*-Seite von einem Bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-on erreicht.

R. Keese *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **307**... 309

Zwei stereoisomere [4.5.5]Fenestrane durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition

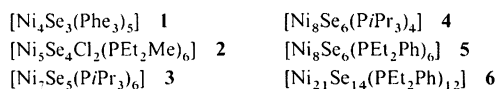


Phosphankomplexe von NiCl_2 reagieren mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ zu Gemischen von Clusterkomplexen, deren Struktur vom Phosphanliganden abhängt. Durch Variation der Liganden konnten **1–6** isoliert und strukturell charakterisiert werden ($\text{Phe} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$). **2** ist durch ein spirocyclisches Ni_5 -Gerüst gekennzeichnet, **6** durch ein zentrales Ni_{13} -Kuboktaeder.

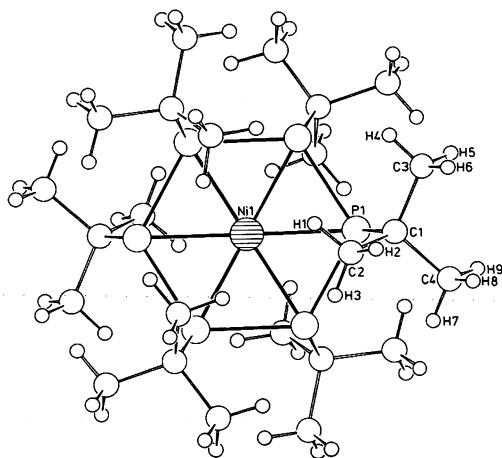
D. Fenske *, H. Krautscheid, M. Müller

Angew. Chem. **1992**, *104*, **309**... 312

Neue Zwischenstufen bei der Synthese großer Nickelcluster



Ein ebener P₆-Ring, in dessen Zentrum sich ein Ni-Atom befindet, charakterisiert den neuartigen Komplex [Ni(P*t*Bu)₆] **1** (Bild rechts). Dieser NiP₆-Komplex entsteht durch Reaktion von (P*t*Bu)₃ mit NiCl₂ und P(SiMe₃)₃. Dagegen enthält man aus (P*t*Bu)₃ und [Ni(CO)₄] den fünfkernigen Cluster [Ni₅(P*t*Bu)₃(P₃*t*Bu₃)(CO)₅].

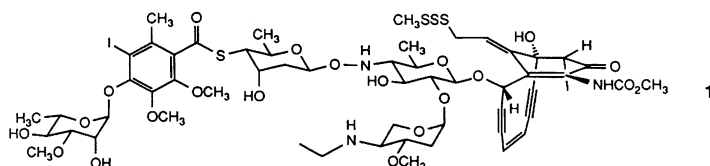


R. Ahlrichs*, D. Fenske*, H. Oesen, U. Schneider

Angew. Chem. **1992**, *104*, **312**... 314

Synthese und Struktur von [Ni(P*t*Bu)₆] und [Ni₅(P*t*Bu)₆(CO)₅] sowie Rechnungen zur elektronischen Struktur von [Ni(P*t*Bu)₆] und (PR)₆, R = *t*Bu, Me

Die erfolgreiche Kupplung zweier totalsynthetisch hergestellter Bausteine als ein Weg zu Calicheamicin **1** wird hier beschrieben. Bei diesem Ansatz wurde erstmals gezeigt, daß das Aryltetrasaccharid-Teilstück von **1** als Glycosyldonor gegenüber Aglyconzwischenstufen dienen kann.

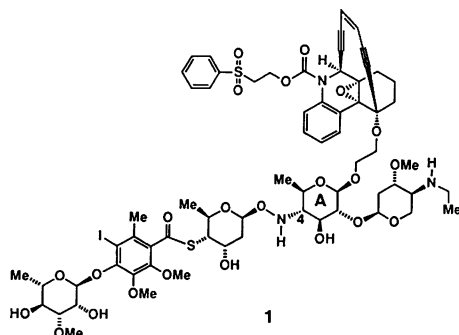


R. L. Halcomb, S. H. Boyer, S. J. Danishefsky*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **314**... 317

Synthese des Aryltetrasaccharidteilstücks von Calicheamicin mit reduzierendem Terminus: Verknüpfung des vollsynthetischen Aglycons und des Kohlenhydratteils durch die Schmidt-Reaktion

Synthetische Endiin-Cytostatica/Antibiotica sind das Ziel präparativer Arbeiten wie der hier beschriebenen. Von den vier isomeren Calicheamicin-Dynemicin-Hybridverbindungen, die hierbei erhalten wurden, sind nur diejenigen cytostatisch wirksam, die an allen Stereozentren die gleiche Konfiguration wie Calicheamicin haben. Eines der wirksamen Isomere ist **1**.

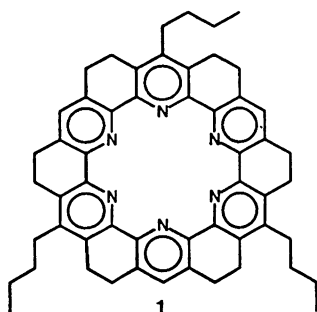


K. C. Nicolaou*, E. P. Schreiner, Y. Iwabuchi, T. Suzuki

Angew. Chem. **1992**, *104*, **317**... 319

Totalsynthese von Calicheamicin-Dynemicin-Hybridmolekülen

Trotz unterschiedlicher Größe der Metall-Ionen behält der Torand **1** in den Komplexen **1** · K⁺(Pikrat⁻) und **1** · Rb⁺(Pikrat⁻) eine gestaffelte Konformation bei, wie röntgenstrukturanalytisch gezeigt werden konnte. Dies steht im Gegensatz zu dem üblicherweise beobachteten Verhalten anderer makrocyclischer Liganden, die ihre Konformation den sterischen Anforderungen der Metall-Ionen anpassen und ist im äußerst starren, aus kondensierten Ringsystemen gebildeten Hohlraum von **1** begründet.

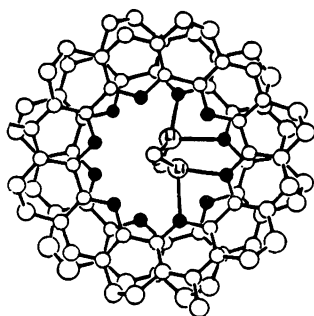


T. W. Bell*, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, D.-I. A. Kwok

Angew. Chem. **1992**, *104*, **319**... 321

Bevorzugung einer Ligandkonformation in Torand-Komplexen von Kalium- und Rubidiumpikrat

Bindende Torand-Torand-Wechselwirkungen und ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken scheinen den im Bild rechts in der Aufsicht – ohne *n*-Butylgruppen – gezeigten supramolekularen Verband [1 · Li₂(H₂O)₃]²⁺ (**1** siehe vorherige Zuschrift) zu stabilisieren. Dieser liegt als Dimer aus zwei 1:1-Lithium-Torand-Komplexen vor, wobei ein Wassermolekül die beiden „hydratisierten“ Lithium-Ionen verbrückt. Eine Stapelung zu polymeren Metall-Torand-Komplexen scheint denkbar. ● = N.

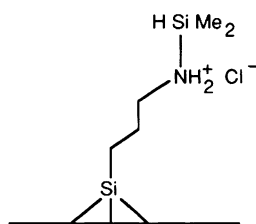


T. W. Bell*, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, D.-I. A. Kwok

Angew. Chem. **1992**, *104*, **321**... 323

Ein supramolekularer Verband aus zwei Toranden, zwei Lithium-Ionen und drei Wassermolekülen

Bildung und Funktionalisierung von Monoschichten lassen sich mit der Quarzmikrowaage studieren. So läßt sich beispielsweise – im Verein mit ellipsometrischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen – zeigen, daß bei der Adsorption von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS) auf Aluminiumoxid-Trägern APS-Monoschichten gebildet werden und diese sich mit gasförmigem Chlordimethylsilan quantitativ zu einem immobilisierten Dimethylsilylammonium-Salz (schematisch im Bild rechts dargestellt) umsetzen.

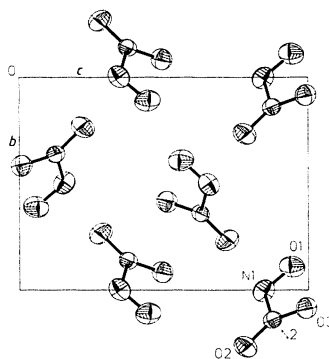


D. G. Kurth, T. Bein *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **323**... 325

Quantifizierung der Reaktivität von 3-Aminopropyltriethoxysilan-Monoschichten mit der Quarzmikrowaage

Als „Nitrosylnitrit“ kann N_2O_3 **1** beschrieben werden. Die Strukturuntersuchung mit einer modifizierten Guinier-Methode ergab ein nahezu planares Molekül, dessen Nitrit- und Nitrosylgruppen um 3.7° um die N-N-Bindung verdreht sind. Es wurden auch Indizien gefunden, die für eine Revision der Strukturbeschreibung von N_2O_5 sprechen. Das Bild rechts zeigt die Elementarzelle von **1**.



A. Simon *, J. Horakh, A. Obermeyer, H. Borrmann

Angew. Chem. **1992**, *104*, **325**... 327

Kristalline Stickstoffoxide – Struktur von N_2O_3 mit einer Anmerkung zur Struktur von N_2O_5

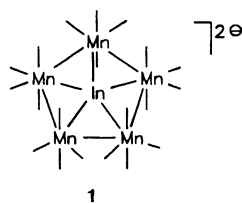
Das **zweitgrößte bisher mit ab-initio-Methoden untersuchte Molekül** ist die tetramere Al^I-Verbindung $[tBu_3SiAl]_4$. Die Rechnungen ergaben Strukturparameter, die mit denen verwandter Verbindungen in Einklang sind, und zeigten, daß vor allem wegen der fehlenden π -Rückbindung im Monomer das Tetramer so stabil ist, daß es bei $180^\circ C$ unzersetzt sublimiert werden kann. Anders als bei H_3SiAl und Me_3SiAl verkürzt sich bei tBu_3SiAl der Si-Al-Abstand bei der Tetramerisierung kaum, was auf eine geringe Abstoßung zwischen den tBu_3Si -Gruppen im Tetramer hinweisen könnte. Aufgrund der unpolaren Oberfläche des Tetramers ist ein hohes Maß an Fehlordnung im Kristall zu erwarten – eine mögliche Erklärung für die Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung.

U. Schneider, R. Ahlrichs *, H. Horn, A. Schäfer

Angew. Chem. **1992**, *104*, **327**... 329

Ab-initio-Untersuchungen zu Struktur und Stabilität von $[R_3SiAl]_4$, R = H, Me, tBu

Normalerweise bleibt die $[Mn_3(CO)_{12}]$ -Einheit erhalten, wenn anionische Cluster, die aus drei $[Mn(CO)_4]$ -Einheiten aufgebaut sind, zur Reaktion gebracht werden. Bei der Umsetzung von $K_3[Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$ mit $InCl_3$ entsteht dagegen ein In_2Mn_2 -Cluster sowie der Titelkomplex **1** mit einer äußerst ungewöhnlichen pentagonal-planaren Koordination des In-Atoms. Diese resultiert ausschließlich aus dem sterischen Zwang, den der starre $[Mn_5(CO)_{20}]$ -Ring ausübt.

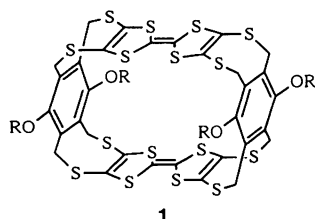


M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler †

Angew. Chem. **1992**, *104*, **329**... 331

Idealisiert pentagonal-planar koordiniertes Indium in $[(\mu_5-In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$

Das **Cyclophan 1 mit vier Donoreinheiten** (zwei Tetrathiafulvalen(TTF)- und zwei Hydrochinoneinheiten) läßt sich leicht durch anodische Oxidation aus dem gespannten cyclischen „Monomer“ mit jeweils einer dieser Donorkomponenten herstellen. Obwohl im Festkörper in **1** die TTF-Einheiten in Richtung des Hohlraums abgewinkelt sind, so daß Gäste keinen Platz finden, zeigen Kraftfeldrechnungen, daß in Lösung Konformationen mit genügend großem Hohlraum auftreten können. R = Propyl, Butyl.

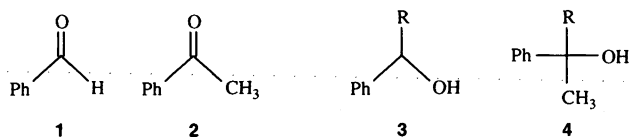


M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen *

Angew. Chem. **1992**, *104*, **331**... 333

Ein Donorkäfig mit zwei Tetrathiafulvalen-Einheiten

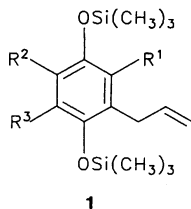
Wesentlich chemoselektiver als herkömmliche Grignard-Reagentien sind die Organomagnesium-Verbindungen RMgL ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{L} = \text{OTf, OTs, OAc} \dots$) bei Konkurrenzversuchen. Dies zeigt sich bei der Umsetzung des Aldehyd/Keton-Paares **1/2** mit RMgL , die mit einer Selektivität von 95–99% bevorzugt **3** liefert. Mit üblichen Grignard-Reagentien RMgX ($\text{X} = \text{Halogen}$) entstehen 1:1- oder 2:1-Gemische von **3** und **4**.



M. T. Reetz*, N. Harmat, R. Mahrwald
Angew. Chem. **1992**, *104*, **333**...334

Ligandeneffekte bei Grignard-Additionen

Die Lewis-Acidität und Polarität von $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ als Reaktionsmedium genügt, um die Allylierung von trisubstituierten Chinonen mit Allyltrimethylsilan zu **1** auszulösen. Als Reaktionsmechanismus wird ein radikalischer Prozeß mit einem Elektronenübertragungsschritt aus einem Chinon/Allylsilan-Charge-Transfer-Komplex postuliert. Ein Beispiel: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{OCH}_3$.

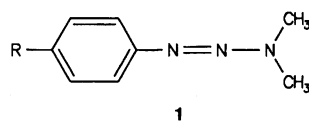


J. Ipaktschi*, A. Heydari

Angew. Chem. **1992**, *104*, **335**...336

Allylierung von Chinonen mit Allylsilan in Gegenwart von Lithiumperchlorat in Ether

Zwei Einelektronenübergänge führen bei der elektrochemischen Oxidation des Triazens **1**, $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, nacheinander zu einem relativ stabilen Radikalkation $\text{1}^{\cdot+}$ und einem Dikation 1^{2+} . Das Radikalkation zerfällt unter N_2 -Abspaltung in das bekannte Wursters-Blau-Radikalkation, das Dikation unter Spaltung der N–N-Bindung in das entsprechende Diazonium-Ion. Der Nachweis der primären Oxidationsprodukte der zum Teil cancerogenen, zum Teil aber auch als Chemotherapeutika eingesetzten Triazene gelang durch Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie.

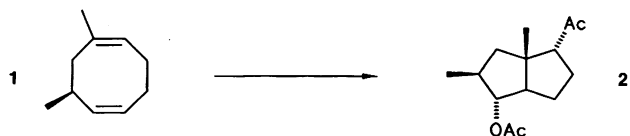


B. Gollas, B. Speiser*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **336**...338

Elektrochemische Oxidation von 1-(*p*-Dimethylaminophenyl)-3,3-dimethyltriazen – cyclovoltammetrischer Nachweis eines Triazen-Radikalkations und -Dikations

In nur zwei Schritten läßt sich optisch aktives **2** aus den Basischemikalien Isopren, *trans*-Piperylen (*trans*-1,3-Pentadien) und Acetanhydrid darstellen. Ein chiraler Diazadien-Eisen-Komplex codimerisiert regio- und enantioselektiv Isopren und *trans*-Piperylen zu **1** (89% Ausbeute, 61% *ee*), das unter Säurekatalyse diastereoselektiv zu **2** und anderen Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten umgesetzt wird.

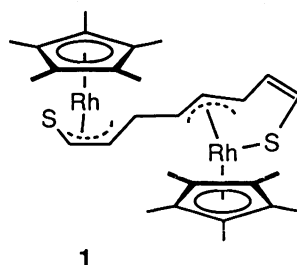


K.-U. Baldenius, H. tom Dieck*, W. A. König, D. Icheln, T. Runge

Angew. Chem. **1992**, *104*, **338**...340

Enantioselektive Synthesen cyclopentanoide Verbindungen aus Isopren und Piperylen

Spaltung einer C-S- und Knüpfung einer C-C-Bindung sind die entscheidenden Reaktionsschritte beim Aufbau des $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ -Brückenliganden im Zweikernkomplex **1**, der aus $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und Thiophen in siedendem Benzol zugänglich ist. Neben mechanistischen und strukturellen Aspekten ist **1** auch im Zusammenhang mit der katalytischen Hydrodesulfurierung fossiler Brennstoffe von Interesse.



R. M. Chin, W. D. Jones*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **340**...341

Dimerisierung von Thiophen zu einer $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ -Kette mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Der leichte Wechsel zwischen Konformationen, der sich bei Moleküldynamiksimulationen ergibt, erklärt, warum das Cyclopeptid **1** an zwei Rezeptoren gleich gut bindet, während das sehr ähnliche Cyclopeptid **2** eine Selektivität von ca. 30:1 gegenüber diesen Rezeptoren aufweist. Die Methode des „dynamischen Zwangs“ ergab, daß **1** sehr leicht aus seiner stabilsten Konformation in eine Konformation übergehen kann, die der von **2** entspricht. Damit wurde erstmals ein Zusammenhang zwischen der biologischen Aktivität einer Verbindung und ihrem Konformationsfreierraum hergestellt.

cyclo(Arg-Gly-Asp-D-Phe-Val) **1**
cyclo(Arg-Gly-Asp-Phe-D-Val) **2**

G. Müller, M. Gurrath, H. Kessler*,
 R. Timpl

Angew. Chem. **1992**, *104*, **341**...343

„Dynamischer Zwang“, eine Hilfe für das Verständnis der Aktivität und Selektivität von RGD(Arg-Gly-Asp)-Peptiden

Ein Weg zur Bekämpfung der Schlafkrankheit ist die selektive Inhibierung der trypanosomalen Triosephosphat-Isomerase, eines Schlüsselenzyms im Erreger-Metabolismus, mit cyclischen Hexapeptiden. Die Thionylierung der Phe⁵-Phe⁶-Amidbindung von *cyclo*(Gly¹-Pro²-Phe³-Val⁴-Phe⁵-Phe⁶) bewirkt, obwohl es sich nur um eine geringfügige Modifikation handelt, eine vollständige Umorientierung der intramolekularen Wasserstoffbrücken sowie eine drastische Steigerung der Inhibitoraktivität. – Maximaler Effekt mit minimaler Chemie!

H. Kessler*, H. Matter, A. Geyer,
 H.-J. Diehl, M. Köck, G. Kurz,
 F. R. Opperdoes, M. Callens,
 R. K. Wierenga

Angew. Chem. **1992**, *104*, **343**...345

Selektive Inhibierung der trypanosomalen Triosephosphat-Isomerase durch ein Thiopeptid

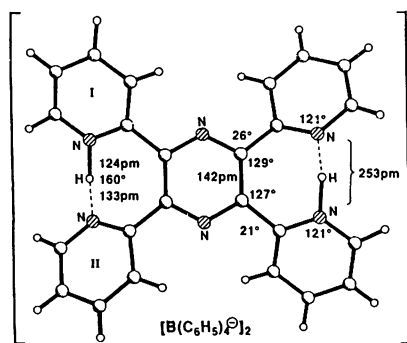
Durch den Raum und nicht durch Superaustausch über die Brückenliganden erfolgt die antiferromagnetische Kopplung in zweikernigen, flächenverknüpften oktaedrischen Komplexen mit d³-d³-Elektronenkonfiguration der Metallzentren: Der einzig relevante Strukturparameter für die Größe der Spinaustauschkopplungskonstante einer Reihe von V₂^{II}-, Cr₂^{III}- und Mn₂^V-Komplexen ist der Abstand der Metall-Ionen.

A. Niemann, U. Bossek, K. Wieghardt*,
 C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber

Angew. Chem. **1992**, *104*, **345**...348

Eine neue Struktur-Magnetismus-Beziehung für flächenverknüpfte Übergangsmetallkomplexe mit d³-d³-Elektronenkonfiguration

Von den beiden Möglichkeiten, Protonen zu verpacken, ist in der Titelverbindung aus sterischen Gründen nicht die realisiert, bei der drei Stickstoffatome pro Proton beteiligt sind, sondern die im Bild rechts gezeigte Variante. Als Gegenion bei dieser Struktur ist BPh₄[⊖] essentiell. Cl[⊖] als Gegenion induziert eine drastische Strukturänderung. Dieses Phänomen könnte auch in biologisch wichtigen Verbindungen (Stickstoffbasen!) von Bedeutung sein.



H. Bock*, T. Vaupel, C. Näther,
 K. Ruppert, Z. Havlas

Angew. Chem. **1992**, *104*, **348**...350

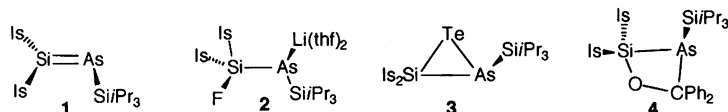
Diprotoniertes Tetra(2-pyridyl)pyrazin und seine chemische Mimese mit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken

Überraschend einfach ist die As=Si-Verbindung 1 aus dem lithiierten Arsanylfluorsilan **2** zugänglich. Tellur reagiert mit **1** zu der Dreiringverbindung **3**, und mit Benzophenon wird das [2 + 2]-Cycloaddukt **4** erhalten. Unter drastischen Bedingungen (160 °C, 10 h) zerfällt **4** in intermediäres Is₂Si=O und Arsaalkene, so daß Arsaalkene einen neuen Zugang zu Arsaalkenen bieten. Is = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂.

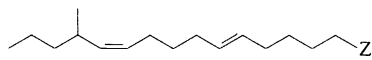
M. Drieß*, H. Pritzkow

Angew. Chem. **1992**, *104*, **350**...353

Ein Arsanylidensilan („Arsasilen“) und seine Derivatisierung mit Tellur und Benzophenon



Nein, sie haben unterschiedliche Strukturen – so lautet die Antwort auf die Titelfrage. Dies ergaben elektrophysiologische Messungen mit den Enantiomeren chiraler Pheromonderivate. Der Acetatzeptor bei der Schmetterlingsart *Antherea pernyi* beispielsweise differenziert zwischen dem (13*R*)- und (13*S*)-Enantiomer des Acetats **1a** um den Faktor 3 mit *S* > *R*, während der Aldehydzeptor auf der Antenne der gleichen Spezies die Enantiomere des analogen Aldehyds **1b** um den Faktor 10 unterscheidet, hier jedoch mit *R* > *S*.



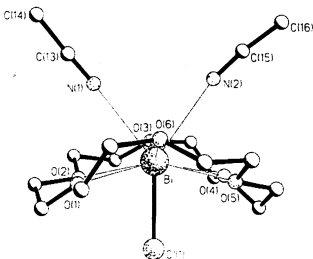
1a. Z = CH₂O₂CCH₃; **1b.** Z = CHO

H. J. Bestmann*, W. Caihong,
C. Rehefeld, F. Kern, B. Leinemann

Angew. Chem. **1992**, *104*, **353**... 354

Haben Pheromonrezeptoren, die gleiche oder ähnliche Signalmoleküle empfangen, gleiche oder ähnliche Struktur?

Kronenetherkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien liegen in den Dikationen der Titelverbindungen vor. Im Falle der Sb^{III}-Verbindung ist das Sb-Atom pentagonal-planar von den fünf O-Atomen des Coronanden koordiniert und ein axial-angeordneter Chloroligand vervollständigt seine Koordinationssphäre, im Falle des Bi^{III}-Dikations (Bild rechts) ist das Zentralatom dagegen verzerrt-prismatisch von den O-Atomen des Coronanden umgeben, wobei das Cl-Atom und die N-Atome der CH₃CN-Einheiten jeweils eine Prismenfläche besetzen.

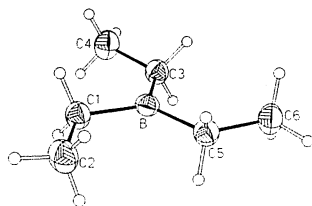


M. Schäfer, G. Frenzen, B. Neumüller,
K. Dehnicke*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **354**... 356

[SbCl([15]Krone-5)](SbCl₆)₂ und [BiCl-([18]Krone-6)(CH₃CN)₂](SbCl₆)₂: Salze mit Antimon(III)- und Bismut(III)-Dikationen

Eher die Ausnahme als die Regel sind ideale Tetraederwinkel in Organoelementverbindungen. Die Abweichungen können beträchtlich sein, wie die Aufweitung des C-C-B-Winkels in Triethylboran auf fast 120° (Strukturbild rechts) zeigt. Dies läßt sich mit einer hyperkonjugativen Wechselwirkung des leeren Bor-p-Orbitals mit den bindenden Orbitalen der α-C-H-Bindungen erklären, was durch ab-initio-Berechnungen und Strukturbestimmungen anderer Verbindungen mit dem Strukturelement Et-X (X = Hauptgruppenelement) gestützt wird.

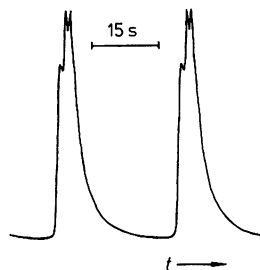


R. Boese*, D. Bläser, N. Niederprüm,
M. Nüsse, W. A. Brett,
P. von R. Schleyer*, M. Bühl,
N. J. R. van Eikema Hommes

Angew. Chem. **1992**, *104*, **356**... 358

Starke hyperkonjugative und induktive Effekte auf C-C-X-Bindungswinkel (X = Hauptgruppenelement): Kristallstruktur von Triethylboran und ab-initio-Untersuchungen

Ein zeitlich invariantes, periodisches Chemilumineszenzsignal, das deutlich strukturiert ist (Bild rechts), läßt sich beobachten, wenn die [Ru(bpy)₃]²⁺-katalysierte Belousov-Zhabotinskii(BZ)-Reaktion in einem Durchflußreaktor durchgeführt wird; bei einer Änderung der Flußbedingungen ändert sich die Signalform deutlich, ein Indiz dafür, daß das Verhalten des Systems während einer Oszillationsperiode durch mehrere Prozesse bestimmt wird. Diese neuartige Untersuchungsmethode könnte somit wertvolle Dienste bei der Aufklärung der äußerst komplexen BZ-Reaktion leisten.

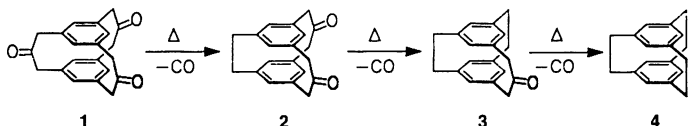


H. R. Weigt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **358**... 360

Durchflußreaktor-getriebene Chemilumineszenzoszillationen bei der [Ru(bpy)₃]²⁺-katalysierten Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

Ringaufbau mit p-Toluolsulfonylmethylisocyanid (TosMIC) und sukzessive CO-Abspaltung führen zu bisher nicht oder schwierig erhältlichen polycyclischen Kohlenwasserstoffen. Aus dem Triketon **1** können die Keton-Zwischenstufen **2** und **3** sowie der Kohlenwasserstoff **4** gewonnen werden.

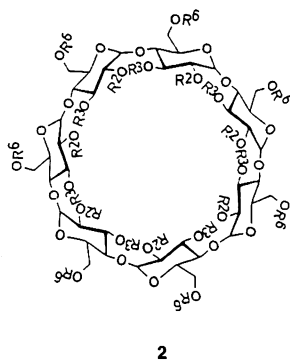


J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **360**... 362

Selektive Ketonpyrolyse: Neue Synthesemethode für mono- und polycyclische Kohlenwasserstoffe

Übereinstimmend folgt die größere Stabilität des Komplexes aus (*S*)-2-Chlorpropionsäuremethylester (*S*)-**1** und dem hydrophoben Cyclodextrinderivat **2** aus gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Studien sowie aus Moleküldynamiksimulationen der Systeme (*R,S*)-**1/2**, (*R*)-**1/2** und (*S*)-**1/2**. Die ¹H-NMR-Signale des (*S*)-Enantiomers werden durch die Komplexbildung um bis zu $\Delta\sigma = 0.5$ gegenüber denen des (*R*)-Enantiomers tieffeldverschoben, d.h. Cyclodextrine können somit nicht nur für Enantiomeren-trennungen, sondern auch als chirale Verschiebungsreagentien verwendet werden. $R^2 = R^6 = n$ -Pentyl, $R^3 =$ Acetyl.

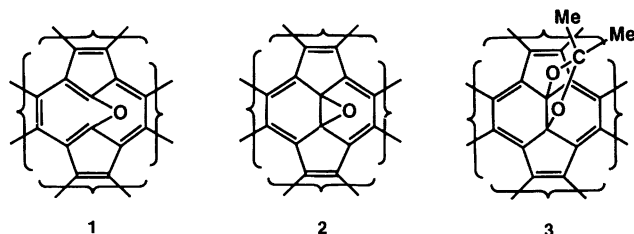


J. E. H. Köhler, M. Hohla, M. Richters, W. A. König*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **362**...364

Cyclodextrinderivate als chirale Selektoren – Untersuchung der Wechselwirkung mit (*R,S*)-Methyl-2-chlorpropionat durch enantioselektive Gaschromatographie, NMR-Spektroskopie und Moleküldynamiksimulation

Nicht um ein Sauerstoff-verbrücktes Annulen (Strukturtyp **1**), sondern um ein Epoxid (Strukturtyp **2**) handelt es sich bei einem der Produkte der Addition von Dimethyldioxiran an C_{60} . In einer Konkurrenzreaktion entsteht – vermutlich über einen Diradikalmechanismus – ein 1,3-Dioxolan (Strukturtyp **3**). Acetonabspaltung aus **3** unter Bildung von **2** findet selbst bei 100 °C nicht statt. **3** könnte eventuell einen Weg zu geöffneten Fullerenen bieten.



Y. Elemen, S. K. Silverman, C. Shen*, M. Kao, C. S. Foote*, M. M. Alvarez, R. L. Whetten*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **364**...366

Reaktionen von C_{60} mit Dimethyldioxiran zu einem Epoxid und einem 1,3-Dioxolan-Derivat

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

The Chemistry of Enols
S. Patai, Z. Rappoport

Molecular Mechanism for Sensory Signals
E. M. Kosower

Contrasts in Scientific Style. Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences
J. S. Fruton

The Chemistry of Polymers
J. W. Nicholson

Cathodoluminescence. Theory and Applications
L. Ozawa

Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry
M. Regitz, O. J. Scherer

Houben-Weyl. Methods of Organic Chemistry. Additional and supplementary volumes to the 4th Edition. Vol. E 12b: Organotellurium Compounds
D. Klamann

Electron Deficient Boron and Carbon Clusters
G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams

Modern Methods in Protein- and Nucleic Acid Research
H. Tschesche

J. Wirz
Angew. Chem. **1992**, *104*, **366**

M. Engelhard
Angew. Chem. **1992**, *104*, **367**

L. Jaenicke
Angew. Chem. **1992**, *104*, **368**

M. Baumgarten
Angew. Chem. **1992**, *104*, **369**

L. Kador
Angew. Chem. **1992**, *104*, **369**

P. P. Power
Angew. Chem. **1992**, *104*, **370**

L. Engman
Angew. Chem. **1992**, *104*, **371**

P. Paetzold
Angew. Chem. **1992**, *104*, **372**

A. Beck-Sickinger
Angew. Chem. **1992**, *104*, **373**

Quantifizierung der Reaktivität von 3-Aminopropyltriethoxysilan-Monoschichten mit der Quarzmikrowaage**

Von Dirk G. Kurth und Thomas Bein*

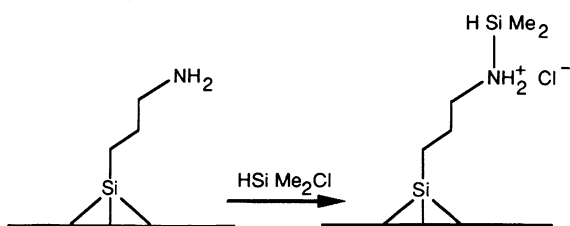
Oberflächenreaktionen wurden verwendet, um gut geordnete, dreidimensionale Strukturen auf Oberflächen aufzubauen und um Oberflächenphänomene in selbstorganisierenden Filmen zu untersuchen^[1]. Eine wichtige Frage der Oberflächenchemie ist, in welchem Umfang bekannte Reaktionen der hochentwickelten organischen und anorganischen Synthesechemie auf Oberflächen genutzt werden können. Ein bedeutender Aspekt ist die chemische Ausbeute einer Reaktion bei konventioneller Reaktionsführung verglichen mit der bei einer Umsetzung auf einer Oberfläche. Aufgrund ihrer großen Gewichtsempfindlichkeit werden piezoelektrische Apparaturen, d. h. Schwingquarzmethoden, zur Untersuchung von Oberflächenphänomenen eingesetzt^[2]. Die Methode basiert auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Kristalls aufgrund von Massenabscheidung an der Elektrodenoberfläche. Für geringe Massen ist die Beziehung

[*] Prof. Dr. T. Bein, Dipl.-Chem. D. G. Kurth
Purdue University
Department of Chemistry
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8706167 und DMR-900695) und dem Department of Energy (New Mexico WERC Programm) gefördert. Wir danken Herb Tardy von den Sandia National Laboratories für aufschlußreiche Diskussionen und seine Hilfe bei den ellipsometrischen Messungen an einem Gerät im Center for High Technology Materials der University of New Mexico, Albuquerque. Außerdem danken wir Alfonso Torres für seine Unterstützung.

von Masse und Frequenz linear und gehorcht der Sauerbrey-Gleichung^[3]. In-situ-elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen^[4] und die Adsorptionskinetik von Thiole auf Gold^[5] wurden zwar mit Schwingquarzmethode untersucht; der Einsatz einer Quarzmikrowaage (QCM, Quartz Crystal Microbalance) zur Quantifizierung von Folgereaktionen auf der Oberfläche wurde jedoch noch nicht erprobt.

In dieser Mitteilung zeigen wir, daß eine Oberflächenreaktion mit einer QCM verfolgt werden kann. Wird 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) auf einem Träger aus oxidiertem Aluminium immobilisiert und mit Chlordimethylsilan umgesetzt, so entsteht ein immobilisiertes Dimethylsilylammonium-Salz (Schema 1). Im Gegensatz zur spontanen Selbstorganisation mancher Molekülverbände^[6] bildet APS keine wohlgeordneten, kristallinen Monoschichten^[7]. Wir fanden nun, daß monomolekulare APS-Schichten durch Gasphasenabscheidung auf einem Träger hergestellt werden können.



Schema 1. Schematische Darstellung der Reaktion von immobilisiertem APS mit Chlordimethylsilan.

Zusätzlich zur QCM haben wir IR-Absorptionsspektroskopie in Reflexion (RAIR), Ellipsometrie und Kontaktwinkel-Messungen eingesetzt, um zu klären, welche Reaktanten und Produkte auf der Oberfläche vorliegen und wie sie angeordnet sind. Bei unseren Versuchen wurde der vorgereinigte Träger, Glasplättchen mit einer Schicht aus oxidiertem Aluminium^[8], in speziellen Glasgefäßen bei Raumtemperatur unter getrocknetem Stickstoff einige Minuten bis zu einigen Stunden gasförmigem APS ausgesetzt. Nach Anlegen eines Vakuums wurden die so präparierten Plättchen 15 Minuten lang mit gasförmigem Chlordimethylsilan behandelt; die Proben wurden evakuiert und bis zum Ende der Messungen unter Stickstoff gehandhabt.

Abbildung 1 zeigt das RAIR-Spektrum einer APS-Monoschicht auf oxidiertem Aluminium^[9]. Die Dicke der Probe wurde mit optischer Ellipsometrie zu 0.6 ± 0.1 nm bestimmt^[10]; der fortschreitende Kontaktwinkel θ_a betrug $52 \pm 2^\circ$. Das RAIR-Spektrum zeigt zwei Maxima bei 1610 cm^{-1} und 1583 cm^{-1} , die assoziierten bzw. freien Aminogruppen zugeordnet werden können. Das Amin kann Wasserstoffbrückenbindungen zur Ethoxy-, Silanol- oder zu Oberflächen-Hydroxygruppen bilden, wodurch die Frequenz der N-H-Deformationsschwingung zunimmt^[11]. Die Wasserstoffbrückenbindung könnte die Aminogruppe zur Oberfläche ziehen und dadurch die gesamte Filmdicke verringern.

Abbildung 2 zeigt das QCM-Signal für die Adsorption von APS bei rigorosem Feuchtigkeitsausschluß^[12]. Bei der Einwirkung von gasförmigem APS nimmt die Frequenzverschiebung stetig zu. Um physisorbiertes Material zu entfernen, wurde das Reaktionsgefäß mehrere Male evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach den QCM-Ergebnissen entspricht die verbleibende Masse einer chemisorbierten APS-Monoschicht; die Frequenzanzeige der QCM ist nach Anlegen des Vakuums für einige Tage stabil. Die Frequenzänderung ΔF , die in mehreren Experimenten gemessen wurde,

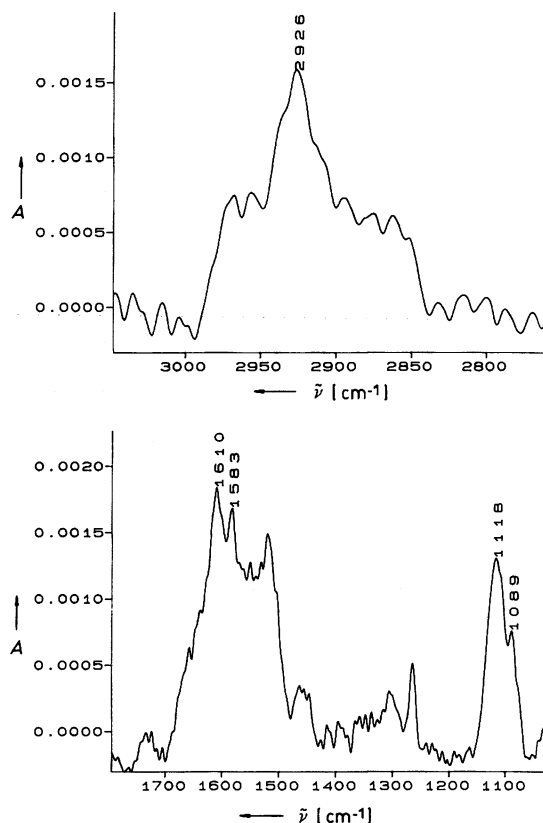


Abb. 1. RAIR-Spektrum einer APS-Monoschicht auf oxidiertem Aluminium. A: Absorption (willkürliche Einheiten).

beträgt im Durchschnitt 48 ± 2 Hz. Dies ist äquivalent mit einer Belegung von 5.2 ± 0.2 APS-Molekülen pro nm^2 , wenn man annimmt, daß $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ -Spezies an der Oberfläche angelagert sind^[13]. Bei diesem Bedeckungsgrad besetzt jedes APS-Molekül im Durchschnitt 1.9 nm^2 ^[14]. Diese Daten stimmen mit der Anlagerung von ungefähr einer Monoschicht APS durch Gasphasenabscheidung auf der Aluminiumoberfläche überein.

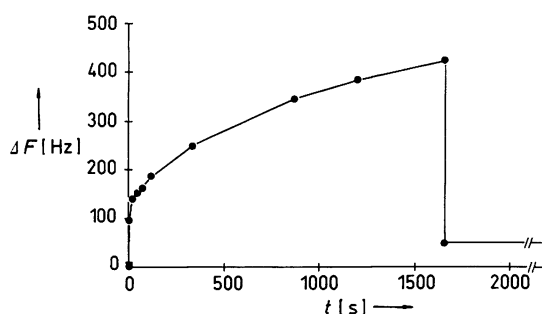


Abb. 2. QCM-Signal der Adsorption von APS unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluß. Nach der Evakuierung verbleibt nur eine Monoschicht auf der Elektrodenoberfläche der QCM.

Zur weiteren Umsetzung mit gasförmigem Chlordimethylsilan wurden die Plättchen bei Raumtemperatur 15 Minuten unter Stickstoff in einem mit 0.5 mL des Silans gefüllten Reaktionsgefäß belassen. Nach dieser Behandlung hatte die Dicke der Monoschicht um 0.5 ± 0.1 nm zugenommen.

Das dazugehörige RAIR-Spektrum ist in Abbildung 3 dargestellt. Nun treten intensivere Banden bei 2962 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} und 1259 cm^{-1} auf, die den C-H-Streck- und Deformationsschwingungen der neu gebundenen Dimethyl-

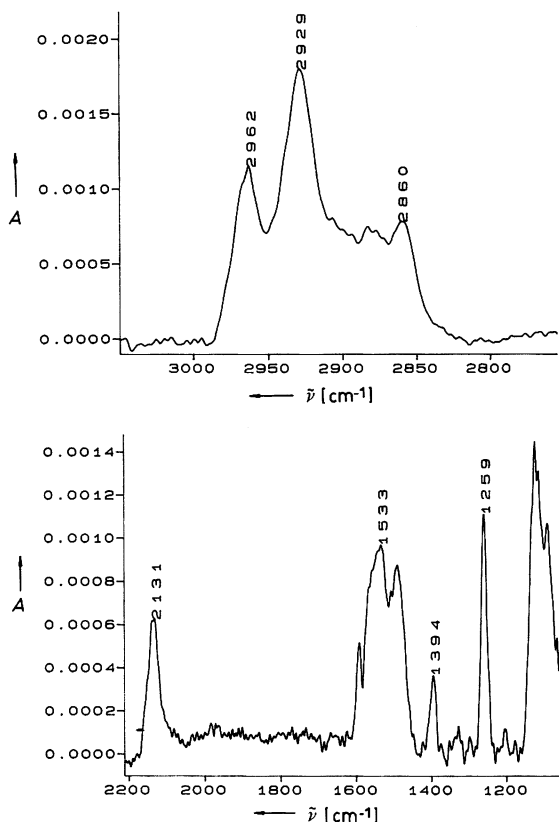


Abb. 3. RAIIR-Spektrum nach der Reaktion der APS-Monoschicht mit Chlordimethylsilan. A: Absorption (willkürliche Einheiten).

silylgruppe zugeordnet werden können. Die Bande bei 2860 cm^{-1} überlappt mit der CH_2 -Streckschwingung der Propylgruppe von APS. Die Bande bei 2131 cm^{-1} ist für die Si-H-Streckschwingung charakteristisch. Diese Bande ist verglichen mit der entsprechenden Bande von flüssigem Chlordimethylsilan (2175 cm^{-1} , Transmissionsspektrum) um ungefähr 40 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung wird auf die veränderte elektronische Umgebung nach Austausch des Chloratoms zurückgeführt^[15]. Die Bande bei 1394 cm^{-1} ist nach der Reaktion viel stärker und wird der Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe, die der NH_2^+ -Gruppe direkt benachbart ist, zugeordnet, die Bande bei 1533 cm^{-1} der NH_2^+ -Deformationsschwingung. Der fortschreitende Kontaktwinkel nimmt von $52 \pm 2^\circ$ für den APS-Film auf $41 \pm 3^\circ$ nach der Reaktion ab. Die verstärkte Benetzbarkeit der Probe nach der Reaktion ist in Übereinstimmung mit der Bildung eines Ammonium-Salzes, wie bereits aus den RAIIR-Daten folgt. Die neu gebildete oberste Schicht aus Dimethylsilan-Einheiten scheint fehlgeordnet zu sein, was das Eindringen von Wasser in den Film ermöglicht. Dies ist in Einklang mit anderen Berichten, nach denen auch kurz-kettige *n*-Alkylthiole keine wohlgeordneten Monoschichten bilden^[16].

Die mittlere Frequenzverschiebung aus einer Vielzahl von QCM-Messungen beträgt $33 \pm 2\text{ Hz}$, was 5.3 ± 0.2 zusätzlichen HMe_2SiCl -Molekülen pro nm^2 entspricht; innerhalb der Meßgenauigkeit haben somit alle immobilisierten Aminogruppen mit gasförmigem Chlordimethylsilan reagiert. Im Gegensatz zu Umsetzungen an dicht gepackten, selbstorganisierten Monoschichten ist diese Umsetzung quantitativ, da der APS-Film nicht hochgeordnet ist.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4948]

CAS-Registry-Nummern:

Me_2SiHCl . 1066-35-9; $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. 919-30-2.

- [1] a) A. Ulman, N. Tillman, *Langmuir* **1989**, *5*, 1418; b) H. Lee, L. J. Kepley, H. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618; c) R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, *3*, 1034; d) S. R. Wasserman, Y. Tao, G. M. Whitesides, *ibid.* **1989**, *5*, 1074.
- [2] a) C. Lu, A. W. Czanderma in *Applications of Quartz-Crystal Microbalance, Methods and Phenomena*, Vol. 7, Elsevier, New York, **1984**; b) M. D. Ward, D. A. Buttry, *Science* **1990**, *249*, 1000; c) R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329; d) R. R. McCaffery, S. Bruckenstein, P. N. Prasad, *Langmuir*, **1986**, *2*, 228.
- [3] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
- [4] M. R. Deakin, T. Li, O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 343.
- [5] R. C. Thomas, L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1991**, *7*, 620.
- [6] a) C. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 506; *Adv. Mater.* **1989**, *110*; b) R. Nuzzo, E. Korenic, L. Dubois, *J. Phys. Chem.* **1990**, *93*, 767; c) J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 457.
- [7] D. Kurth, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [8] Ultrareines Aluminium (99.999%) wurde bei einem Basisdruck von 10^{-6} Torr auf Glasplättchen aufgedampft. Die Aluminiumplättchen wurden in Stickstoff- oder Sauerstoffplasma gereinigt und Wasserdampf ausgesetzt. Auf diese Weise bildet sich eine amorphe Aluminium-Hydroxid-Oxid-Schicht von 5–10 nm Schichtdicke, wie durch optische Ellipsometrie gezeigt wurde (P. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211, zit. Lit.). So hergestellte Plättchen wurden vollständig mit Wasser benetzt (M. E. Schrader, *Surf. Contam. Genesis Detect. Control, Proc. Symp.* **1978**, **1979**, *2*, 541).
- [9] RAIIR-Spektren wurden an einem Mattson-Polaris-FT-IR-Spektrometer mit einem Harrick-Zusatz und einem MCT-Detektor unter einem Einfallswinkel von 86° aufgenommen. 1000 Scans wurden registriert. Die Spektren der Probe wurden mit einem vorgereinigten Goldplättchen als Referenz ausgewertet. Die Grundlinie der Spektren wurde elektronisch mit zwei oder drei Basispunkten für höhere und niedrigere Frequenz korrigiert.
- [10] Ellipsometrische Messungen wurden an einem Rudolf-Research-Ellipsometer (43603-200E) mit einem He-Ne-Laser unter einem Einfallswinkel von 70° und einem Azimuth von $45^\circ/135^\circ$ des Kompensators durchgeführt. Die Schichtdicke wurde unter Verwendung des komplexen Brechungsindex des Substrats, der vor der Derivatisierung bestimmt wurde, und dem Gesamtbrechungsindex des Films mit einem an den Sandia National Laboratories entwickelten Algorithmus berechnet (H. L. Tardy, *Ellipse User's Manual and Program Reference*, Report No. 89-0008, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, **1989**).
- [11] K. Nakanishi, P. H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2. Aufl., Holden-Day, San Francisco, **1977**.
- [12] Die QCM-Messungen wurden an polierten AT-geschnittenen Kristallen (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) mit Aluminiumelektroden bei einer Frequenz von 9 MHz durchgeführt. Eine Oberflächenrauigkeit von 15%, bestimmt über die Stickstoffadsorptionsisotherme, wurde berücksichtigt.
- [13] Die Banden bei 2975, 2888 und 1390 cm^{-1} in dem RAIIR-Spektrum spiegeln das Auftreten von Ethoxygruppen innerhalb der an der Oberfläche verankerten APS-Einheit wider. Die Banden bei 1089 und 1118 cm^{-1} sind für oligomere Siloxane charakteristisch und zeigen die Abspaltung von Ethoxygruppen und teilweise Quervernetzung auf der Oberfläche an.
- [14] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir*, **1990**, *6*, 682.
- [15] D. Anderson in *Analysis of Silicones* (Hrsg.: A. Smith), Wiley, New York, **1974**, Kap. 10.
- [16] a) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559; b) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *ibid.* **1988**, *110*, 5897.