

7·8/93

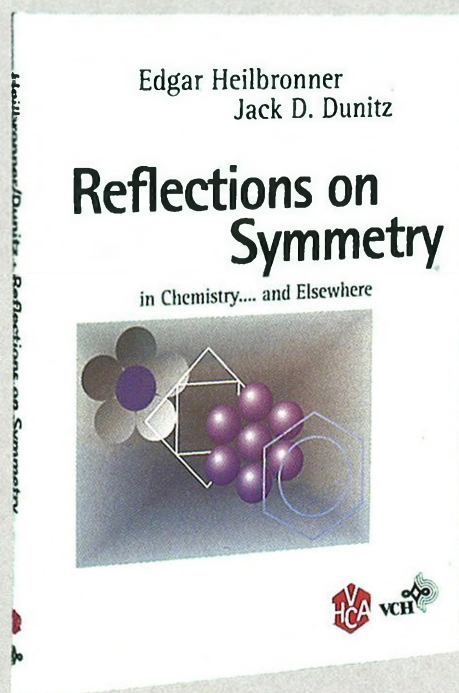
ISSN 0009-4293

CHIMIA

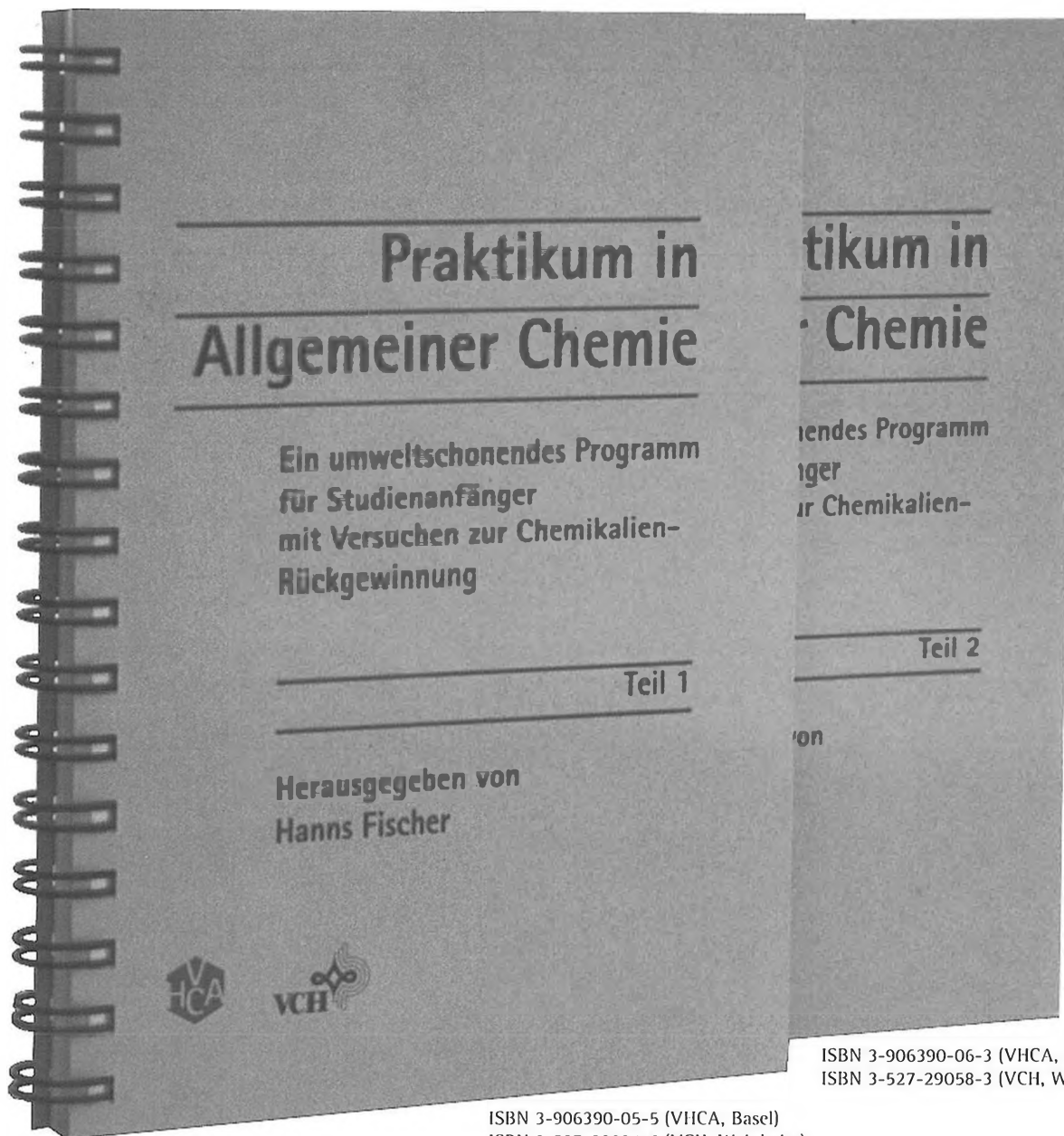
NSCG - Herbstversammlung
NSSC - Assemblée d'automne



Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
Nouvelle Société Suisse de Chimie
New Swiss Chemical Society



Neuerscheinungen im Verlag Helvetica Chimica Acta



VERLAG
HELVETICA
CHIMICA
ACTA

Postfach 313 · CH – 4010 Basel · Switzerland
Telefon 061 · 272 49 73 · Fax 061 · 272 40 89

INHALT

SOMMAIRE

CONTENTS

EDITORIAL	255	Herbstversammlung der Sektion Chemische Forschung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (NSCG)
	256	Assemblée d'automne de la Section Recherche Chimique de la Nouvelle Société Suisse de Chimie (NSSC)
NSCG/NSSC	257	Herbstversammlung 1993, 22. Oktober 1993, Sektion Chemische Forschung Assemblée d'automne 1993, 22 octobre 1993, Section Recherche Chimique
FORSCHUNG	302	Insect Juvenile Hormone Mimics: A Chemical Metamorphosis from Terpenoid Esters to Aryloxy-Dioxolanes <i>F. Karrer, H. Kayser, H.P. Buser, G.M. Ramos Tombo*</i>
SYMPOSIUM	307	Gedenk-Symposium zu Ehren von Professor <i>Silvio Fallab</i> Einleitung <i>Th.A. Kaden</i>
	308	Homogene Katalyse mit kationischen Übergangsmetall-Komplexen als <i>Lewis</i> -Säuren <i>L.M. Venanzi</i>
	308	Sauerstoff-Additionsprodukte von Co^{III} - und Rh^{III} -Chelaten – ein Rückblick <i>M. Zehnder</i>
	309	Quasireversible Kupfer-Disauerstoff Wechselwirkungen <i>A.D. Zuberbühler</i>
	309	Anwendungen von molekularem Modellieren in der Koordinationschemie <i>P. Comba</i>
	310	Kinetik, ein ungewöhnliches analytisches Instrument <i>M. Maeder</i>
	310	Stereochemie, Kinetik und Mechanismus bei Elektronentransfer-Reaktionen: Ein Vergleich zwischen Metallkomplexen und Metalloproteinen <i>K. Bernauer</i>
	311	Metallkomplexe funktionalisierter Makrocyclen <i>Th.A. Kaden</i>
	311	Koordinationschemische Aspekte des Einsatzes von biologischen Sonden zur Tumorsuche <i>H. Mücke</i>
	312	Zweidimensionale Elektrophorese <i>D.J. Vonderschmitt</i>
	312	Von Metallkomplexen zur Proteinstruktur-Ermittlung <i>K. Wüthrich</i>
KOLUMNE	313	Computational Chemistry Column: Editors' Note First-Principles Molecular Dynamics: A Tool for Microscopic Modelling of Materials <i>G. Galli, A. Selloni, R. Car*</i>
LESERFORUM	317	Leserbrief: 'Und wo bleibt die Berufsausbildung?'
PREISAUSSCHREIBUNGEN	319	Ausschreibung für die Verleihung 1994/Mise au concours pour 1994
NACHRUFE	320	Professor Dr. <i>Hans Martin Nitschmann</i> zum Gedenken
	321	In memoriam <i>Joseph Portmann</i>
INFORMATION	322	28th Euchem Stereochemistry Conference Bürgenstock, May 2–8, 1993
	324	Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft: 11th International Macromolecular Symposium Polymers and Light
	324	Schweizerisches Komitee für Chemie/Comité Suisse de la Chimie: Federation of European Chemical Societies (FECS). Annual Report for 1992
	326	Weiterbildung
	326	News
	327	Veranstaltungen
	327	Neue Mitglieder
	328	Preise
	328	Bei der Redaktion eingetroffene Bücher
CHIMIA-REPORT	329	Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

CHIMIA

Fachzeitschrift

für Wissenschaft, Technik und Wirtschaft im Bereich der Chemie

Offizielles Publikationsorgan

der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (NSCG) und ihrer Sektionen sowie des Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Redaktor/Editor:

Prof. Camille Ganter
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich

Technische Redaktion:

Dr. M. Volkan Kisakürek
Christine Scheuss Ditzler

Erscheinungsweise: Monatlich

Appearing: Monthly

Jahresabonnement 1993/Annual Subscription 1993

Schweiz/Switzerland	sFr. 190.-
Ausland/Foreign Countries	sFr. 210.-
Luftpostzuschlag	sFr. 69.-

Einzelheft/Single Issue

Schweiz/Switzerland	sFr. 26.-
Ausland/Foreign Countries	sFr. 32.-

Für Mitglieder der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ist der Abonnementpreis im Mitgliedsbeitrag inbegriffen.

Adress- und Abonnement-Verwaltung

Verlag Helvetica Chimica Acta
Malzgasse 21
Postfach 313, CH-4010 Basel
Telefon 061 · 272 49 50

Symposien und Weiterbildungskurse

Frau B. Köchli
c/o Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern
Telefon 031 · 65 43 11

Geschäftsstelle der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Dr. K. Gubler
c/o Ciba-Geigy AG
K-25.5.02
CH-4002 Basel
Telefon 061 · 696 66 26

Anzeigenregie/Advertisements

CHIMIA-Report:

ofa Zeitschriften
Elisabeth A. Hofmann
Sägereistrasse 25, CH-8152 Glattbrugg
Telefon 01 · 809 31 11
Telefax 01 · 809 60 02

Gestaltung und Herstellung/Design and Production:

Bruckmann+Partner, Visuelle Kommunikation
Malzgasse 21, CH-4052 Basel
Telefon 061 · 272 42 21
Telefax 061 · 272 40 89

Druck und Versand/Printing and Mailing:

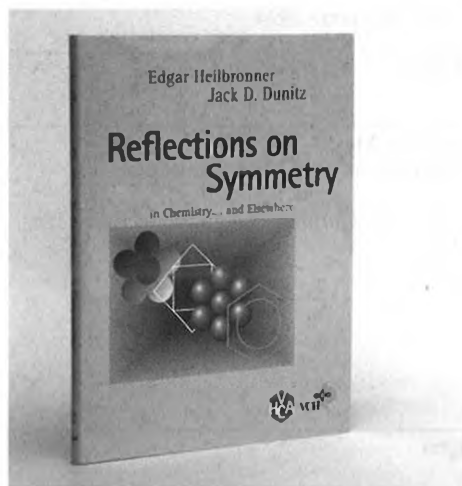
Birkhäuser+GBC AG, Grafische Unternehmen
Betrieb Reinach
Postfach 124, CH-4010 Basel

Copyright by
Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft

Advisory Board

A. Baiker, Zürich
H.G. Bührer, Winterthur
F.A. Cotton, College Station (USA)
E. Felder, Basel
W. Graf, Visp
E. Haselbach, Fribourg
C.K. Jorgensen, Genève
P. Junod, Fribourg
E. sz. Kováts, Lausanne
P. Lerch, Lausanne
H.G. Leuenberger, Basel

A. Müller, Bielefeld (BRD)
P. Müller, Genève
W. von Philipsborn, Zürich
W. Regenass, Basel
H. Ringsdorf, Mainz (BRD)
D. Seebach, Zürich
U. von Stockar, Lausanne
P. Vogel, Lausanne
F. Widmer, Zürich
J. Wirz, Basel



Zum Bild auf unserer Titelseite:

*Neuerscheinung im Verlag Helvetica Chimica Acta,
kopubliziert mit VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim:*

Edgar Heilbronner und Jack D. Dunitz

Reflections on Symmetry

in Chemistry... and Elsewhere

DM 58.-/Fr. 58.-
ISBN 3-906390-01-2 (VHCA, Basel)
ISBN 3-527-28488-5 (VCH, Weinheim)
ISBN 1-56081-254-0 (VCH, New York)

Bestellungen sind zu richten an:

VCH, Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 101161
D-69451 Weinheim
Telefon ...6201 · 6060
Fax ...6201 · 606328

Herbstversammlung der Sektion Chemische Forschung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (NSCG)

EDITORIAL

Die Herbstversammlung der Sektion Chemische Forschung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (NSCG) findet dieses Jahr in Basel im Rahmen des 10. Basler Treffens für Chemische Technik an der ILMAC 93 statt.

Die Sektion Chemische Forschung ist mit vier verschiedenen Gruppen vertreten:

- Die **Anorganische Chemie/Koordinationschemie** zeigt neue Entwicklungen in der Schweiz anhand von sechs ausgewählten Vorträgen, die am Vormittag zu hören sind. Am Nachmittag folgt eine umfangreiche Postersession.
- Junge Forscher und einige Chemiker der Industrie präsentieren ihre wissenschaftlichen Arbeiten in **Organischer Chemie** während des ganzen Tages in zahlreichen Vorträgen und einer parallelen Postersession.
- Bei der **Physikalischen Chemie** werden am Vormittag acht Vorträge gehalten, der Nachmittag ist acht Postern gewidmet.
- Die **Computerunterstützte Chemie** stellt am Nachmittag in neun Vorträgen verschiedene Themen vor.

In den vier verschiedenen Gruppen werden auch mehrere Beiträge von unseren deutschen, österreichischen sowie französischen Nachbarn und sogar von amerikanischen Chemikern vorgestellt.

Bei der Eröffnung werden die beiden *Wernerpreisträger* 1993 ihre Arbeiten präsentieren.

Zum ersten Mal werden alle wissenschaftlichen Beiträge (Vorträge und Poster) der Herbstversammlung zusammengefasst und im voraus in dieser Juli-August-Nummer der *Chimia* veröffentlicht, die zugleich als Programmnummer der Herbstversammlung erscheint. Diese Neuerung soll das Interesse fördern, an dieser wissenschaftlichen Veranstaltung teilzunehmen und helfen, die vorgestellten Arbeiten einem breiteren Kreise bekannt zu machen.

Alle sind eingeladen, nach Basel an die ILMAC 93 zu kommen und am 22. Oktober 1993 an der Herbstversammlung der Sektion Chemische Forschung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft teilzunehmen. Der Eintritt ist gratis.

Im Namen des Organisationskomitees



Dr. R. Wenger

Assemblée d'automne de la Section Recherche Chimique de la Nouvelle Société Suisse de Chimie (NSSC)

EDITORIAL

L'assemblée d'automne de la Section Recherche Chimique de la Nouvelle Société Suisse de Chimie (NSSC) aura lieu cette année à Bâle dans le cadre de la 10^e rencontre bâloise de Chimie Technique organisée à l'ILMAC 93. La Section Recherche Chimique présente quatre domaines différents:

- La **Chimie Minérale et de Coordination** montre le développement récent de la chimie minérale en Suisse par six conférences choisies groupées en matinée et par une session de posters pendant l'après-midi.
- Au cours d'une journée de conférences et d'une session parallèle de posters les jeunes chercheurs en **Chimie Organique** et quelques chimistes de l'industrie présentent leurs nouveaux travaux scientifiques.
- La **Chimie Physique** présente en matinée huit conférences et au cours de la journée une session de posters.
- La **Chimie Informatique** présente l'après-midi neuf conférences de thèmes différents.

Dans les différentes orientations plusieurs travaux de nos voisins allemands, autrichiens et français ainsi que quelques travaux américains sont aussi présentés.

Les conférences des Lauréats du Prix *Werner* 1993 seront présentées en ouverture.

Pour la première fois cette année tous les travaux scientifiques présentés (conférences et posters) à l'assemblée d'automne de la Société sont résumés et publiés en avant-première dans ce numéro de juillet/août de *Chimia*. Ce numéro sert de programme de l'assemblée d'automne 1993. Cette innovation est destinée à augmenter l'intérêt de chacun à participer à cette manifestation scientifique et doit aider à faire connaître les travaux récents qui y seront présentés.

Chacun est invité à venir à Bâle à l'ILMAC 93 et à participer le vendredi 22 octobre 1993 à l'assemblée d'automne de la Section Recherche Chimique de la Nouvelle Société Suisse de Chimie. L'entrée est gratuite.

Au nom du comité d'organisation



Dr. R. Wenger



Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft Nouvelle Société Suisse de Chimie New Swiss Chemical Society

Herbstversammlung 1993 22. Oktober 1993

Sektion Chemische Forschung

Kongresszentrum Messe Basel, 2. Stock, Messeplatz 21,
CH-4058 Basel

Keine Anmeldung erforderlich, der Eintritt ist frei.

Studierende, die Mitglied der NSCG sind, erhalten folgende Reisekosten zurückerstattet: Bahnbillet nach Basel, 2. Kl., $\frac{1}{2}$ Tax. Das Bahnbillet ist dem Rückerstattungsantrag beizulegen. Der Rückerstattungsantrag ist unter Angabe der Arbeits- und Privatadresse, des Bank- oder PC-Kontos sowie womöglich Beilage eines Einzahlungsscheines beim Sekretariat für Weiterbildung und Symposien der NSCG, Frau B. Köchli, Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, einzureichen.

Programm

Eröffnung: Hörsaal 'Montreal'

09.00–09.40 Vorträge der *Werner*-preisträger 1993:
Nr. 1–2

Anorganische Chemie – Koordinationschemie

10.00–13.00 Hörsaal 'Singapore'
Minisymposium: 'Recent Swiss
Developments in Inorganic Chemistry'
Vorträge: Nr. 3–8

14.00–17.00 Hörsaal und Foyer 'Singapore'
Postersession: Nr. 43–109

Organische Chemie

10.00–12.40/ Hörsaal 'Montreal'
14.40–18.00 Vorträge: Nr. 9–25
10.00–18.00 Foyer 'Montreal'
Postersession: Nr. 110–142

Physikalische Chemie

10.00–12.40 Hörsaal 'Rio', Vorträge: Nr. 26–33
14.00–17.00 Foyers 'Montreal/Singapore'
Postersession: Nr. 143–150

Computerunterstützte Chemie

14.00–17.20 Hörsaal 'Rio', Vorträge: Nr. 34–42

Assemblée d'automne 1993 22 octobre 1993

Section Recherche Chimique

Centre de Congrès de la foire de Bâle, 2e étage, Messeplatz 21,
CH-4058 Bâle

Pas d'inscription, l'entrée est gratuite.

Les étudiants qui sont membre de la NSSC, peuvent demander un remboursement des frais de voyage: Billet de train Bâle et retour, 2e classe, $\frac{1}{2}$ prix. Le billet doit être joint à la demande de remboursement. Veuillez indiquer l'adresse du lieu de travail et privée, le compte bancaire ou postal et joindre, si possible, un bulletin de versement. La demande est à adresser au Secrétariat de formation continue et des congrès de la NSSC, Mme B. Köchli, Institut de chimie organique, Université de Berne, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne.

Programme

Cérémonie d'ouverture: Auditoire 'Montreal'

09.00–09.40 Conférences des lauréats du prix *Werner*
1993: No. 1–2

Chimie minérale et de coordination

10.00–13.00 Auditoire 'Singapore'
Minisymposium: 'Recent Swiss
Developments in Inorganic Chemistry'
Conférences: No. 3–8

14.00–17.00 Auditoire et Foyer 'Singapore'
Session des posters: No. 43–109

Chimie organique

10.00–12.40/ Auditoire 'Montreal'
14.40–18.00 Conférences: No. 9–25
10.00–18.00 Foyer 'Montreal'
Session des posters: No. 110–142

Chimie physique

10.00–12.40 Auditoire 'Rio', Conférences: No. 26–33
14.00–17.00 Foyers 'Montreal/Singapore'
Session des posters: No. 143–150

Chimie informatique

14.00–17.20 Auditoire 'Rio', Conférences: No. 34–42

**Eröffnung/
Cérémonie d'ouverture**

Hörsaal/Auditoire 'Montreal'

Vorträge/Conférences: 1–2

Chairman: Prof. B. Giese

- 1 09.00 **B. Jaun** (Werner-Preisträger 1993/Lauréat du prix Werner 1993)
Redox Chemistry of the Nickel Center in Coenzyme F430 from Methanogenic Bacteria
- 2 09.20 **P. Felder** (Werner-Preisträger 1993/Lauréat du prix Werner 1993)
Photofragment-Translationsspektroskopie
- 09.40 Pause

**Anorganische Chemie – Koordinationschemie/
Chimie minérale et de coordination
Minisymposium: 'Recent Swiss Developments in
Inorganic Chemistry'**

Hörsaal/Auditoire 'Singapore'

Vorträge/Conférences: 3–8

Chairman: Prof. H. Berke

- 3 10.00 **F. Kubel**
Crystal Growth, Domain Studies, Etch Patterns and Etch-Pattern Arrangement of Single Domain and Polydomain Crystals of BiFeO₃
- 4 10.25 **A. Hauser**
Photophysical Properties of Iron(II) Coordination Compounds
- 5 10.50 **L. Helm**
Structure and Dynamics of Lanthanide Ions in Solution
- 11.15 Pause
- 6 11.45 **M. Ghisletta, T. Kradolfer, L. Hausherr, K. Hegetschweiler**
From Lithium to Bismuth. 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxycis-inositol, a New Ligand with a Remarkable Versatility for Metal Ions
- 7 12.10 **P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, Ch. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelletti, V. Balzani**
Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Processes in Supramolecular Species
- 8 12.35 **R. Eminger**
Modelling the Coordination Sphere
- 13.00 Pause

Postersession/Session des posters: 43–109

14.00–17.00 Hörsaal und Foyer/Auditoire et Foyer 'Singapore'

**Organische Chemie/
Chimie organique**

Hörsaal/Auditoire 'Montreal'

Vorträge/Conférences: 9–16

Chairman: Prof. D. Bellus

- 9 10.00 **P.L. Alsters, R.O. Duthaler, A. Hafner, P. Rothe-Streit**
Neue Titankatalysatoren für die enantioselektive Addition von Alkylgruppen an Aldehyde

- 10 10.20 **S. Pitsch, S. Wendeborn, A. Holzner, G. Delgado, A. Eschenmoser**
Pyranosyl-RNA: Synthese und Paarungseigenschaften
- 11 10.40 **M. Maskus, D.-L. Zhou, G. Sauter, L. Walder**
Chemoselectivity and Molecular Recognition – New Principles in Redox-Type Signal Transduction
- 12 11.00 **W. Oppolzer, R.N. Radinov**
Asymmetrically Catalyzed Macro-cyclizations of ω -Alkynals
- 13 11.20 **L.A. Decosterd, I.C. Parsons, K.R. Gustafson, J.H. Cardellina II, J. McMahon, G.M. Cragg, Y. Murata, L.K. Pannell, J.R. Steiner, J. Clardy, M. Boyd**
Conocurvone, a Potent, Novel HIV-Inhibitory Naphthoquinone Trimer from *Conospermum* sp. (Proteaceae)
- 14 11.40 **R. Henly, Ch. Lehmann, K. Müller, D. Obrecht**
Synthesis, Properties and Applications of Optically Pure α -Substituted Tyrosine Analogues
- 15 12.00 **A. Ripa, R. Liu, E.P. Kündig**
Asymmetric Transformations of Chiral Tricarbonyl Chromium Arene Complexes
- 16 12.20 **M. Marty, R. Neier**
Zwischenproduktanalogon bei der PBG Biosynthese
- 12.40 Pause

Vorträge/Conférences: 17–20

Chairman: Prof. U. Séguin

- 17 14.40 **C.W. Jefford, Z.-H. Lu**
A Concise Enantiospecific Synthesis of α -Hydroxy- β -amino Acids
- 18 15.00 **J. Anthony, A.M. Boldi, F. Diederich, D. Philp, P. Seiler**
Monomeric and Oligomeric Tetraethynylethenes as π -Electron Donors
- 19 15.20 **H. Patzelt, J.A. Robinson**
Biosynthesis of the Polyether Antibiotic Monensin A. Incorporation of Polyketide Chain Elongation Intermediates
- 20 15.40 **R. Schwenninger, Y. Ramondenc, T. Phan, K. Gruber, C. Kratky, B. Kräutler**
Porphyrine mit biskonkavem Gerüst
- 16.00 Pause

Vorträge/Conférences: 21–25

Chairman: Prof. A. Pfaltz

- 21 16.20 **J. Iturraspe, N. Engel, A. Gossauer**
Chlorophyll-Katabolismus
- 22 16.40 **F. Emery, P. Vogel**
Total Synthesis of Undeculofuranosiduronic Acid Derivatives Related to Herbicidins
- 23 17.00 **S. Abel, O. Hüter, B. Giese, D. Faber**
Zur Totalsynthese von Soraphen A
- 24 17.20 **G. Shapiro, D. Buechler, E. Pombo-Villar, M. Ruiz, H.-P. Weber**
Asymmetric Synthesis of D- and L-fmoc-abu[PO(OCH₂CH=CH₂)₂] and Use in SPPS of Phosphonopeptides
- 25 17.40 **J.-P. Vionnet, P. Renaud**
Synthèse rapide et facile de prostaglandines et de 12-*epi*-prostaglandines

Postersession/Session des posters: 110–142

10.00–18.00 Foyer 'Montreal'

**Physikalische Chemie/
Chimie physique**

Hörsaal/Auditoire 'Rio'

Vorträge/Conférences: 26–33

Chairman: Prof. S. Leutwyler

- 26 10.00 **V. Schmatloch, N. Kruse**
Kinetische Oszillationen während der CO/NO-Reaktion an der Rh{110}-Oberfläche
- 27 10.20 **G. Yu, T.Q. Nguyen, H.H. Kausch**
Birefringence of PS Solution in Steady and Transient Elongational Flow
- 28 10.40 **E. Vauthey**
Picosecond Transient Grating Study of the Reorientation Dynamics of Nile Red in Solvents of Different Polarity
- 29 11.00 **F.N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G.G. Scherer**
In situ Charakterisierung strahlengepumpter Membranen als protonenleitende Festelektrolyte in Brennstoffzellen
- 30 11.20 **M. Croci, F. Güttler, M. Pirotta, T. Plakhotnik, A. Renn, J. Sepiol, U.P. Wild**
Fluorescence Spectroscopy of Single Pentacene Molecules in a *p*-Terphenyl Matrix
- 31 11.40 **U. Björkstén, J. Moser, M. Grätzel**
Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline Hematite Films
- 32 12.00 **S. Bossmann, M.F. Ottaviani, F.M. Winnik, M. Garcia-Garibay, W. Pan, N.J. Turro, A.M. Braun**
Poly-*N*-isopropyl-acrylamide, a Model System for Humic Acids and other Macromolecules in the Biosphere? A Combined ESR and NMR Study
- 33 12.20 **R.-S. Tsai, W. Fan, P.-A. Carrupt, B. Testa**
Solute-Water Interactions in the Organic Phase of a Biphasic System – 'Water-Dragging' Effect in Solutes
- 12.40 Pause

Postersession/Session des posters: 143–150

14.00–17.00 Foyers 'Montreal/Singapore'

**Computerunterstützte Chemie/
Chimie informatique**

Hörsaal/Auditoire 'Rio'

Vorträge/Conférences: 34–42

Chairman: Prof. J. Weber

- 34 14.00 **F. Savary, E. Furet, J. Weber**
Geometry Optimization of Organometallic Compounds Using the EHMO-ASED Procedure
- 35 14.20 **D. Bakowies, W. Thiel**
Hybridmodelle zur Kombination quantenchemischer und molekülmechanischer Verfahren
- 36 14.40 **E. Deiss**
Simulation of the Cyclic Voltammogram of Polyacetylene
- 37 15.00 **W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, B. Giese**
Felkin-Anh Model in Radical Chemistry – An *ab initio* Study
- 38 15.20 **M. Nonella**
Molecular Dynamics Simulations of Bacteriorhodopsin

- 39 15.40 **F. Nüesch, J.-E. Moser, M. Grätzel**
Sensitisation of TiO₂ Colloidal Particles by a Merocyanine Dye in Its Monomeric and Aggregated States
- 16.00 Pause
- 40 16.20 **C. Mehadjji, C. Daul**
Modeling of a Thin-Layer Cell with Polymer Coated Electrodes
- 41 16.40 **T. Bürgi, M. Schütz, S. Leutwyler, H.-B. Bürgi**
Struktur und Fluxionalität von (H₂O)₃
- 42 17.00 **T.-K. Ha, H.H. Günthard**
Quantum Chemical Study of Geometric Isomerism of all Tautomers of Pyrimidine and Nucleic Acid Bases

**Postersession Anorganische Chemie – Koordinationschemie/
Session des posters en chimie minérale et de coordination:
Nr./No. 43–109**

- 14.00–17.00 Hörsaal und Foyer/Auditoire et Foyer 'Singapore'
Die Präsentatoren werden anwesend sein./Les présentateurs seront présents.
- 14.00–15.30 ungerade Poster/posters impairs
- 15.30–17.00 gerade Poster/posters pairs
- 43 **G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink**
Cationic Multinuclear Benzene-Ruthenium Complexes Containing Bridging Hydride Ligands: Cluster Build-up in Aqueous Solution
- 44 **A. Béguin, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink**
Activation of the Dinuclear Complex [Ru₂(CO)₆(PPh₂)₂] as a Catalyst for the Hydroformylation of Ethylene
- 45 **W. Weigand, C. Robl**
1-Alkyne-1-thiolates: Their Stabilisation and Platinum(II) and Ruthenium(II) Complexes and Their Rearrangement to Thioke-tenyl Complexes
- 46 **K. Püntener, P.S. Pregosin**
Chirale, dikationische Pd(II)-Komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden und deren Anwendung in der homogenen Katalyse
- 47 **P.S. Pregosin, R. Salzmann**
Strukturaufklärung in Lösung von chiralen (η³-Allyl)palladium(II) Komplexen mit bidentaten Phosphinen
- 48 **B. Müller, P.S. Pregosin, H. Rüegger**
Platin(II)-Amid-Wechselwirkungen von *N*-substituierten 2-Picolinamid-Derivaten und deren Strukturaufklärung mittels 2D-multinuklearen NMR-Experimenten
- 49 **J. Herrmann, P.S. Pregosin, A. Togni**
Koordinationschemie von chiralen Phosphor-Schwefel-Chelatliganden mit Palladium und Platin
- 50 **C.W. Schläpfer, C. Lerf**
Lineares Polyethylenimin: ein vielversprechender Komplexbildner
- 51 **C. Fröhlich, R.A. Köppel, A. Baiker, M. Kilo, A. Wokaun**
Hydrogenation of Carbon Dioxide over Silver-Promoted Copper/Zirconia Catalysts
- 52 **J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Köhler, C.W. Schläpfer, A. von Zelewsky**
Chromia Supported on Titania: Structural Properties and Catalytic Behaviour in the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia
- 53 **P.E. Marti, M. Maciejewsky, A. Baiker**
Methane-Oxidation over Palladium on Zirconia Prepared from Amorphous Pd₁Zr₃ Alloy

- 54 *Th.A. Kaden, B. Storck*
Stability of Gd^{3+} -Complexes as Contrast Agents for MRI. Model Studies
- 55 *A. Comparone, Th.A. Kaden*
Synthesis and Cu^{2+} Complexes of *trans-N,N'*-Difunctionalized Tetraazamacrocycles
- 56 *M. Bastian, D. Chen, G. Liang, B. Song, H. Sigel*
Quantification of Intramolecular Equilibria in Metal Complexes of Antiviral Adenosine Monophosphate (AMP^{2-}) Analogues
- 57 *R. Cao, R.J. Judd, A. Ludi*
DMF Exchange Kinetics, Crystal and Molecular Structures of $[Ru(DMF)_6]^{2+}$ and $[Ru(DMF)_6]^{3+}$
- 58 *C. Deuschel-Cornioley*
Cyclometallated Complexes of Platinum(II) with Naphthyridine
- 59 *P. Comba, S. Stebler*
Design, Synthesis and Spectroscopy of Spectroscopic Model Systems for Blue Copper Proteins
- 60 *P. Comba, P. Hilfenhaus, S. Luther, M. Ströhle*
Template Syntheses of Novel Ligand Systems
- 61 *P. Comba*
A New Force Field for Transition-Metal Complexes
- 62 *P. Comba, H. Jakob, B. Keppler*
Calculated and Experimental Structures and Isomer Ratios of Substituted Acetylacetonato Complexes of Cobalt(III) and Titanium(IV)
- 63 *P. Comba, A. Fath*
Synthesis and Coordination Chemistry of Macrocyclic Ligands with Alkene Pendent Arms
- 64 *P. Comba, A. Sickmüller*
Design, Preparation and Characterisation of Iron(II) Spin-Cross-over Systems
- 65 *B. Nock, P. Koch, F. Evard, H.R. Mäcke*
Comparison of Three Bifunctional Chelators Coupled to Biotin for Complexing ^{99m}Tc Designed for Medical Application
- 66 *B. Jung, S. Kaderli, K.D. Karlin, N. Wei, A.D. Zuberbühler*
Pseudoreversible Copper-Dioxygen Interactions
- 67 *K. Bernauer, P. Jauslin*
Stereoselectivity of the Biphasic Reduction of Horse Cytochrome c by Optically Active Iron(II) Complexes
- 68 *H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper*
 ^{51}V Solid State NMR of Oxovanadium Compounds
- 69 *R. Kissner, G. Geier*
Die Acidität von Au^+ in wässriger Lösung
- 70 *G. Geier, G. Giusti*
Die Substitutionslabilität des solvatisierten Cu^+ -Ions in Acetonitril
- 71 *K. Bellafróuh, C. Daul, J. Weber, H.U. Güdel*
Application of Density Functional Theory to Excited States and Jahn Teller Effect Studies of Cr^{3+}
- 72 *V. Ruffieux, C.W. Schläpfer*
Magnetic Interactions between a Spin-Label Bound to BPEI and Two Paramagnetic Metal Ions
- 73 *M. Brändle, G. Calzaferri*
Band Structure Calculations on Silver-Loaded Zeolitic Models and Zeolites
- 74 *R. Deschenaux, I. Kosztics, J.-L. Marendaz, J. Santiago*
Metallocenes Cristaux Liquides
- 75 *W. Bidell, E. Fritsch, M. Niedermann, G. Brand, A. Koller, H.-U. Hund, I.L. Eremenko, H. Berke*
Novel Barium Complexes Containing O-Functionalized Ligands
- 76 *F.-R. Lang, K.-H. Dahmen*
Heterogene katalytische Einflüsse von Lanthanoxiden auf Precursoren der MOCVD-Technik
- 77 *M. Becht, T. Gerfin, K.-H. Dahmen*
Growth Kinetics of Copper Thin Films in Different CVD Systems
- 78 *E.C. Plappert, K.-H. Dahmen*
Synthese flüchtiger Titan-Pyrazolylborat-Komplexe und Untersuchungen zu deren Verwendung als MOCVD-Precursor
- 79 *D. Imhof, K.-H. Dahmen*
Bildung von heterometallischen Platin-Clustern
- 80 *M. Sülü, L.M. Venanzi*
The Ruthenium Coordination Chemistry of a Tripodal Phosphine Ligand with CF_3 Substituents
- 81 *B. Stypinski, G. Anderegg*
Die Stabilität der $Pd(II)$ -Komplexe mit L-Cystein ($HSCH_2CH(NH_2)COOH$)
- 82 *T. Gerfin, L. Plappert, K.-H. Dahmen*
Investigation of Rhodium Films Grown by MOCVD
- 83 *H.C.L. Abbenhuis, A. Togni*
Conceptually New Ferrocenyldiphosphines Tailored for Enantioselective Catalysis
- 84 *C. Breutel, A. Schnyder, A. Togni*
Hohe Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Katalyse mit neuen chiralen Ferrocenyldiphosphinen
- 85 *J. Qiongzong, L.M. Venanzi*
Ruthenium-Catalyzed *trans*-Acetalization. A Comparative Study of Catalytic Activities of the Solvento Complexes $[Ru(S)_3(L_3)]Y_2$ and $[Ru(Y)(S)_2(L_3)]Y$
- 86 *E. Amezor, G. Consiglio*
Copolymerisation von Cyclopenten und Kohlenmonoxid mit Palladium-Katalysatoren
- 87 *D. Veghini, H. Berke*
Synthesis and Reactivity of Nitrosyl-triflate-rhenium Complexes. A Way to the Preparation of Lewis-Acidic Rhenium Complexes
- 88 *H. Kandler, Ch. Gauss, D. Veghini, H. Berke*
Chemical Versatility of the Carbenoid $[Fe(CO)_2(PET_3)_2]$ Fragment
- 89 *M. Jänicke, H. Berke*
Chemistry of Nitrosyl Substituted Iron Hydrides
- 90 *I.L. Eremenko, H. Berke, V.M. Novotortsev*
Formation of Antiferromagnetic Heteronuclear Thiolate and Sulfide Bridged Clusters Containing Cr and Re or W Atoms
- 91 *P. Comba, C. Konrad, W. Goll*
Racemate Separation via Stereoselective Ligand Exchange
- 92 *V.I. Bakmutov, T. Bürgi, H. Berke*
Non-rigidity of $[ReH_2(CO)(NO)(phosphorus\ donor)_2]$ Complexes
- 93 *T. Fässler, M. Hunziker, H.J. Muhr*
Reactivity and Properties of Polystannide-Anions
- 94 *S. Decurtins, H.W. Schmalle, P. Schneuwly, H.R. Oswald*
Two- and Three-Dimensional Metal-Complex Networks. A Synthetic Strategy for Molecular-Based Magnets
- 95 *M. Baumgartner, H.W. Schmalle, P. Hug, S. Decurtins*
Iron-Squarate Complexes: Structural and Spectroscopic Properties, Investigations on Their Thermochemical Reactivity

- 96 **B. Moullet, U. Frey, C. Zwaalen, G. Gervasio, A.E. Merbach**
Kinetic Study and Crystal Structure of Tetrakis(1,4-thioxane)palladium(II) by ^1H NMR. A Comparison between Platinum(II) and Palladium(II) Reactivity
- 97 **A. Abou-Hamdan, A. Roodt, J.G. Leipoldt, L. Helm, A.E. Merbach**
NMR Studies of the Protonation Behavior and Oxygen Exchange in the Dioxotetracyanometalate Systems of Mo(IV), W(IV), Re(V), and Tc(V)
- 98 **P. Bugnon, M. Maeder, J.-L. Jestin, W. A.D. Zuberbühler, A.E. Merbach**
Simultaneous Analysis of Multiwavelength Kinetics: A Second-Order Globalisation
- 99 **L. Dadci, P.A. Pittet, P. Zbinden, A. Abou-Hamdan, A.E. Merbach**
High-Pressure Proton NMR Study of Acetonitrile Exchange Kinetics on $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]^{4+}$ and O^{17} -NMR Investigation of Aqueous Solutions of $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$
- 100 **D.H. Powell, E. Brücher, G. González, O. Y. Grinberg, K. Köhler, Y.S. Lebedev, A.E. Merbach, K. Micskei, M.F. Ottaviani, A. von Zelewsky**
Magnetic Field Dependent EPR of Gd^{3+} in Solutions of $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Gd}(\text{PDPA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, and $[\text{Gd}(\text{DTPA-BMA})(\text{H}_2\text{O})]$ of Interest in MRI
- 101 **A. Gloor, A. Gotti, R. Prins**
Influence of Cl on Rh/SiO₂ in the CO Hydrogenation
- 102 **L.E. Berteau, H.W. Kouwenhoven, R. Prins**
Vapour-Phase Nitration of Benzene on Modified Mordenite. Influence of Catalyst Preparation
- 103 **L. Medici, C. Zwick, R. Prins**
Effekt von Diffusion und Vergiftung auf die Kinetik der Entschwefelung von Thiophen über Co-Mo auf Al₂O₃
- 104 **M. Graf, H. Stoeckli-Evans, Y. Wang**
Zn^{II} Complexes of Tetra-2,3,5,6-(2'-pyridyl)pyrazine (TPPZ) – The Formation of a New and Novel Inorganic/Organic Macrocyclic
- 105 **F. Joho, P. Novák, O. Haas, R. Nesper**
Electrochemical Insertion of Magnesium in V₆O₁₃
- 106 **B. Schnyder, R. Kötz**
X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Spectroscopic Ellipsometry and Infrared Spectroscopy of Aluminum Oxide Layers
- 107 **F. Zhu, H. Schmalle, E. Dubler**
New Copper Complexes of the Antitumor Drug 6-Mercaptopurine
- 108 **M. Nonella, G. Hänggi, E. Dubler**
Quantum Chemical Calculations on Purine Derivatives: Geometries, Partial Charges, and Electrostatic Potential
- 109 **B. Fischer, E. Dubler**
Molybdenum and Copper Complexes of Thiopurines
- 113 **O. Schwalm, B. Minder, J. Weber, A. Baiker**
Enantioselective Hydrogenation of Methyl Pyruvate over PT/Alumina Modified by Cinchonidine – A Molecular Modelling Approach
- 114 **B. Gupta, F.N. Büchi, A. Chapiro, G.G. Scherer**
Graft Copolymerization of Styrene into Teflon-FEP Copolymer
- 115 **B. Bourdin, C. Dupré, A.F. Cunningham, Jr., E.P. Kündig**
Synthesis of New C₂-Chiral Phosphorous Ligands and a Chiral Transition-Metal Lewis Acid
- 116 **D. Amurrio, G. Bernardinelli, E.P. Kündig**
On the Nature of the Intermediate in Nucleophile Addition/Protonation Reactions of η^6 -Benzene Complexes
- 117 **L.H. Xu, E.P. Kündig**
The Cr(CO)₃ Group in the Baylis-Hillman Coupling Reaction: High Efficiency and Diastereoselectivity
- 118 **R. Guidetti-Grept, M. Thommen, P. Gerber, A. v.d. Waals, R. Keese**
Synthèses et réactions de fenestranes induites par des métaux de transition
- 119 **A. Franz, M. Baak, R. Neier**
An Unexpected Tandem Reaction of *N*-Butadienyl-*N*-alkylketene *N,O*-Trimethylsilylacetal of Propionamide with Acryloyl Chloride
- 120 **J. Cuntze, F. Diederich, L. Owens, C. Thilgen**
Chiral Hydrogen Bonding Clefts
- 121 **X. Sun, G.P. Lorenzi**
On the Stacking Interaction of β -Rings: The Solution Self-association Behavior of Some *N*-Methyl-Substituted Cyclooligo-leucines
- 122 **D. Gramberg, J.A. Robinson**
Design and Synthesis of *cis*-Xaa-Pro, Type-VI β -Turn, Peptide Mimetics and Incorporation into Peptide Hormones
- 123 **R. Tabacchi, G.K. Skouroumounis**
The Synthesis of a Novel Epoxycyclohexane from the Fungus *Eutypa lata* (Pers: F.) Tul.
- 124 **R. Tabacchi, G. Gremaud**
Tetralones of the Fungus *Ceratocystis fimbriata coffea*
- 125 **Q.-L. Zhou, A. Pfaltz**
Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Grignard Reagents to α,β -Unsaturated Ketones
- 126 **Z. Dienes, H. Mosimann, P. Vogel**
Synthèse totale et asymétrique d'analogues d'anthracyclines
- 127 **D. Vergani, A. Gotti, H.W. Kouwenhoven, R. Prins**
Friedel-Crafts-Isopropylierung von Biphenyl mit Mordenit
- 128 **K. Finneiser, J. Lavaux, S. Gourdet**
Trennungen von sulfonierten, aromatischen Aminen – 'State of the Art'-Studie zur Chromatographie an Reversed Phase-Ionenaustauscher- und Normalphasen
- 129 **U. Pieses, M. Schär, W. Zürcher, H. Moser**
Structure and Sequence Analysis of Oligonucleotides by MALDI-TOF Mass Spectrometry
- 130 **F. Kastenholz, M. Doludda, J. Bats, G. Quinkert, E. Grell**
Cryptands for Fluorescence Spectroscopy
- 131 **K.-H. Altmann, R. Imwinkelried, U. Pieses**
Cyclopentane Derivatives as Sugar Replacement in Antisense Oligonucleotides
- 132 **T. Netscher, P. Bohrer**
Nucleophilic Substitution Reaction at the (Oxo-) Neopentyl Center in the Synthesis of Tocopherols and Analogues
- 133 **C. Schubert, J. Rétey**
Studien zur Wirkungsweise der Urocanase mittels Isotopenmarkierter Inhibitoren und NMR

**Postersession Organische Chemie/
Session des posters en chimie organique:
Nr./No. 110–142**

10.00–18.00 Foyer 'Montreal'
Die Präsentatoren werden in den Pausen anwesend sein.
Les présentateurs seront présents pendant les pauses.

- 110 **T. Bourquard, P. Renaud**
New Sulfoxides for Stereoselective Radical Reactions
- 111 **P. Bigler, A. Steck**
Eindimensionale multiselektive Varianten der inversen C,H-Shift-Korrelation
- 112 **E. Küsters, A. Portmann**
Enantiomeric Separation of Amino Alcohols with Gas Chromatography on Chiral Stationary Phase – Influence of the Derivatizing Reagent on the Separation Mechanism

- 134 **G. Koch, P. von Matt, A. Pfaltz**
Chiral Phosphinoaryl-oxazolines as Ligands in Asymmetric Catalysis: Palladium-Catalyzed Allylic Substitution
- 135 **T. Jenny, V. Schmid**
Complexes de fer carbonyle des énones conjuguées: application à l'induction de chiralité par échange de ligand
- 136 **P.A. Lottaz, U. Burger**
Exploration de la photochimie du dibenzo[a,c]cyclooctène et de sa chiralité axiale
- 137 **Y. Pariat, J. Berka, O. Müller, F. Foret, B.L. Karger**
Separation of dsDNA Fragments by Capillary Electrophoresis Using Replaceable Linear Polyacrylamide Matrices
- 138 **C. Bolm, M. Felder**
 β -Hydroxysulfoximines in the Catalyzed Enantioselective Reduction of Ketones with Borane
- 139 **A. Solladié-Cavallo, J.L. Koessler**
Enantio- and Diastereoselective Synthesis of (–)-(1*R*,2*S*) Chloramphenicol Base and (–)-(2*S*,3*R*) Sphingosine *via* a Directly Generated Titanium Enolate of a Chiral Imino Glycinate
- 140 **M.W. Hosseini, X. Delaigue**
Hollow Molecular Bricks
- 141 **Th. Stamm, A. Tschumper, H.W. Kouwenhoven, R. Prins**
Ein neuer Mechanismus für eine Aldol-artige Umlagerung von Anilinen zu Pyridinen
- 142 **G. Bold, E. Alteri, A. Fässler, M. Grütter, J. Rösel, M. Tintelnot-Blomley, M. Lang**
Hydroxyethyl-hydrazin Dipeptid Isostere als Inhibitoren der HIV-1 Protease

Postersession Physikalische Chemie Session des posters en chimie physique: Nr./No. 143–150

- 14.00–17.00 Foyers 'Montreal/Singapore'
- 143 **E. Roduner, R. Crockett**
Reorientierungsdynamik organischer Radikalkationen in Zeolithen
- 144 **H. Meyer**
Energietransfer in Atom-Molekül-Systemen
- 145 **F. Atamny, D. Duff, Z. Bodnar, A. Baiker**
STM and TEM Studies of Platinum Particles Deposited on Graphite Powder
- 146 **Ch. Bulliard, M. Allan**
Règles de symétrie lors de l'attachement dissociatif d'un électron au toluène bromo-, chloro-disubstitué
- 147 **T. Droz, S. Leutwyler**
Vibronische und Hole-Burning-Spektroskopie von 2,3-Dimethylnaphthalin – Edelgas Clustern
- 148 **M. Allan**
How Do Molecules React to the Attachment of an Extra Electron? Vibronic Coupling in the Allene Negative Ion
- 149 **A. Schumacher, L. Scandella, N. Kruse, R. Prins**
Single-layer MoS₂ auf Glimmer – Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie
- 150 **C. Barbero, M.C. Miras, R. Kötz, O. Haas**
Sulfonated Polyaniline: A Novel Cation Insertion Material for Ion-Transfer Batteries

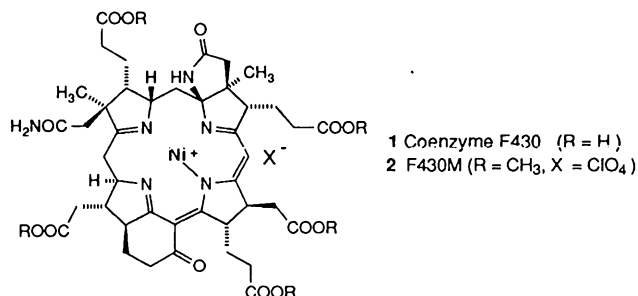
1

Organische Chemie

Redox Chemistry of the Nickel Center in Coenzyme F430 from Methanogenic Bacteria

Bernhard Jaun

Laboratorium für Organische Chemie ETH, CH-8092 Zürich



Coenzyme F430, the hydrocorphinoid nickel complex **1**, is the prosthetic group of the enzyme which catalyses the last step of biological methane formation.

Investigation of the redox chemistry of F430M showed that **2** can be reduced to the Ni(I)-valence form. The only other hydrocorphinoid nickel complexes that are known to be reducible to the Ni(I) form, the Ni-isobacterio-chlorinates, are much more difficult to reduce than F430M, while other nickel tetrapyrroles are reduced to π -radicals of the ligand.

Recent *in vivo*-ESR studies by Albracht et al have shown that the Ni(I) form of coenzyme F430 is indeed formed in the enzymic reaction.

Comparative studies of F430 and partially synthetic derivatives reveal that the structure of the macrocyclic ligand has been tuned by nature to achieve the essential metal centered reduction at physiologically attainable potentials.

2

Physikalische Chemie

Photofragment-Translationsspektroskopie

Peter Felder

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

Mit Hilfe der Photofragment-Translationsspektroskopie (PTS) können Mechanismen und Dynamik von Photodissoziationsprozessen unter *stossfreien Bedingungen* untersucht werden. Moleküle in einem kollimierten Strahl werden durch einen gepulsten Laser photolysiert und die dabei entstehenden Fragmente nach Durchlaufen einer wohlbestimmten Flugstrecke zeit- und massenselektiv nachgewiesen. Die Universalität der massenspektrometrischen Detektion verleiht der PTS eine beachtliche "chemische Bandbreite", d.h. im Gegensatz zur zustandsspezifischen Laserspektroskopie erlaubt die Translationsspektroskopie die Untersuchung von nahezu beliebigen photochemischen Zerfallsreaktionen.

Als Anwendungsbeispiele werden einerseits Photodissoziationsprozesse von troposphärisch oder stratosphärisch relevanten Molekülen (CFCl₃, N₂O, SO₂, (CH₃)₃COCl, CH₃ONO₂ etc.) vorgestellt und diskutiert, andererseits aber auch Reaktionen, welche zu unserem grundsätzlichen Verständnis des mikroskopischen Ablaufs von photochemischen Elementarprozessen beitragen.

3

Crystal growth, domain studies, etch patterns and etch pattern arrangement of single domain and polydomain crystals of BiFeO₃. The absolute structure of BiFeO₃.

F. Kubel

Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée
Université de Genève, CH-1211 Genève 4 (Switzerland)

*** Synthesis ***

Crystal growth: ferroelectric/ferroelastic dendritic single domain crystals of BiFeO₃ were grown in a Bi₂O₃/B₂O₃/Fe₂O₃ flux using a platinum crucible, placed in an evacuated sealed quartz tube. (Kubel & Schmid, 1992)

*** Analytical chemistry ***

Etching: the surfaces of the crystals are chemically attacked by diluted nitric acid and show typical etch pattern arrangements close to the sharp <100>_{cub} edges of the (100)_{cub} facets. The etch patterns indicate the absence of 180° ferroelectric domains and demonstrate the non-centrosymmetric and polar nature of the structure.

Christallo-chemical studies: the absolute configuration of BiFeO₃ was determined by X-ray diffraction.

*** Phase transition analysis ***

Domain studies: the formation and orientation of the rhombohedral ferroelastic domains of the rectangular BiFeO₃ plates were studied optically in transmitted and reflected polarized light. Two structural phase transitions, at ~1100K and ~1195K, are observed. The contrast due to the birefringence between the different domains vanishes at about ~1195K. At that temperature the crystal transforms, presumably into a cubic structure before decomposition at about 1200K. The traces of the domain walls which are observed above and below the phase transition at ~1100K point along [110]_{cub} and [100]_{cub} directions.

Modification of the domain states: the crystals of the rhombohedral room temperature can intentionally be twinned mechanically by using compression by means of a pair of tweezers. Domain states can also be modified by heating the crystal through the structural phase transition at ~1100K.

Further etching: With a view to studying the orientation of the polarization of the domains prepared mechanically and at high temperature, new etch figures of the henceforth twinned crystals were produced and studied. The results indicate in agreement with structural considerations, (Kubel, Schmid, 1990), that the polarization P_s still points either in the direction of the former untwinned crystal or in a direction, reoriented by 70.5° or 109.5° after switching. The type of domain walls of the mechanically and thermally twinned crystals is discussed.

References: Kubel, F. & Schmid, H., J. of Crystal Growth, 1993, 129, 515-524

Kubel, F. & Schmid, H., Acta Cryst., 1990, B46, 698-702

4

Photophysical Properties of Iron(II) Coordination Compounds

Andreas Hauser, Institut für anorg. und phys. Chemie,
Universität Bern

Iron(II) coordination compounds do not show any luminescence, because the d⁶-electron configuration possesses a number of low-lying ligand-field states which provide an efficient non-radiative decay path back to the ground state over a number of internal-conversion and intersystem-crossing steps (see Fig. 1).

In so-called iron(II) spin-crossover systems the zero-point energy difference between the two lowest ligand-field states, namely the low-spin ¹A₁ and the high-spin ⁵T₂ state, is of the order of k_BT. Some systems, however, can be trapped quantitatively in the high-spin state at temperatures well below the thermal transition temperature by irradiating either into MLCT or d-d absorption bands, the light-induced high-spin states having lifetimes of up to 10⁶ s at 10 K.

It is also possible to achieve a light-induced transient population of the high-spin state in iron(II) low-spin compounds, but in these cases the lifetimes are considerably shorter even at low temperatures.

The high-spin→low-spin relaxation rates show strong deviations from Arrhenius kinetics, with nearly temperature independent tunnelling below ~80 K, and a thermally activated process above ~100 K. The low temperature tunnelling rates vary from 10⁻⁶ s⁻¹ for spin-crossover systems to 10⁶ s⁻¹ for low-spin systems. This range of twelve orders of magnitude can be understood in terms of a non-adiabatic multiphonon process, where in the limit of strong vibronic coupling an inverse energy gap law holds.

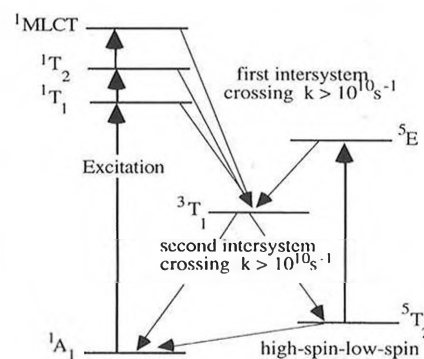


Fig. 1: Jablonski diagram for a d⁶-system

5

STRUCTURE AND DYNAMICS OF LANTHANIDE IONS IN SOLUTION

L. Helm

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, CH-1005 Lausanne (Switzerland)

ABSTRACT. The tripositive des Ln³⁺ constitute a series of chemically similar metall ions with ionic radii varying from 1.21 to 0.98 Å. In solid state they exist as nonhydrates as shown by a number of X-ray studies. For a long time the coordination of Ln³⁺ in water was an open question. Recent EXAFS and neutron diffraction studies have shown that a change in coordination number from nine to eight occurs when going from the light to the heavy ions. To get a deeper insight in the structure of the first coordination sphere of the nonhydrated ions in solution we started to perform Monte Carlo computer simulations. First results will be compared with neutron diffraction data and solid state structures.

The kinetics of solvent exchange on solvated Ln(III) ions was studied by NMR techniques. By means of variable pressure NMR measurements an associative activation mode was attributed to the exchange on octahydrated ions. First attempts to simulate exchange of water from the first coordination sphere of Ln³⁺-ions to the bulk of the solution using molecular dynamics method will be reported.

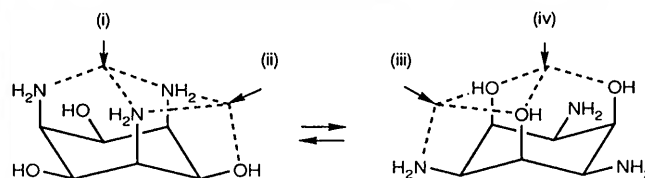
6

Anorganische Chemie

From Lithium to Bismuth. 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a New Ligand with a Remarkable Versatility for Metal Ions

M. Ghisletta, T. Kradolfer, L. Hausherr, and K. Hegetschweiler
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich

A recent, systematic investigation on the complex formation of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol (taci) exhibited a remarkable versatility of this ligand. Owing to the four different metal binding sites (i) - (iv), taci is able to form complexes with almost every metal ion in aqueous solution.



This is illustrated in the following section of the periodic table where bold faced symbols represent elements, where complex formation has been verified in solution and in the solid state by elemental analyses, FAB MS, NMR and X-ray structure analysis:

H														
Li	Be											B	C	N
Na	Mg											Al	Si	P
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

The results of these studies indicate, that the site as selected by a distinct metal ion is basically a function of the individual affinity of the metal ion for either oxygen or nitrogen donors and the different steric requirements of the four binding modes (i) - (iv).

Anorganische Chemie/Koordinationschemie

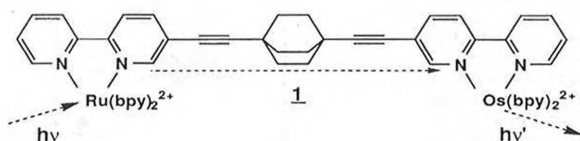
7

Photoinduced energy and Electron Transfer Processes in Supramolecular Species.

P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, Ch. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelli, and V. Balzani

Contribution from the Institut für Anorganische Chemie, Universität Freiburg, Freiburg, Switzerland, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Bonn, Germany, and Dipartimento di Chimica "G. Giacomini" dell'Università and Istituto FRAE-CNR, Bologna, Italy.

The photophysical properties of transition-metal complexes continue to be extensively investigated for both, theoretical reasons, and potential applications in the field of energy conversion. In particular, Ru(II) and Os(II) polypyridine complexes have been studied in the past two decades because of their outstanding luminescence and electrochemical properties. In the last few years it has been shown that such complexes can be used as building blocks to synthesize polynuclear complexes which behave as photochemical molecular devices. Application (e.g., artificial photosynthesis and information processing) of this kind of devices is largely based on the design of supramolecular species where photoinduced energy or electron transfer processes can take place over a long distance with high efficiency. We have synthesized Ru/Ru, Os/Os and Ru/Os complexes with a novel **rigid** bridging ligand **1**. These rod-like, nanoscale species exhibit



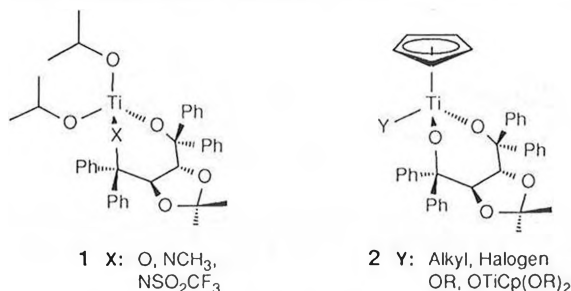
interesting excited state, and redox properties. In the mixed metal [(bpy)₂Ru(**1**)Os(bpy)₂]⁴⁺ complex, long-range energy transfer takes place by an exchange mechanism, which can be estimated to be essentially of through-bond character.

Organische Chemie

9

Neue Titankatalysatoren für die enantioselective Addition von Alkylgruppen an AldehydeP.L. Alsters, R.O. Duthaler, A. Hafner und P. Rothe-Streit
Zentrale Forschungslaboratorien der CIBA Basel, CH-4002 Basel

Chirale Titankomplexe erweisen sich neben Aminoalkoholen als besonders effiziente Katalysatoren für die enantioselective Addition von Dialkylzinkverbindungen an Aldehyde [1]. Das mechanistische Verständnis dieser Prozesse ist immer noch klein; deshalb eignen sich die klar definierten Threitolkomplexe **1** und **2** für mechanistische Untersuchungen.



Die katalytische Aktivität der Tetraalkoxyverbindungen **1** scheint mit dem raschen Ligandenaustausch zusammenzuhängen. Auch ohne Überschuss von Threitol ist **1** (X = O) im Gleichgewicht mit dem Spirotitanat und Ti(O-*i*Pr)₄. Aufschlussreich sind auch die Resultate der neuen Komplexe mit Stickstoffliganden (X = NMe, NSO₂CF₃). Ganz anders verhalten sich die noch robusteren Cyclopentadienylkomplexe **2**. Die Katalytische Aktivität ist vor allem eine Funktion des Substituenten Y. Durch dessen Variation ist es gelungen nicht nur [R₂Zn/Ti(O-*i*Pr)₄], sondern auch CH₃Ti(O-*i*Pr)₃ und Li[CH₃Ti(O-*i*Pr)₄] zu aktivieren.

[1] Duthaler, R.O.; Hafner, A. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 807.

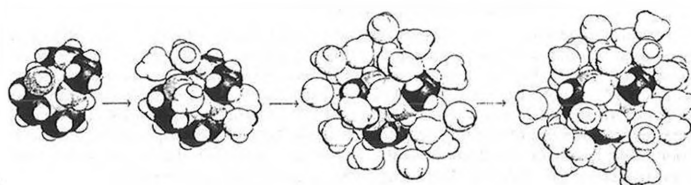
Anorganische/Koordinationschemie

8

Modelling the Coordination SphereRoman Eminger
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, CH 4056 Basel

A new molecular mechanics model to simulate coordination compounds has been developed. In this model the metal ion and the ligands carry their full charge. In addition to the coulomb interactions between a ligand and the metal ion, an energy term for the coordination bond is used. This term represents the interaction between the free electron-pair of a ligand and the unoccupied orbitals of the metal. The shape of this function and the coordination polyhedron of the metal may be parametrized making this model suitable for any coordination compound.

The geometry of coordination compounds with different transition metals are very satisfactorily reproduced with this model. X-ray structures of the same complex cation with different anions are mainly selected for these comparisons. This proceeding may compensate the approximation of comparing a calculated molecule in the gas phase with a structure in the solid state, which may be more or less distorted by crystal packing effects.

Modelling the solvation of mer-Co(dien)₂³⁺

The solvation of coordination compounds has been simulated with two different approaches. One algorithm adds iteratively solvents molecules to a complex at the most favourable position (figure) while the other method uses the complex-solvents interaction, calculated at different positions of the solvents, to obtain the solvation interaction.

The experimentally well known distribution in solution of the meridional, symmetrical-facial and unsymmetrical-facial coordinating isomers of Co(dien)₂³⁺ (dien = diethylenetriamine or 1,5-diamino-3-azapentane) has been investigated and simulated with these methods.

Organische Chemie

10

Pyranosyl-RNA: Synthese und PaarungseigenschaftenS. Pitsch, S. Wendeborn, A. Holzner, G. Delgado, A. Eschenmoser
Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

Eine qualitativ-konformationsanalytische Betrachtung sämtlicher denkbarer Hexo- und Pento-pyranosyl Oligonucleotidsysteme vermag die Existenz einer Anzahl bisher unbekannter Paarungssysteme vorauszusagen. Von besonderem Interesse ist dabei ein Ribopyranosyl-Isomer der RNA, in dessen Rückgrat sich die Phosphodiesterverknüpfung zwischen den Stellungen C-2' und C-4' befindet. Für solche "p-RNA"-Oligonucleotide wird eine hohe Bereitschaft zu Purin-Pyrimidin- und Purin-Purin-Paarungen nach dem Watson-Crick-Modus sowie eine lineare Struktur antiparalleler Doppelstränge vorausgesagt. Die p-RNA interessiert vor allem im Hinblick auf die Frage nach dem Ursprung der RNA.

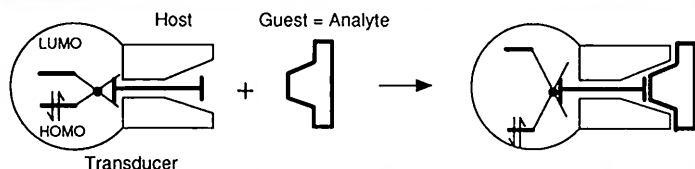
Der Vortrag berichtet über bisher vorliegende experimentelle Ergebnisse zur Chemie von p-RNA.

Organische Chemie

11

**Chemoselectivity and Molecular Recognition
- New Principles in Redox-Type Signal Transduction.**Michael Maskus, De-Ling Zhou, Guido Sauter and **Lorenz Walder**
Institut für Organische Chemie, Universität Bern, CH-3012 Bern

Quantitative chemical sensing consists ultimately in the transformation of a **chemical signal** (e.g. the presence and concentration of an organic compound) into an **electrical signal** (potential, current, frequency). Electrochemistry is therefore considered as one of the most direct sensing methods - whatsoever, (i) it is restricted to electroactive compounds, and (ii) it has little structural information content. In order to detect non-electroactive compounds and to recognize molecular (sub)structure, the electrode surface can be modified with an electroactive **signal-transducer**, which - upon specific interaction with the organic analyte - changes its electrochemical response.



We have synthesized two types of molecular, polymerizable signal transducers. Examples of the first type are **chemoselective** and can recognize functional groups in the analyte [1]. They are based on transition metal complexes, that interact specifically with olefinic compounds (by E.T.-induced Ru^{II} -olefin- (π) -bond formation and cleavage) or with alkylating agents (by E.T.-induced $C.Co^{III}$ - (σ) -bond formation and cleavage). As the HOMO or LUMO of these compounds are metal-localized, the 'complexations' are accompanied by huge changes of reduction potential.

With the second type of transducers, we envisage **recognition by weak interactions** (electrostatic, H-bonding, host-guest-chemistry) with the analytes (molecular guest). Complexation is laid out to induce a conformational change and/or electronic perturbation of HOMO/LUMO energy levels, that translates into a shift in the reduction potential of the transducer.

[1] B. Steiger, A. Ruhe, L. Walder, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 759.

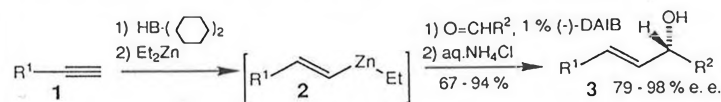
Organische Chemie

12

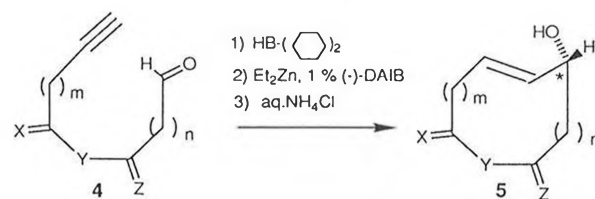
Asymmetrically Catalyzed Macrocyclizations of ω -AlkynalsW. Oppolzer and **R. N. Radinov**

Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Recently, we have presented a new, enantioselective approach to secondary allylic alcohols based on an asymmetrically catalyzed 1-alkenyl transfer from mixed (1-alkenyl)alkylzinc reagents **2**. Those zinc reagents were prepared *in situ* from terminal acetylenes **1** by monohydroboration/ $ZnEt_2$ treatment [1].



An intramolecular application of this reaction cascade furnished the macrocyclic (E)-alcohol ent-5 ($X = Z = H_2$, $Y = CH_2$, $m + n = 9$) from acyclic alkynal **4** and thus served as the key step for an efficient synthesis of enantiomerically pure (R)-muscone [2].



Systematic extensions of this concept to the enantiocontrolled synthesis of 13- to 21-membered carbo-macrocycles and macrocyclic lactones **5** ($Y = O$, $X, Z = O$ and H_2) shall be presented, aiming *inter alia* at the synthesis of optically pure macrolide antibiotics.

[1] W. Oppolzer, R. N. Radinov, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 170.[2] W. Oppolzer, R. N. Radinov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1593.

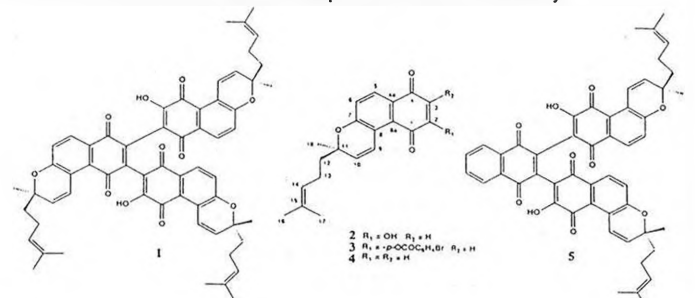
13

Chimie organique

Conocurvone, a potent, novel HIV-inhibitory naphthoquinone trimer from *Conospermum* sp. (Proteaceae)Laurent A. Decosterd^{1,5}, Ian C. Parsons¹, Kirk R. Gustafson¹, John H. Cardellina II¹, James McMahon¹, Gordon M. Cragg², Yoshiko Murata³, Lewis K. Pannell³, Jorge Rios Steiner⁴, Jon Clardy⁴ and Michael Boyd¹

1) Laboratory of Drug Discovery Research and Development, DTP, DCI, National Cancer Institute, Bldg 1052, Rm 121, FREDERICK, MD 21702-1201, USA
2) Natural Products Branch, DTP, NCI, FREDERICK, MD 21702-1201, USA
3) Laboratory of Bioorganic Chemistry, NIDDK, NIH, Bethesda, MD 20892 USA
4) Department of Chemistry, Cornell University, ITHACA, NY 14853-1301 USA
5) Present Address: Division of Clinical Pharmacology, Department of Internal Medicine, BH-18, Lab 218, CHUV, CH-1011 LAUSANNE Switzerland

As a part of a major new natural products drug discovery effort, the U.S. National Cancer Institute has been screening extracts from diverse terrestrial plants, marine organisms and microbial sources for anti-HIV activity [1]. Bioassay-guided fractionation of the organic extract of *Conospermum incurvum*, a plant from Western Australia, yielded the anti-HIV agent conocurvone (**1**). The related naphthoquinone monomer terefolione (**2**) was also isolated during our investigation and its absolute stereochemistry was established by X-ray crystallographic analysis of the p-bromobenzoate derivative **3**. The structure determination of conocurvone was performed by synthesis which included the conversion of **3** to the deoxymonomer **4** and subsequent coupling of **4** with two equivalents of terefolione (**2**). While compound **2** was inactive against HIV, the natural and synthetic conocurvone (**1**) and the synthetic trimeric analogue **5** were all active and equipotent, preventing the cytopathic effect and replication of HIV-1_{RF} in human T-lymphoblastoid cells (CEM-SS) over a concentration range of 0.02-50 μ M. Further synthetic analogues have supported that the central trimeric core of conocurvone is required for the anti-HIV activity.

[1] Boyd, M.R. AIDS Etiology, Diagnosis, Treatment and Prevention. **1988** pp 305-319, Lippincott, Philadelphia.

Organische Chemie

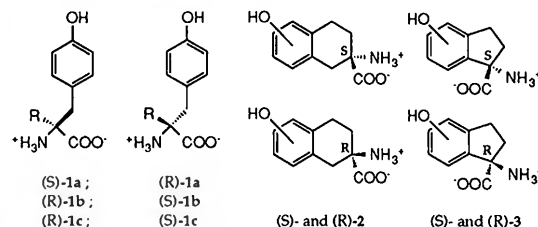
14

Synthesis, Properties and Applications of Optically Pure α -Substituted Tyrosine Analogues

R. Henly, Ch. Lehmann, K. Müller, D. Obrecht

Pharma Research New Technologies, F. Hoffmann-La Roche, Basel

A versatile synthesis of optically pure (S)- and (R)- α -substituted cyclic- and open-chain tyrosine analogues **1-3** (scheme), based on previously described strategies [1], has been developed and will be presented.



These tyrosine analogues **1-3** induce/stabilise quite different types of conformations, when incorporated into peptides. Based on a series of crystal structures, it will be shown, that in the open-chain series (S)-**1a** and (S)-**1c** stabilise a type I β -turn; while (S)-**1b** conforms to an extended backbone geometry. In the cyclic series, (S)- and (R)-**2** are highly α -helix compatible whereas (S)- and (R)-**3** prefer β -turn structures.

These amino acids are interesting building blocks to probe the bioactive conformations of biologically relevant tyrosine containing peptides. The tyrosine analogues **1-3** have been prepared in suitably protected forms to be incorporated into peptides, by solution and solid phase techniques.

[1] D. Obrecht, C. Spiegler, P. Schönholzer, K. Müller, H. Heimgartner, F. Stierli, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1666.

15

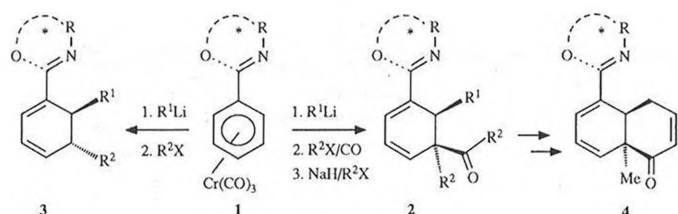
Organische Chemie

Asymmetric Transformations of Chiral Tricarbonyl Chromium Arene Complexes.

A. Ripa, R. Liu, and E. P. Kündig

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211-Genève 4

Phenyl oxazoline and methanimine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes **1** have been shown to undergo regioselective *ortho* addition of C-nucleophiles. In situ reaction with alkyl-, allyl-, and benzyl halides yields cyclohexadienes **2** and **3**, the distribution of which depends on the carbon electrophile and on reaction conditions. We now report that propargylic halides allows for the exclusive formation of **3** in excellent yield. First examples of transformation of **2** and **3** into bicyclic (e.g. **4**) and polycyclic compounds are shown. An asymmetric version of the above methodology based on highly diastereoselective addition of C-nucleophiles to enantiomerically pure chiral phenyl oxazoline [**1**] and benzaldehyde hydrazone complexes [**2**] is also presented.



[1] E. P. Kündig, A. Ripa, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1071, and ref. cit..

[2] E. P. Kündig, R. Liu, A. Ripa, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2657.

17

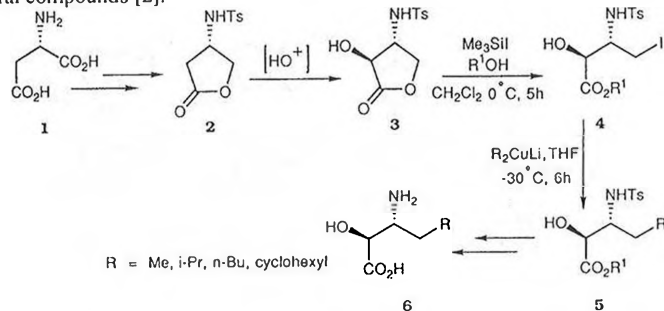
Chimie organique

A Concise Enantiospecific Synthesis of α -Hydroxy- β -amino Acids

Charles W. Jefford and Zhi-Hui Lu

Department of Organic Chemistry, University of Geneva, 1211 Geneva 4

α -Hydroxy- β -amino acids are of considerable importance since they constitute a crucial part of the structure of many biologically active molecules such as taxol, bestatin and norstatine [**1**]. We now report that a simple modification of our recently developed procedure for preparing homochiral β -amino acids provides ready access to several members of this class of chiral compounds [**2**].



The starting material is L-aspartic acid (**1**), the innate chirality of which is retained until the final products are reached. The carbonyl groups are chemically differentiated by the conversion of **1** into lactone **2** by selective reduction of N-tosylaspartic anhydride. Suitable diastereoselective hydroxylation of **2** afforded **3**. Opening of the lactone ring by trimethylsilyl iodide in the presence of an alcohol led to the key intermediate, the iodohydroxy ester **4**. Treatment of **4** with lithium di-alkylcuprates furnished the ethyl, n-pentyl, isobutyl and cyclohexylmethyl derivatives **5** in good yield. Thereafter, saponification and deprotection gave the α -hydroxy- β -amino acids **6**. Synthetic examples together with mechanistic details will be discussed.

[1] D. Guénard, F. Guéritte-Vogelein, P. Potier, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 160; Y. Ito, T. Kamijo, H. Harada, S. Terashima, *Heterocycles* **1990**, *30*, 299.

[2] C.W. Jefford, J.B. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1111.

Organische Chemie

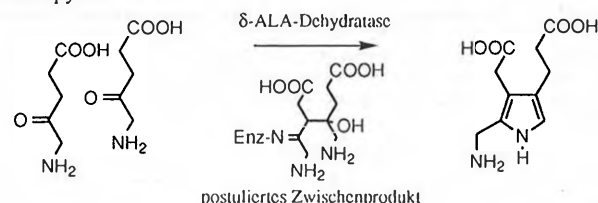
16

Zwischenproduktanalogon bei der PBG Biosynthese

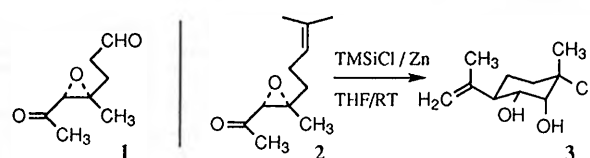
Maurus Marty und Reinhard Neier

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel

δ -ALA Dehydratase ist das Enzym, welches zwei δ -Aminolävulinsäuren unter Abspaltung von zwei Wassermolekülen zu Porphobilinogen (PBG) kondensiert, dem zweiten Zwischenprodukt auf dem Biosyntheseweg zu den Tetrapyrrolen [**1**].



Inhibitionsstudien von Substrat-, Produkt und Zwischenproduktanaloga ermöglichten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Biosynthese.



Mittels Sharpless-Epoxydierung synthetisierten wir ein enantiomer angereichertes Analogon **1** zu einem Zwischenprodukt, das von Shemin vorgeschlagen worden war [**2**].

Während der Synthese entdeckten wir eine unerwartete En-Reaktion, welche das Keton **2** in ein diastereomerenreines und enantiomer angereichertes tetrasubstituiertes Cyclohexanderivat **3** umwandelte.

[1] F.J. Leeper, *Natural Product Reports*, **1989**, 171.

[2] D.L. Nandi, D. Shemin, *J. Biol. Chem.*, **1968**, *234*(6), 1236.

Organische Chemie

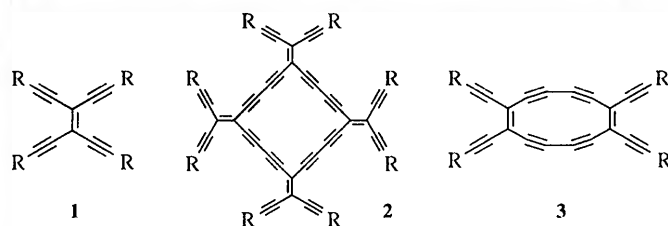
18

Monomeric and Oligomeric Tetraethynylethenes as π -Electron Donors

John Anthony, Armen M. Boldi, François Diederich, Douglas Philp and Paul Seiler

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich, Switzerland

Recently, we developed efficient syntheses of derivatives of **1** ($\text{R} = \text{H, Me}_3\text{Si, } ^i\text{Pr}_3\text{Si, Ph}$), however, little is known about the reactivity or electronic properties of such systems. SCF molecular orbital calculations, using both semi-empirical and *ab initio* methods, suggest that the tetraethynylethene system possesses a HOMO of relatively high energy which encompasses the cross-conjugated π -system.



The presence of a delocalised π -electron system of relatively high energy suggests that these compounds may be able to function as novel π -electron donors, and, thus, be capable of forming π -donor- π -acceptor type complexes. Here, we report that this expectation has been realised. Tetraethynylethene derivatives, **1** ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$ and Ph) form intensely coloured complexes with a range of π -acceptors such as tetracyanoethylene and 2,4,7-trinitrofluorenone. The solution state and solid state properties of these complexes will be discussed. The π -donor properties of the larger macrocyclic oligomers of tetraethynylethene, such as **2** ($\text{R} = \text{Ph}$) and **3** ($\text{R} = ^i\text{Pr}_3\text{Si}$), will also be reported.

References

[1] Y. Rubin, F. Diederich *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.

Organische Chemie

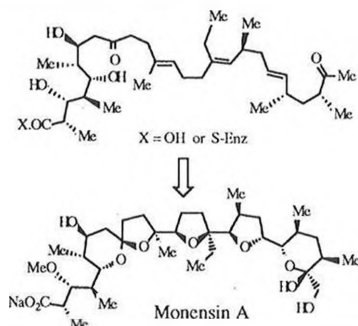
19

Biosynthesis of the Polyether Antibiotic Monensin A. Incorporation of Polyketide Chain Elongation Intermediates

H. Patzelt and J. A. Robinson

Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, CH-8057 Zürich

The commercially important polyether antibiotic monensin A is produced by the microorganism *Streptomyces cinnamomensis*. Biosynthetic interest in this natural product was greatly stimulated by labelling experiments which supported a mechanism for ether ring formation involving a possible cascade of cyclizations on a putative triepoxide intermediate [1]:



Unfortunately, direct support for this hypothesis has so far been lacking. In this work putative chain elongation intermediates in the assembly of the polyketide backbone of monensin have been synthesised as activated acetylcysteine thioesters. These materials, in labelled forms, have been successfully incorporated into monensin A. The results obtained provide evidence that a processive strategy [2] of assembly is operative during polyether biosynthesis, and indicate likely mechanisms of ether ring formation [3].

- [1] D. E. Cane, et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7274.
 [2] S. Yue, et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1253.
 [3] H. Patzelt and J. A. Robinson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993** in press

Organische Chemie

21

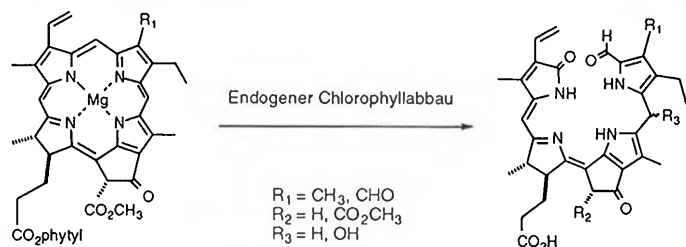
Chlorophyll Katabolismus

J. Iturraspe, N. Engel und A. Gossauer

Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg, Péroles, CH-1700 Fribourg.

Aus Grünalgen, den evolutionären Vorläufern der Pflanzenzelle [1], konnten in jüngster Zeit eine Vielzahl primärer Chlorophyll *a*-Katabolite isoliert und konstitutionell aufgeklärt werden [2-4]. Kürzlich ist es nun auch gelungen, analoge Strukturen des Chlorophyll *b*-Katabolismus nachzuweisen [5].

Aus den Strukturen der bisher isolierten Pigmente lässt sich inzwischen ein Abbauschema der Chlorophylle erkennen, das durch die regioselective Oxidation des Makrocyclus unter Bildung von 19-Formyl-1-oxobilin Derivaten charakterisiert ist.



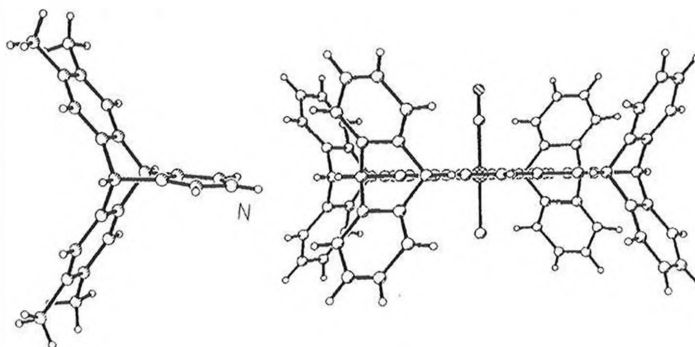
- [1] N. A. Campbell (1990) *Biology*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Redwood City, CA, p. 550.
 [2] N. Engel, T. A. Jenny, V. Mooser und A. Gossauer (1991) *FEBS Lett.* **239**, 131.
 [3] J. Iturraspe, N. Engel, P. Matzinger, V. Mooser und A. Gossauer (1993) *Photochem. Photobiol.* **58**, 116.
 [4] N. Engel, A. Gossauer, K. Gruber und C. Kratky (1993) *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
 [5] J. Iturraspe, N. Engel und A. Gossauer (1993), im Druck.

Organische Chemie

20

Porphyrine mit biskonkavem GerüstReinhold Schwenninger¹, Yvan Ramondenc¹, Thao Phan¹, Karl Gruber², Christoph Kratky² und Bernhard Kräutler^{1*}¹ Institut für Organische Chemie der Universität Innsbruck, A - 6020 Innsbruck² Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, A - 8010 Graz

Wir berichten hier über die Herstellung von neuartigen β,β -disubstituierten Pyrrolen mit dreidimensional strukturiertem Gerüst und über daraus zugängliche Porphyrine mit einem bislang unbekannten, biskonkaven Aufbau.



Organic chemistry

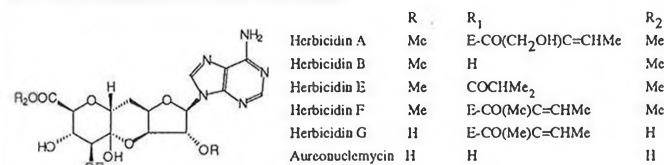
22

Total synthesis of undeculofuranosiduronic acid derivatives related to herbicidins

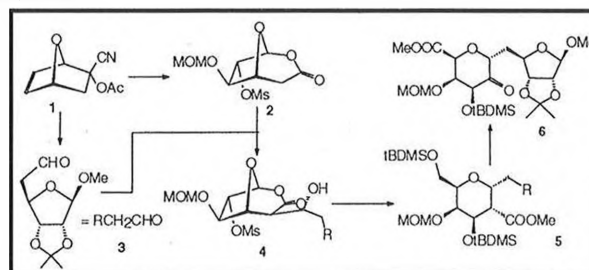
F. Emery und P. Vogel

Institut de chimie organique, Université de Lausanne, CH-1005 Lausanne

Herbicidins and aureonuclemycin are nucleoside antibiotics, the sugar moiety of which consists of a rare undecose.



We have made preliminary studies on the total synthesis of analogues of this carbohydrate using "naked sugar" technology. The Diels-Alder adduct **1** of furan with 1-cyanovinyl acetate was converted into the lactone (**2**) and the aldehyde (**3**). These two molecules were coupled by an aldol condensation to afford **4** which was then transformed into the branched dodecose derivative **5**. The latter was decarboxylated at the C(7) carbon and oxidised at the C(11) carbon to form the methyl undeculofuranosiduronate **6**. Using a similar approach we are currently studying the total synthesis of the natural carbohydrate.



Organische Chemie

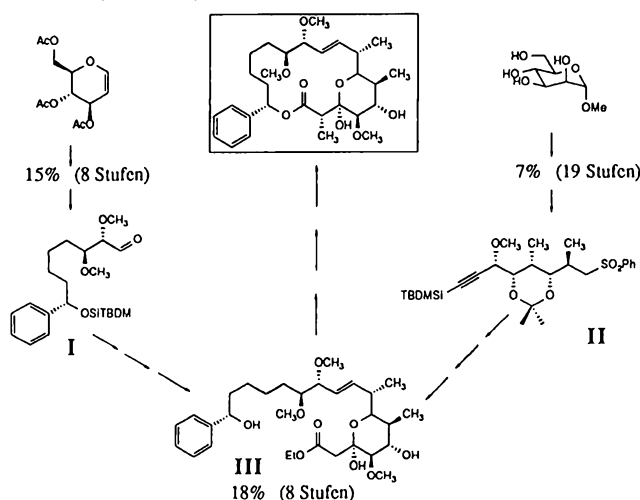
23

Zur Totalsynthese von Soraphen A

S. Abel, O. Hüter, B. Giese, D. Faber

Institut für Organische Chemie, Universität Basel, CH-4056 Basel

Soraphen A ist ein 18-gliedriges Makrolid mit 10 Stereozentren, das aus Myxobakterien isoliert wurde und sich durch eine sehr hohe antifungische Aktivität auszeichnet. Bei der Ausarbeitung einer Totalsynthese von Soraphen A werden die Bausteine I, zugänglich aus 3,4,6-Tri-O-acetyl- α -D-glucal, und II, zugänglich aus Methyl- α -D-mannose, über eine Julia-Reaktion verknüpft und in das offenkettige Soraphenderivat III überführt. Cyclisierungsexperimente werden zur Zeit durchgeführt.

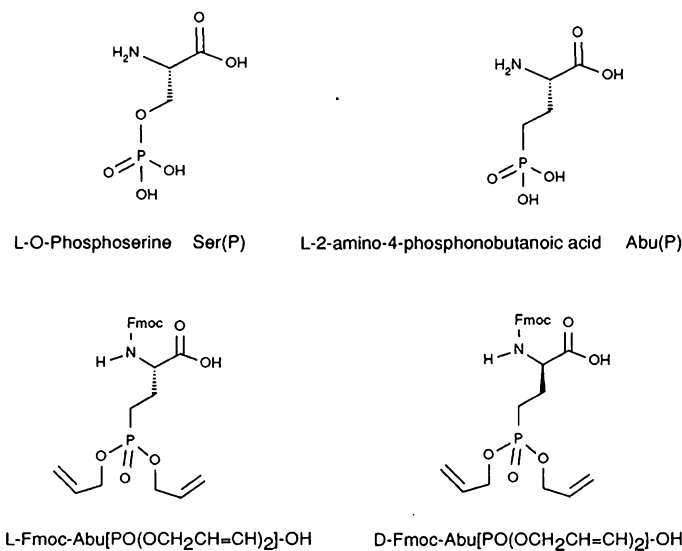


Organic Chemistry

24

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF D- AND L-Fmoc-ABU[PO(OCH₂CH=CH₂)₂] AND USE IN SPPS OF PHOSPHONOPOLYMER-PEPTIDESGideon Shapiro, Dieter Buechler, Esteban Pombo-Villar, Maria Ruiz and Hans-Peter Weber
Preclinical Research, Sandoz Pharma Ltd., CH-4002 Basel, Switzerland

The Schöllkopf bislactim ether asymmetric amino acid synthesis was coupled with a subsequent enzyme mediated ester hydrolysis to generate a practical synthesis of both D and L enantiomers of Fmoc-Abu-ABU[PO(OCH₂CH=CH₂)₂]-OH. With this building block phosphonopeptide isosters of serine phosphopeptides are accessible by Fmoc-solid phase peptide synthesis.



25

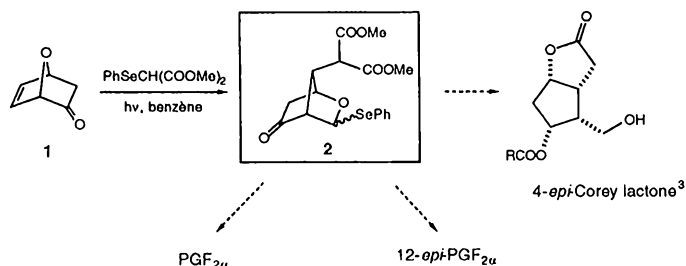
Chimie organique

Synthèse Rapide et Facile de Prostaglandines et de 12-*epi*-Prostaglandines

J.-P. Vionnet et P. Renaud

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne

L'étude de l'addition de radicaux sur des oléfines bicycliques a permis de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse efficace et rapide de prostaglandines et de 12-*epi*-prostaglandines. L'étape clé consiste en une addition radicalaire sur la 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one¹ (1) suivie d'un réarrangement contrôlé par un transfert du groupe phénylsélénényle² (1 $\rightarrow$ 2). La conversion du produit réarrangé 2 en PGF₂ α et 12-*epi*-PGF₂ α sera discutée.



1. P. Vogel, D. Fattori, F. Gasparini, C. Le Drian, *Synlett* **1990**, 173.
2. J. H. Byers, G. C. Lane, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 5697.
3. E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, R. K. Varma, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1491.

Physikalische Chemie

26

Kinetische Oszillationen während der CO/NO-Reaktion an der Rh{110}-Oberfläche

V. Schmatloch und N. Kruse

Technisch Chemisches Labor, ETH Zentrum, 8092 Zürich

Die Adsorption von CO und NO sowie die Reaktion von CO/NO-Gemischen an der Rhodium{110}-Oberfläche wurden massenspektroskopisch nach der thermischen Desorption von Reaktanten und Produkten unter isothermalen Bedingungen sowie während des temperatur-programmierten Heizens untersucht. Die Struktur der Oberfläche wurde mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) charakterisiert. Informationen über den elektronischen Zustand der Oberfläche wurden mit Hilfe von Austrittsarbemessungen während der Reaktion gewonnen. Unter Einsatz zeitaufgelöster, statischer Sekundärionen-Massenspektrometrie (SSIMS) konnte die ungewöhnliche Kinetik der NO-Dissoziation, die der Reaktion mit CO vorangeht, geklärt werden.

Während CO ausschliesslich molekular auf der Oberfläche adsorbiert wird, kommt es bei der Adsorption kleinerer Mengen NO zur vollständigen Dissoziation. Dies zeigt sich einerseits in der ausschliesslichen Desorption von N₂ und O₂ bei thermischer Desorption im Anschluss an die NO-Belegung. Andererseits konnte der NO-Zerfall in situ mit Hilfe zeitaufgelöster SSIMS verfolgt werden, womit auch die Bestimmung der kinetischen Parameter der NO-Dissoziation möglich war. Danach beträgt die Aktivierungsenergie für die Dissoziation 15 $\pm$ 2 kJ/mol und der präexponentielle Faktor 10^{1.9} $\pm$ 0.5 s⁻¹. Diese Werte lassen sich nicht im Rahmen der *Transition State Theory* (TST) verstehen.

Die Reaktion von CO mit NO an der Oberfläche kann nur bei Temperaturen oberhalb von 670 K und konstantem CO- und NO-Fluss kontinuierlich ablaufen, darunter kann es zur Behinderung durch atomar adsorbierten Stickstoff kommen. Bei einem Mischungsverhältnis von CO:NO $\sim$ 10:1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate eine Hysteresis. In diesem Bereich können periodische Oszillationen der CO₂-Produktionsrate beobachtet werden mit einer Periodendauer von 5 bis 20 Minuten. Die gleichzeitigen Messungen von Reaktionsrate und Austrittsänderung zeigen, dass mit den Oszillationen der Rate periodische Veränderungen der Oberflächenbedeckung korreliert sind. Massgeblich für das Erscheinen der Oszillationen ist Sauerstoff, der in verschiedenen dissoziativ gebundenen Zuständen adsorbiert ist und vermutlich eine Rekonstruktion der Oberfläche hervorrufen kann.

(Physical Chemistry)

27

Birefringence of PS solution in steady and transient elongational flow

G. Yu, T.Q. Nguyen, H.H. Kausch
Polymer Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology
CH-1015, Lausanne, Switzerland

The birefringence response of dilute solution of polystyrene to elongational flow were measured with a newly developed Optical Rheometer (Rhometrics Co., USA). Owing to the technique of polarization modulation, highly reproducible results could be obtained down to the ~10ppm level. Besides the gain in sensitivity, the short acquisition time should permit the studies of transient phenomena like shear-induced phase separation or chain retraction following the cession of flow.

It was found that the birefringence signal depended strongly on the type of flow field. In steady elongational flow created by forcing the liquid across two opposed jets, a highly localized birefringence zone was observed along the symmetry center. In addition, the critical strain rate $\dot{\epsilon}_c$ for the onset of birefringence (Fig. 1) is independent of the nozzle geometry and changes with the polymer molecular weight (M) according to the following relation:

$$\dot{\epsilon}_c \propto 1/\tau \propto M^{-1.5}$$

where τ is the chain relaxation time [1].

In transient elongational flow obtained by blocking one of the two jets, the inherent short residence time does not allow the molecular coil to accumulate sufficient strain for extension. Birefringence is nevertheless detected as a "cone-like" region, with a size equal to that of the orifice and extending over one orifice diameter.

The birefringence measurements indicate that local segment orientation appeared before the global coil deformation at the critical strain rate $\dot{\epsilon}_c$. A model of coil-to-deformed coil transition, instead of the abrupt coil-to-stretch transition, is proposed to account for the recent experimental results [2].

[1] A. Keller, J.A. Odell, *Colloid & Polymer Science* **1985**, 263, 181

[2] T.Q. Nguyen, H.H. Kausch, *Advances in Polymer Science* **1992**, 100, 73.

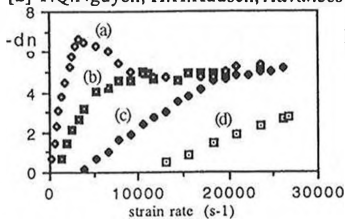


Fig. 1 Birefringence of PS of different molecular weight in decalin
(a) $20 \cdot 10^6$, (b) $9.35 \cdot 10^6$,
(c) $4.34 \cdot 10^6$, (d) $2.2 \cdot 10^6$

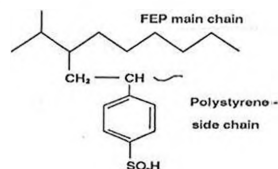
Physikalische Chemie

29

In situ Charakterisierung strahlengepfropfter Membranen als protonen-leitende Festelektrolyte in Brennstoffzellen

F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas und G. G. Scherer
Paul Scherrer Institut, Forschungsbereich für allg. Energieforschung, 5232 Villigen

Wir haben durch Strahlengepfropfen von Styrol auf Fluor-Ethylen-Propylen (FEP) und anschliessender Sulfonierung **teilfluorierte**, protonenleitende Membranen hergestellt (Struktur siehe Figur). Das Pfropfen in Filmform eliminiert auf elegante Weise das Problem, aus dem nicht thermoplastischen, Membranmaterial eine dünne, gasdichte Folie herzustellen. Strahlengepfropfen ist deshalb ein einfaches und potentiell billiges Verfahren, um dünne Festelektrolyte herzustellen [1].



Unterschiedlich vernetzte Membranen mit verschiedener Dicke (80 - 170 μm) wurden in H_2/O_2 Brennstoffzellen auf Leitfähigkeit, Leistung, Langzeitstabilität und Gasseparation untersucht. Bei mit Divinylbenzol (DVB) vernetzten Membranen nimmt der spez. Widerstand für Vernetzungsgrade von 0%-5.5% von 10.3 auf 35 Ωcm zu. Gleichzeitig wird auch die Gasseparation und die Langzeitstabilität verbessert. Mit Triallyl-cyanurat (TAC) vernetzte Membranen haben einen spez. Widerstand in der Grössenordnung von 6 Ωcm und erreichen deshalb bei atmosphärischen Gasdrücken und 60 $^\circ\text{C}$ eine Zelleistung von über 300m W/cm². Die Langzeitstabilität dieser Membranen ist allerdings limitiert. Die mit einer Kombination von DVB und TAC vernetzten Membranen weisen sowohl eine gute Langzeitstabilität als auch, aufgrund ihres tiefen Widerstandes, eine hohe Leistungsdichte auf.

[1] F.N. Büchi, B. Gupta, M. Rouilly, A. Chapiro and G. G. Scherer, *Proc. IECEC*, **1992**, 3, 3.419

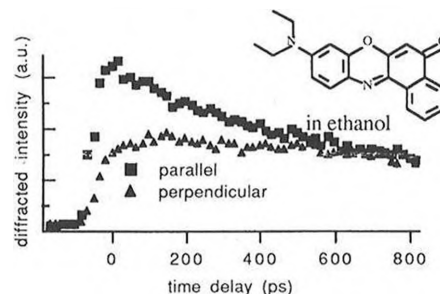
Chimie physique

28

Picosecond Transient Grating Study of the Reorientation Dynamics of Nile Red in Solvents of Different Polarity.

Eric Vauthcy
Institut de chimie-physique, Université de Fribourg, CH-1700 Fribourg

In a transient grating experiment, the sample is excited by two spatially crossed laser pulses producing an optical interference pattern, which creates a spatially periodic distribution of excited molecules. A similar distribution of refractive index and absorbance is generated. These grating-like distributions can be probed by a third time delayed laser pulse. The latter is partially diffracted, depending on the amplitude of the gratings, which itself depends on the concentration of the molecules in the excited state. By varying the time delay between the pump and probe pulses, the kinetics of the excited state is constructed.



The reorientation dynamics of Nile Red has been measured by probing the transient grating with pulses of light polarised parallel and perpendicular to the polarisation of the pump pulses. By combining these two sets of data (see above figure), the decay of the diffraction efficiency anisotropy, hence the rate constant of rotational diffusion is obtained. These measurements have been carried out in three types of solvents: alcohols, nitriles and alkanes. The variation of the reorientation dynamics of Nile Red with the class of solvent will be discussed.

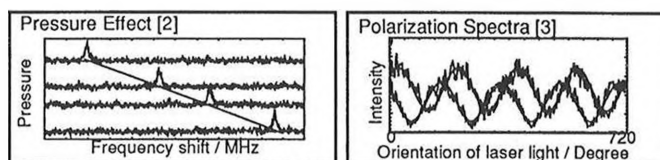
Physikalische Chemie

30

Fluorescence Spectroscopy of Single Pentacene Molecules in a p-Terphenyl Matrix

M. Croci, F. Güttler, M. Pirotta, T. Plakhotnik, A. Renn, J. Sepiol und U.P. Wild, Lab. für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Fluorescence excitation spectroscopy of single molecules (SMS) is a valuable source for the studies of guest-host interactions. In contrast to the "conventional" spectroscopy the SMS supplies physical information from one single species without any averaging over a whole ensemble of molecules. Therefore, small changes in the physical behaviour are no longer hidden under the inhomogeneous variety of the ensemble; the single molecules serve as "nanoprobes". High photochemical stability enables spectroscopic investi-



gations of single pentacene molecules in a p-terphenyl matrix. The effects of external electric fields [1], hydrostatic pressure [2], polarisation of light [3] and pulsed excitation [4] have been investigated and indicate the possibilities and advantages of single molecule spectroscopy.

[1] U.P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta and A. Renn, *Chem. Phys. Letters* **1992**, 193, 451.

[2] M. Croci, H.J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn, and U.P. Wild, submitted to *Chem. Phys. Lett.*

[3] J. Sepiol, F. Güttler, M. Pirotta, A. Renn and U.P. Wild, *Tech. Digest 1992 OSA in Ascona, Schweiz* **1992**, 22, 16.

[4] M. Pirotta, F. Güttler, J. Sepiol, H.R. Gygax, A. Renn and U.P. Wild, accepted for publication in *Chem. Phys. Lett.*

Physical Chemistry

31

Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline Hematite Films

Ulrika Björkstén, Jacques Moser, Michael Grätzel

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale,
CH 1015 Lausanne

Nanocrystalline hematite films supported on conducting glass have been prepared from colloidal Fe_2O_3 particles, giving a roughness factor of about 30. The current-potential characteristic showed an abnormal drop in photocurrent under reverse polarisation. Photocurrent yields are low over the entire potential range. In the presence of iodide the abnormal drop was removed and the photocurrent yield increased. Action spectra were determined by illumination from the electrolyte side and the conducting glass support, respectively. The incident photon to current conversion efficiencies (IPCE) is a factor of 100 higher in the former compared to the latter case if water is used as a hole scavenger. In the presence of iodide this ratio is diminished four fold due to an increase in the IPCE value measured by illumination from the electrolyte side. The poor photocurrent yields observed are due to charge carrier recombination. Recombination at surface sites can be partially blocked by iodide adsorption.

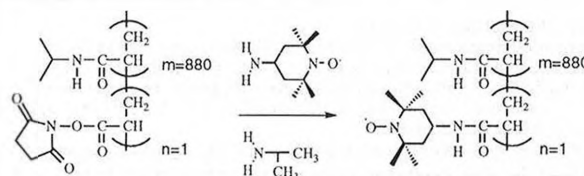
Physikalische Chemie

32

Poly-N-isopropyl-acrylamide, a Model System for Humic Acids and other Macromolecules in the Biosphere? A combined ESR and NMR - Study.

S. Bossmann^{a)}, M. F. Ottaviani^{b)}, F. M. Winnik^{c)}, M. Garcia-Garibay^{d)}, W. Pan^{d)}, N. J. Turro^{d)} and A. M. Braun^{a)}.^{a)}Lehrstuhl für Umwelttechnik, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe^{b)}Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, 50121 Firenze^{c)}Xerox Research Centre of Canada, Mississauga, Ontario L5K 2L1^{d)}Columbia University in the City of New York, Havemeyer Hall, New York, NY 10027

The precipitation of spin-labeled Poly-N-isopropyl-acrylamide (PolyNIPAM) in the binary system PolyNIPAM/water and the ternary systems PolyNIPAM/water/MeOH [1] and PolyNIPAM/water/THF [2] was investigated using a combined approach applying CW-ESR and solid state NMR. The stable radical 2,2',6,6'-Tetramethyl-piperidine 1-oxide (TEMPO) has been directly attached to the polymer backbone.



In our system precipitation of the polymer is found at rising temperatures (-8°C to $+33^\circ\text{C}$) and a characteristic precipitation temperature for each composition of the ternary system has been observed. However, no precipitation occurred at higher MeOH and THF contents in the system. The ESR- and NMR - analysis offers the opportunity to look directly at the inner mobility and the polarity of the dissolved and precipitated polymer and consequently also the design of tailor-made model systems for Humic Acids and other Macromolecules in the Biosphere.

[1] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Macromolecules* **1992**, 25, 6007.[2] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Macromolecules* **1993**, in print.

Physical Chemistry

33

Solute-Water Interactions in the Organic Phase of a Biphasic System - "Water-Dragging" Effect of Solutes

R.-S. Tsai, W. Fan, P.-A. Carrupt and B. Testa

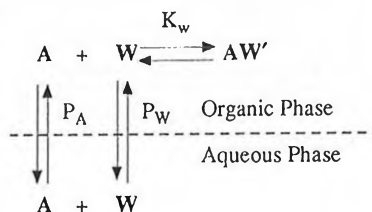
Institut de Chimie Thérapeutique, Ecole de Pharmacie, Université de Lausanne, BEP, CH-1015 Lausanne

A profound understanding of molecular recognition processes such as ligand binding to receptor must take into account the hydration behaviour of both ligand and receptor. In this context, the influence of ligand hydration on the recognition process has been consistently overlooked up to now.

Using immiscible biphasic (organic/aqueous) systems as a model and Karl-Fischer titrimetry, we studied the hydration capacity of structurally diverse solutes in the organic phase such as di-n-butylether [1,2], chloroform, undecanone, halothane and 1-octanol.

The results were analysed by an equilibrium model and expressed in terms of the macroscopic stoichiometry of hydrates and an equilibrium constant of hydrate formation (K_w). We have shown that the "water-dragging" effect of solutes (i.e. the amount of water "dragged" into the organic phase by a solute partitioning between the two phases) is due primarily to their hydrogen bond donating capacity in the case of relatively nonpolar organic phases.

In addition, intramolecular effects such as internal hydrogen bond and solvent accessibility strongly modulate the water-dragging effect. In the 1-octanol phase which contains large amounts of water (2.5 M), solutes can either drag or exclude water molecules into or from the octanol phase, respectively, depending upon their chemical structure.



A macroscopic model of solute-water interactions in a biphasic system.

Computational Chemistry

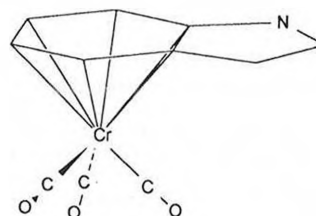
34

Geometry Optimization of Organometallic Compounds Using the EHMO-ASED Procedure

F. Savary, E. Furet, and J. Weber

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 30 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

We have recently parametrized for organometallics the EHMO-ASED procedure suggested by Calzaferri *et al.* [1] in order to have at hand a semiempirical tool allowing to rapidly optimize their geometries [2]. The model is based on (i) the introduction of a two-body repulsive electrostatic energy term and (ii) the use of a distance-dependent Wolfsberg-Helmholz parameter $K = 1 + \kappa e^{-\delta(R_{AB} - r_0)}$ for 1-2 (AB) and 1-3 (AMB) interactions. Optimum values for κ , δ determined for given classes of metal-ligand interactions have been found to be transposable to systems exhibiting several types of ligands such as aromatic rings, carbonyls, phosphines, etc. The overall performance of the model is surprisingly good, as it leads for a series of more than 30 organometallic compounds to average error bars of 0.058 Å and 0.039 Å on metal-ring and metal-carbonyl bond distances, respectively, and of 2.6° on bond angles. Finally, the procedure will be shown to be able to accurately optimize the geometry of large systems such as chromium tricarbonyl complexes of indoles:

[1] G. Calzaferri, L. Forss and I. Kamber, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5366.[2] F. Savary, J. Weber and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3722.[1] W. Fan; N. El Tayar; B. Testa; L.B. Kier *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4764.

[2] R.-S. Tsai; W. Fan; N. El Tayar; P.-A. Carrupt; B. Testa; L.B. Kier, submitted.

Computerunterstützte Chemie

Hybridmodelle zur Kombination quantenchemischer und molekülmechanischer Verfahren

Dirk Bakowies und Walter Thiel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Die molekülmechanischen Verfahren MM2 und MM3 werden in der organischen Chemie häufig angewendet, da sie Geometrien, Konformationen und Bildungswärmen in der Regel sehr genau wiedergeben. Zur Beschreibung ungewöhnlicher Bindungssituationen und von Molekülen mit komplizierter elektronischer Struktur sind sie jedoch weniger geeignet. Die Untersuchung von Reaktionen und deren Übergangszuständen ist mit reinen Kraftfeldmethoden nicht möglich.

Der kombinierte Einsatz quantenchemischer und molekülmechanischer Verfahren zur theoretischen Behandlung grösserer organischer Moleküle bietet sich an, da er die Vorzüge beider Methoden zu nutzen gestattet. Elektronisch anspruchsvolle Teile eines Moleküls werden quantenmechanisch (QM) und der Rest molekülmechanisch (MM) beschrieben. Einfache auf dieser Idee beruhende Hybridmodelle für Anwendungen vor allem in der Biochemie wurden z.B. von Karplus et al. (1990) und Voityuk et al. (1992) entwickelt.

Im Hinblick auf Anwendungen in der organischen Chemie stellen wir Hybridmodelle zur Kombination von MNDO und MM3 vor. Die Formulierung eines geeigneten Kopplungsterms, der die wechselseitige Beeinflussung der QM- und MM-Regionen eines Moleküls beschreibt, ist die zentrale Aufgabe bei der Modellentwicklung. Sowohl molekülmechanisch als auch quantenmechanisch motivierte Darstellungen elektrostatischer Wechselwirkungen werden untersucht. Die Anwendbarkeit der resultierenden Modelle wird anhand verschiedener Beispiele diskutiert.

35

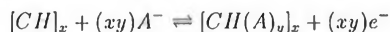
Computerunterstützte Chemie

Simulation of the Cyclic Voltammogram of Polyacetylene

E. Deiss

Section of Electrochemistry, PSI, 5232 Villigen

Polyacetylene (PA) can be reversibly oxidized and reduced according to



where A^- is a counterion, x is 500 or higher and a value of 0.055 is reported for y . PA in its neutral stage is an insulator with a conductance of less than $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Oxidation provides the polymer with metal like properties and increases the conductance to around $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A considerable amount of research has been investigated into PA because of its promising properties as a material for rechargeable polymer batteries with high energy density.

In order to simulate the cyclic voltammogram of PA we developed a model which regards the polymer as an ohmic conductor where the conductivity is a function of the oxidation grade. The model includes diffusion and migration of the electrolyte to maintain electroneutrality. At the polymer/electrode interface a heterogeneous redoxreaction and at the polymer/diffusion interface a Donnan partition equilibrium is included. A good fit between calculated and measured data could be achieved using an oxidation level dependent standard potential variation. This is in accordance with observations in other systems.

The system of nonlinear partial differential equations which describes the phenomena is solved by its transformation into a system of ordinary differential equations using the collocation method with cubic Hermite polynomials as spatial basis functions. The time integration is performed by an implicit modified Euler method with quality controlled variable stepsize [1].

[1] E. Deiss, O. Haas, C. Daul, J. Electroanal. Chem., **337** (1992) 299

36

37

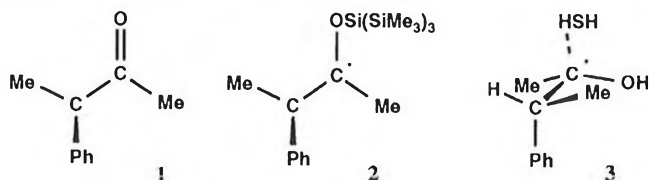
Computerunterstützte Chemie

Felkin-Anh Model in Radical Chemistry
- An ab initio Study

W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, B. Giese

Institut für Organische Chemie, Universität Basel, CH-4056 Basel

Experimental investigations in 1,2 asymmetric induction showed that the ionic reduction of ketone **1** and the hydrogen abstraction of radical **2** show the same selectivity [1]. It was therefore concluded that the Felkin-Anh [2] model is also valid for the radical reaction.



In order to demonstrate this, ab initio conformation analysis on model systems for the transition states of the hydrogen atom abstraction reaction were performed at the PMP2/6-31G**//UHF/3-21G level [3]. The large substituent tris(trimethylsilyl)silan of **2** was replaced by a hydrogen atom in model system **3**. This is justified since a variation of this substituent does not change the stereoselectivity of the reaction. Transition state **3** was found to be the lowest energy conformation which is in agreement with the Felkin-Anh rule.

[1] B. Giese, W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, *Tetrahedron Letters* **1991**, *43*, 6097.

[2] M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2199; N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 61.

[3] W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, B. Giese, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 431.

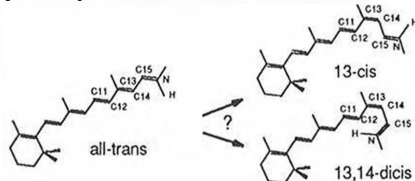
Computerunterstützte Chemie

Molecular dynamics simulations of *Bacteriorhodopsin*

Marco Nonella

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, 8057 Zürich

Our simulations are based on the atomic model of *Bacteriorhodopsin* proposed by Henderson et. al. in 1989 [1].



Two possible reactions had been proposed for the primary step of the *Bacteriorhodopsin* photocycle. A first model, called the CT-model, postulates a single isomerization around the C13-C14 bond, leading to the 13-cis conformation [2]. The second model assumes a double isomerization around the C13-C14 and C14-C15 bonds, leading to the 13,14-dicis conformation [3].

We have simulated *in-situ* isomerization reactions to investigate the chromophore protein interactions for the three isomerization reactions all-trans $\rightarrow$ 13-cis, all-trans $\rightarrow$ 13,14-dicis, and all-trans $\rightarrow$ 13,15-dicis.

According to our simulations the 13,14 double isomerization is less hindered by the protein matrix than a single 13-cis isomerization. Furthermore all following protein states can be reached *spontaneously* after the primary all-trans $\rightarrow$ 13,14-dicis reaction had been induced.

[1] R. Henderson, J. M. Baldwin, T. A. Ceska, F. Zemlin, E. Beckmann, and K. H. Downing. *J. Molec. Biol.*, **213**, 899-929, 1990.

[2] S. P. A. Fodor, J. B. Ames, R. Gebhard, E. M. M. van den Berg, W. Stoeckenius, J. Lugtenburg, and R. A. Mathies. *Biochemistry*, **27**, 7097-7101, 1988.

[3] K. Schulten and P. Tavan. *Nature*, **272**, 85-86, 1978.

38

Physikalische Chemie

39

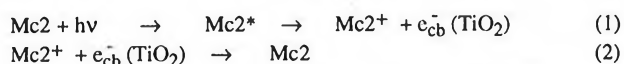
Sensitisation of TiO₂ Colloidal Particles by a Merocyanine Dye in its Monomeric and Aggregated States

F. Nüesch, J.-E. Moser and M. Grätzel

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, CH-1015 Lausanne

Rapid adsorption from alcoholic solutions of a benzothiazole-rhodanine merocyanine (Mc2) occurs when nanometer-sized colloidal titanium dioxide particles, assembled to form a 4-10 microns thick porous film, are used to provide a solid surface. Self-assembling of the merocyanine molecules can lead to the formation of H- and J-aggregates, which are readily identified from their absorption features. Careful selection of solvent and pH conditions allows for a selective adsorption of the monomeric dye, as well as of both types of aggregates, respectively.

It has been shown by laser flash photolysis that all three forms of adsorbed Mc2 undergo very efficient charge injection into the titanium dioxide conduction-band, according to eq. 1:



The kinetics of back electron transfer (eq. 2) from the TiO₂ conduction-band to oxidized H-aggregates is by two orders of magnitude slower than to monomeric or J-aggregate radical cations. In order to explain this behaviour, a geometrical model of the adsorbed states of the dye is proposed.

Laser flash irradiation was carried out on dye-coated TiO₂ films showing absorption of Mc2, in the monomeric as well as in the two aggregated forms. At the excitation wavelength of 530 nm, only the monomer and the H-band do absorb. A transient bleaching of the J-band, though, can be observed, which can be explained either by energy transfer or electron transfer processes. Detailed flash photolysis and fluorescence studies indicate that electron transfer from the J-aggregate to the oxidized monomer is playing a major role.

Computational Chemistry

40

MODELING OF A THIN LAYER CELL WITH POLYMER COATED ELECTRODES

C. MEHADJI, C. DAUL

Institut of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Fribourg, CH-1700 Fribourg

A general mathematical model to simulate time and space dependent processes in a thin layer cell is presented. The model describes the electrochemical behaviour of a high power density cell, containing two polymer coated electrodes separated by an inert material, usually used to prevent physical contact between the electrodes and to allow charge compensation.

The following physical phenomena occurring inside the polymers are taken into account: mass transport by diffusion, electron transfer by a hopping mechanism and homogeneous chemical reactions [1]. At the interface(s) between electrode(s) and membrane(s), heterogeneous reactions and double layer capacitance are taken into account [2]. At the interfaces between polymers and separator, a Donnan partition equilibrium allows the description of the potential variation [3].

The set of partial non-linear differential equations obtained can be solved numerically, as a function of time and position, by the finite elements method using cubic Hermite polynomials.

Concentration as well as current and potential profiles obtained during charge and discharge of a simple cell are calculated and discussed.

[1] E. Deiss, O. Hass, C. Daul, J. Electroanal. Chem., 337 (1992) 299.

[2] J. Albery, Electrode Kinetics, Clarendon Press, Oxford, 1975.

[3] F. G. Donnan, Z. Elektrochem., 17 (1911) 572.

Computerunterstützte Chemie

41

Struktur und Fluxionalität von (H₂O)₃Thomas Bürgi^a, Martin Schütz^a, Samuel Leutwyler^a und Hans-Beat Bürgi^b^aInstitut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern, Freiestr.3, CH-3000 Bern 9^bLaboratorium für Kristallografie, Universität Bern, Freiestr.3, CH-3000 Bern 9

Mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen wurden stationäre Punkte mit Energien <1 kcal/mol über dem globalen Minimum von (H₂O)₃ untersucht. Komplette Strukturoptimierungen wurden auf SCF und MP2 Niveau unter Verwendung des 6-311++G(d,p) Basissatzes durchgeführt. Die stationären Punkte wurden zudem durch eine harmonische Frequenzanalyse charakterisiert [1].

Alle untersuchten Strukturen sind zyklisch, wobei jedes Wassermolekül je einmal als Donor und Akzeptor an zwei Wasserstoff-Brücken beteiligt ist. Im globalen Minimum (C₁-Symmetrie) befinden sich zwei freie O-H-Bindungen über und eine unter der Ebene, die durch die drei Sauerstoff-Atome definiert wird. Sechs unterscheidbare aber isometrische Minimumsstrukturen sind durch sechs Übergangszustände (Sattelpunkte erster Ordnung) miteinander verbunden, welche energetisch nur gerade 0.1±0.1 kcal/mol über den Minima liegen. Die tiefe Barriere impliziert nahezu freie Interkonversion zwischen den sechs Minima. Es wurden zwei weitere für die Dynamik wichtige stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche von (H₂O)₃ untersucht: Ein Sattelpunkt zweiter Ordnung mit allen drei freien O-H-Bindungen auf der gleichen Seite der O-O-O-Ebene (C₃-Symmetrie) und ein Sattelpunkt dritter Ordnung mit allen drei freien O-H-Bindungen in der O-O-O-Ebene (C_{3h}-Symmetrie). Die Rechnungen stehen im Einklang mit spektroskopischen Messungen [2].

[1] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, and H. B. Bürgi, J. Chem. Phys., zur Veröffentlichung angenommen.

[2] N. Pugliano and R. J. Saykally, Science, 257, 1937 (1992)

Computational Chemistry

42

Quantum chemical study of geometric isomerism of all tautomers of pyrimidine and nucleic acid bases.

T.-K. Ha and H. H. Gunthard, Physical Chemistry Laboratory, ETH Zentrum, CH-8092 ZÜRICH.

Basing on quantum chemical computations at the MP2/HF /6-31G** level, electronic energies of conversion of geometrical isomers of tautomers of pyrimidine and nucleic acid bases may approximately be reproduced from additive contributions (increments) related to either repulsions of H-atoms of OH- or NH- substituents and H atoms bound to C or N ring atoms or attractive interactions between H atoms of OH or NH substituents and sp² lone pair electrons localized near N atoms.

Structural relaxation accompanying interconversion of geometric isomers will be traced back to a mechanical interplay of repulsive and attractive interactions.

Electric field gradients near N atoms of rings or substituents also turn out to be closely correlated with attractive and repulsive interactions. The quadrupole coupling constants associated with the field gradients provide an additional tool for spectroscopic identification of less stable isomers.

2

Anorganische Chemie

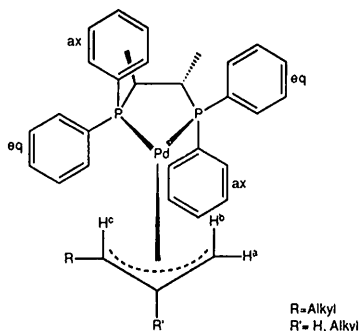
47

Strukturaufklärung in Lösung von chiralen (η^3 -Allyl)Palladium (II) Komplexen mit bidentaten Phosphinen

P.S. Pregosin, R. Salzmann

Laboratorium für anorganische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Schon in früheren Jahren wurden die Strukturen von β -Pinenallyl-Pd(II) (+, -)BINAP mittels 2D-NOESY, COSY und ^3P - ^1H -Korrelationen aufgeklärt [1]. Dieses Prinzip der Strukturanalyse wurde nun ausgedehnt und verschiedene neue (2S,3S)-Chiraphos-Komplexe. Strukturelle Details werden beschrieben, wobei auch Quervergleiche zu analogen BINAP-Verbindungen und vorliegenden Kristallstrukturdaten gezogen werden. Durch selektive NOE's der allylischen Protonen zu den designierten ortho-Protonen der Chiraphos-Phenylringe und weiteren Interaktionen in der Koordinationsphäre konnte die Lage der Allyle sowie der Phenylringe lokalisiert werden. Dabei zeigten sich zum Teil markante Unterschiede zu den früher untersuchten BINAP-Verbindungen.



- [1] C. J. Amman, H. Rüegger, P.S. Pregosin, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 29 (1991) 197.
C. J. Amman, H. Rüegger, P.S. Pregosin, *J. Organometallic Chemistry*, 423 (1992) 415.

Anorganische Chemie

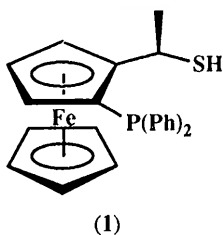
49

Koordinationschemie von chiralen Phosphor-Schwefel-Chelatliganden mit Palladium und Platin

Jörg Herrmann, Paul S. Pregosin und Antonio Togni

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, CH - 8092 Zürich

Chirale Liganden und ihre Metallkomplexe sind aus Gründen ihrer Verwendung als Katalysatorvorläufer in metallkomplexe-katalysierten organischen Reaktionen von Interesse. Die neuere Literatur beschreibt vor allem Diphosphinchelate. Relativ wenig ist über Verbindungen mit Phosphor und Schwefel als potentielle Ligandatome bekannt. Mit der Synthese von (R)-1-[(S)-(Diphenylphosphin)ferrocenyl]ethylthiol (**1**) steht nun ein chiraler Vertreter dieses Verbindungstyps als möglicher Ligand für Übergangsmetalle zur Verfügung [1].



Wir haben verschiedene Palladium(II)- und Platin(II)komplexe mit dem Liganden (**1**) in seiner deprotonierten Form synthetisiert und charakterisiert. Die Struktur und die Reaktivität dieser Komplexe werden diskutiert.

- [1a] Antonio Togni, Robert Häusel, *Synlett*, 1990, 10, 633-635 [1b] Antonio Togni, Greta Rhis, Ruth-E. Blumer, *Organometallics*, 1992, 11, 613-621

Anorganische Chemie

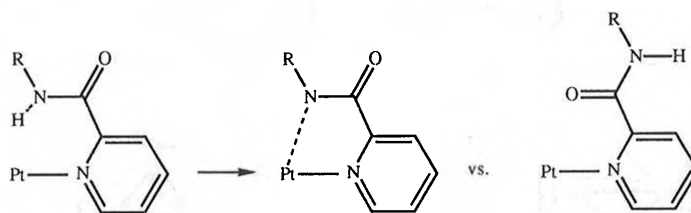
48

Platin(II)-Amid-Wechselwirkungen von N-substituierten 2-Picolinamiderivaten und deren Strukturaufklärung mittels 2D-multinuklearen NMR-Experimenten

B. Müller, P.S. Pregosin und H. Rüegger

Laboratorium für anorg. Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Eine Amidgruppe besitzt zur Komplexbildung eines Metallions zwei potentielle Koordinationsstellen, das Sauerstoff- und das Stickstoffatom. Die Koordination des Stickstoffatoms bedingt eine vorhergehende Deprotonierung der Amidgruppe, welche im Falle des Platin(II) vom Metall unterstützt, d.h.: ohne Zugabe einer Base, stattfinden kann. Bedingt durch die schwachen koordinationschemischen Eigenschaften der Amidgruppe[1], muss diese mittels einer primären Koordinationsgruppe in die Nähe des Metalls gebracht werden.



Dieses Poster zeigt verschiedene Amid-Metall-Wechselwirkungen und deren Strukturaufklärung in Lösung mittels multinuklearen 1D- und 2D- NMR-Experimenten.

- [1] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* 1982, 82, 385-426

Anorganische/Koordinations Chemie

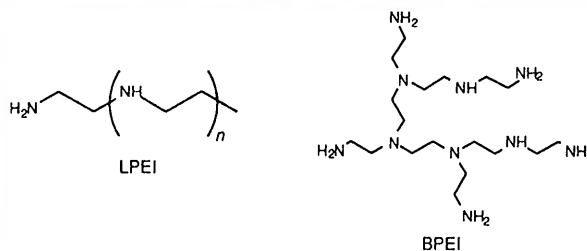
50

Lineares Polyethylenimin: ein vielversprechender Komplexbildner

C. W. Schläpfer und C. Lorf

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Pérolles, 1700 Freiburg

Polyethylenimin, ein polymerer Aminligand, existiert in zwei Formen, je nach Synthesemethode. Die Polymerisation von Aziridin führt zu einem hochverzweigten Produkt (BPEI, *Branched PolyEthyleneimine*), welches käuflich ist, während lineares Polyethylenimin (LPEI) durch kationische Ringöffnungspolymerisation von Oxazolin synthetisiert werden muss. Beide enthalten die Monomereinheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$.



Wir untersuchten die Komplexbildung von LPEI mit Kupfer (II) Ionen durch spektrometrische Titration. Sowohl UV / VIS - als auch ESR - Spektren wurden für verschiedene Verhältnisse Stickstoff zu Kupfer(II) über den ganzen pH - Bereich aufgenommen. Die Daten werteten wir mit der Methode der "Evolving Factor Analysis" (EFA) [1] aus und verglichen sie mit den Resultaten für BPEI [2].

Es zeigt sich, dass LPEI auf vielfältige Art mit Cu^{2+} komplexieren kann, was mit der fadenartigen Morphologie des Liganden erklärt werden kann.

- [1] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Comments Inorg. Chem.* 1987, 6, 41.
[2] J. B. Ballif, Thèse N° 1005, Universität Freiburg

51

Anorganische/Koordinations Chemie

Hydrogenation of Carbon Dioxide over Silver Promoted Copper/Zirconia Catalysts

C.Fröhlich¹, R.A.Köppel¹, A.Baiker¹, M.Kilo² and A.Wokaun².¹ Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zürich, CH-8092 Zürich.² Physikalische Chemie II, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth.

In recent studies [1] over group IB metal/zirconia catalysts Ag/ZrO₂ and Cu/ZrO₂ surprisingly showed similar good selectivities to methanol. In the present work the influence of silver on the structural and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalysts has been investigated. A series of metal/zirconia catalysts containing Cu and Ag either alone or in combination were prepared by precipitation method and tested for methanol synthesis from CO₂/H₂ and further characterized by means of nitrogen adsorption, X-ray powder diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTA), temperature programmed reduction (TPR), nitrous-oxide titration and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). To investigate the reaction mechanism in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy has been used. The addition of silver to binary copper/zirconia catalysts resulted in a distinct increase in methanol selectivity for dried samples while the activity was practically not affected. Calcination caused a severe decrease in catalytic activity for silver containing samples which was accompanied by a slight increase in methanol selectivity. This is attributed to the different decomposition behaviour of Ag₂O in oxidizing and reducing atmospheres. A correlation of the catalytic activity with morphological parameters such as B.E.T. and metal surface area is not evident. This is partly due to the lack of reliable determination of the dispersion of the silver constituent as was shown by XPS investigations.

[1] A.Baiker, S.Menzi, M.Maciejewski, M.Kilo and A.Wokaun, in "Proc. 10th. Int. Congr. on Catalysis, New Frontiers in Catalysis", Stud. Surf. Sci. Catal., (1993), 75, 1257.

53

Anorganische / Koordinationschemie

Methane Oxidation over Palladium on Zirconia Prepared from Amorphous Pd₁Zr₃ AlloyP. E. Marti¹, M. Maciejewski² and A. Baiker²¹ Sektion Verbrennungstechnik, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI.² Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich.

In the past decade, considerable interest has been devoted to the potential application of amorphous metal alloys as catalyst precursors. Recently, it has been shown that highly active CO oxidation catalysts can be prepared from an amorphous Pd₁Zr₃ metal alloy using *in situ* activation, i.e., exposure of the alloy to CO oxidation conditions.

In the present work the potential of palladium/zirconia catalysts prepared from amorphous Pd₁Zr₃ alloy for the methane oxidation under both methane rich and lean conditions has been studied, and their behaviors have been compared with those of conventionally prepared zirconia supported palladium.

The catalysts have been prepared by oxidation of amorphous Pd₁Zr₃ metal alloy under different conditions. A sequence of chemical and morphological changes occurring during the alloy oxidation process lead to highly active microporous palladium/zirconia catalysts suitable for the deep oxidation of methane. Depending on the activation temperature, distinct PdO species interacting with zirconia exist in these catalysts, as revealed by thermoanalytical measurements. PdO strongly interacting with zirconia was found to decompose at markedly higher temperature than bulk PdO.

Kinetic studies were carried out in a fixed bed micro reactor at 400 - 800 K and atmospheric pressure using a reactant mixture with a ratio CH₄:O₂ = 1:4. Turnover frequencies, based on the exposed palladium surface atoms determined by CO chemisorption, were more than two times higher than those of palladium on zirconia catalysts prepared by impregnation or by co-precipitation. Methane oxidation measurements carried out over the conventionally prepared palladium/zirconia catalysts and a corresponding catalyst derived from Pd₁Zr₃ showed CO and H₂ selectivities higher than 90% under reducing conditions, i.e. with a reactant ratio CH₄:O₂ = 8:1 at 870 K. At higher temperatures the reaction was influenced by the formation of carbonaceous deposits.

Anorganische / Koordinations Chemie

52

Chromia Supported on Titania: Structural Properties and Catalytic Behaviour in the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia.

J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker,

Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

K. Köhler, C.W. Schläpfer and A. von Zelewsky

Institut f. Anorg. & Analyt. Chemie, Universität Fribourg, 1700 Fribourg

The chemical and structural changes occurring during the preparation of chromia on titania catalysts have been investigated using electron paramagnetic resonance (EPR), thermal analytical methods (TG, DTA), X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR). On catalysts with chromia contents ranging from 0.5 to 30 wt%, prepared by impregnation of titania with aqueous solutions of Cr(NO₃)₃, the various chromium species after impregnation, calcination, temperature-programmed reduction and after use for reaction were characterised.

The impregnation yields monomeric to polymeric Cr³⁺ surface complexes as well as Cr⁵⁺ species. After calcination at 570K under a pure oxygen atmosphere Cr₂O₃ clusters were found to coexist with Cr⁵⁺ and Cr⁶⁺ species. For higher Cr-contents (>5wt%) the simultaneous existence of antiferromagnetic α-Cr₂O₃ and ferromagnetic CrO₂ crystallites on the surface is proposed. During TPR a single reduction peak was observed at low concentrations, whereas higher chromia contents lead to two discernible peaks. Thermal analysis provided additional information with regard to the reduction and decomposition behaviour of the calcined chromia catalysts. Water formed during reduction under a hydrogen atmosphere is partially taken up by the chromia and subsequently released at higher temperatures (above ca. 720K) leading to α-Cr₂O₃ as evidenced by XRD and Cr species incorporated in the rutile phase. After use for the selective reduction of NO by NH₃ (SCR) Cr³⁺ was found in uniform sized clusters together with Cr⁵⁺ surface complexes. After calcination and SCR use Cr¹⁺ is proposed as {CrNO}₂²⁺ surface complex.

All catalysts exhibited high SCR activity at temperature up to 570K. The NO conversion rate was proportional to the chromia loading up to about 5 wt%. Higher loadings resulted in a less efficient use of the active chromia species. The catalytic behaviour of the deposited chromia depended markedly on the pretreatment of the catalysts. Oxidative pretreatment favoured the undesired formation of N₂O, whereas prerduction in a hydrogen atmosphere at temperatures < 720K yielded selectivities to N₂ better than 90% at reaction temperature up to 570K.

Anorganische und Koordinationschemie

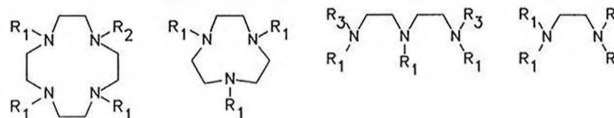
54

Stability of Gd³⁺-Complexes as Contrast Agents for MRI. Model Studies.

Th. A. Kaden, B. Storck

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, CH-4056 Basel

Paramagnetic Gd³⁺-complexes are used in medicine to enhance contrast in magnetic resonance imaging (MRI). Two of the basic criteria for suitable contrast agents are thermodynamical stability and slow dissociation kinetics of these complexes at physiological pH.[1] Since macrocyclic and linear ligands used for this purpose form very stable Gd³⁺-complexes, a special technique was developed.

L1: R₂ = -CH₂COOH

L3

L4: R₃ = -CH₂COOH

L6

L2: R₂ = -HL5: R₃ = -CH₂CONHCH₃for all ligands: R₁ = -CH₂COOH

This is based on the following scheme, in which L is one of the ligands L1 - L6 and P a competitor:



As P we have used:

1. Arsenazo (III), a coloured reagent, which forms Gd³⁺-complexes absorbing at 660 nm; the equilibrium can be followed spectrophotometrically.

2. Proteins of blood serum to simulate the "in vivo" conditions; the equilibrium can be followed by use of radioactive ¹⁵³Gd³⁺. Our experiments with arsenazo (III) showed that the stability decreases in the order: L1 > L2 > L4 > L5 > L3 = L6. "In vivo" measurements gave: L1 = L2 = L4 > L5 > L3 = L6. Results from both methods are in good agreement.

[1] D.Meyer, M.Schaefer, B.Bonnemain *Invest.Radiol.*, 1988, 23, 232
A.D.Sherry, W.P.Cacheris, K.Kuan *Magn.Reson.Med.*, 1988, 8, 180

Anorganische und Koordinationschemie

55

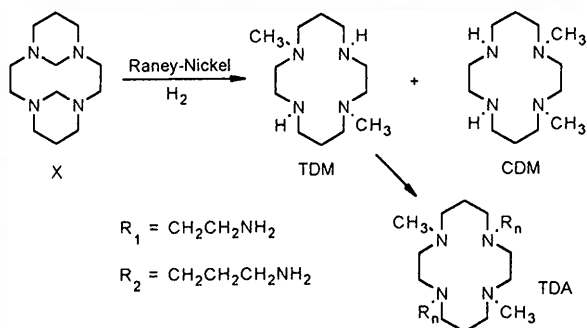
Synthesis and Cu²⁺-Complexes of Trans-N,N'-Difunctionalized Tetraazamacrocycles

A. Comparone and Th. A. Kaden

Institute of Inorganic Chemistry, Spitalstr. 51, CH-4056 Basel, Switzerland

There are several examples for metal complexes with cis-N,N'-difunctionalized tetraazamacrocycles [1], but none for the trans analogues.

Hydrogenation of the diaminal X [2] with Raney-Nickel gives TDM (55%) and CDM (45%) as main products, which can be separated by flash-chromatography. Cyanomethylation and cyanoethylation of TDM followed by hydrogenation with Raney-Nickel produces two new trans-N,N'-difunctionalized macrocycles with amino pendant chains (R₁, R₂).



Potentiometric and spectrophotometric measurements of the Cu²⁺-complexes of TDA indicate that only one of the two side chain amino groups can bind to the metal ion, whereby a pentacoordinated Cu²⁺-complex results.

- [1] W. Schibler, Th. A. Kaden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 603.
- Th. A. Kaden, D. Tschudin, M. Studer, U. Brunner, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 879.
- [2] D. Tschudin, *Dissertation*, Universität Basel, **1986**

Anorganische/Koordinationschemie

56

Quantification of Intramolecular Equilibria in Metal Complexes of Antiviral Adenosine Monophosphate (AMP²⁻) Analogues

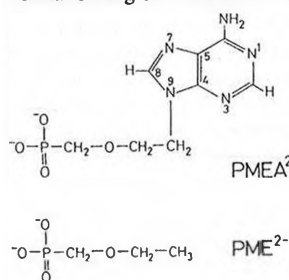
Matthias Bastian, Dong Chen, Guogang Liang, Bin Song, and Helmut Sigel
 Institute of Inorganic Chemistry, University of Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel, Switzerland

Nucleotides participate, in the form of metal ion complexes [1], as co-enzymes in enzymic reactions and consequently the metal-ion-binding properties of biologically active nucleotide analogues are of special interest. For the antiviral 9-(2-phosphonylmethoxyethyl)adenine (PMEA²⁻) we showed that the complexes with alkaline earth and 3d ions (M²⁺) in solution are more stable than expected for a pure phosphonate-M²⁺ coordination. This increased stability is largely due to the formation of 5-membered chelates involving the ether oxygen of the -CH₂-O-CH₂-PO₃²⁻ residue. Similar observations were made with the PMEA²⁻ derivative, phosphonylmethoxyethane (PME²⁻) [2].

Now we studied the stability of the mixed ligand complexes formed between Cu²⁺, 2,2'-bipyridyl or 1,10-phenanthroline (= Arm) and PME²⁻: The formation degree of the 5-membered chelates in the Cu(Arm)(PME) systems in water and in water containing 30 or 50% (v/v) 1,4-dioxane (I = 0.1 M, NaNO₃; 25°C) varies only between about 65 and 85%, despite the fact that the stabilities of the Cu(Arm)(PME) complexes increase by more than 1.8 log units by going from water to 50% dioxane-water [3]; the same is expected for the corresponding PMEA²⁻ complexes. Considering that the mentioned ether oxygen is also crucial for the antiviral properties of PMEA (see refs in [2]) we are extending our measurements now to (S)-9-[3-hydroxy-2-(phosphonyl-methoxy)propyl]adenine, which also owns antiviral properties, and for which due to the structure of the -CH₂-CH(OH)-O-CH₂-PO₃²⁻ residue an even more pronounced M²⁺-ether oxygen interaction may be surmised.

Supported by the Swiss National Science Foundation.

- [1] H. Sigel, *Chem. Soc. Reviews* **1993**, 22, August-issue.
- [2] (a) H. Sigel, D. Chen, N. A. Corfù, F. Gregáň, A. Holý, and M. Strašák, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2634-2656. (b) D. Chen, F. Gregáň, A. Holý, and H. Sigel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, in press.
- [3] M. Bastian, D. Chen, F. Gregáň, G. Liang, and H. Sigel, submitted.



Anorganische/Koordinationschemie

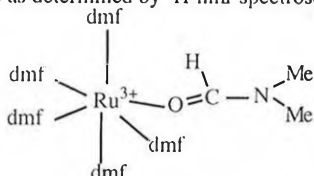
57

DMF Exchange Kinetics, Crystal and Molecular Structures of [Ru(DMF)₆]²⁺ and [Ru(DMF)₆]³⁺.

Renhai Cao, Robert J. Judd and Andreas Ludi

Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern, CH-3000 Bern 9.

[Ru(dmf)₆]³⁺ (I) is synthesized from RuCl₃ in dmf solution and isolated as yellow crystals of the triflate salt using Pb(CF₃SO₃)₂ to bind Cl⁻ (dmf = dimethylformamide) (I; UV/Vis: λ_{CT} = 342 nm (5770 M⁻¹ cm⁻¹)). I can be stored under ambient conditions and is easily reduced to the more useful [Ru(dmf)₆]²⁺ (II) which because of its lability has considerable potential as a starting reagent for preparative Ru chemistry (II; UV/Vis: λ_{MC} = 494 nm (186 M⁻¹ cm⁻¹); E_p = +0.28 V vs. N.H.E. (0.1 M Bu₄NPF₆/dmf)). II undergoes ligand exchange at a slower rate (k²⁹⁸ = 1.43 × 10⁻⁴ s⁻¹) than [Ru(H₂O)₆]²⁺ (k²⁹⁸ = 1.8 × 10⁻² s⁻¹) as determined by ¹H-nmr spectroscopy.



The crystal and molecular structures of the triflate salts of I and II show that the dmf ligands are bound to Ru through the oxygen atoms in an octahedral arrangement. The difference in the average metal-ligand bond distances between I and II is about 0.07 Å which is similar to the same measurement (0.09 Å) for [Ru(H₂O)₆]²⁺ and [Ru(H₂O)₆]³⁺.¹ The rate of electron transfer (self exchange) for the [Ru(dmf)₆]^{3+/2+} pair is therefore expected to be slightly less than the rate for the [Ru(H₂O)₆]^{3+/2+} pair (20 s⁻¹ M⁻¹).²

1. Bernhard, P.; Burgi, H.-B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3936-3941.
2. Bernhard, P.; Helm, L.; Ludi, A.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 312-317.

Anorganische Chemie/ Koordinationchemie

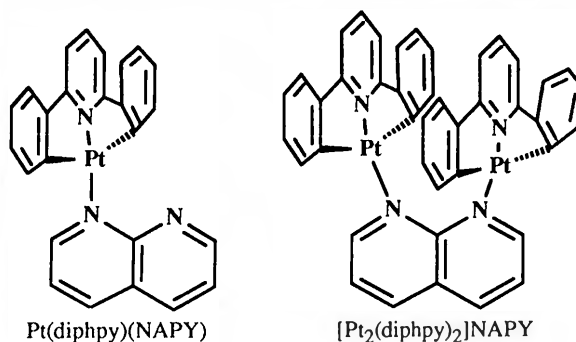
58

Cyclometallated Complexes of Platinum (II) with Naphthyridine

Christine Deuschel-Cornioley

Institute of Inorganic Chemistry, University of Bern, Freiestrasse 3
 CH-3000 Bern

2,6 Diphenylpyridine forms terdentate ligand complexes with Platinum(II) of the type Pt(C^NA^NC)L,^{1,2} where L is Acetonitrile, Pyridine or Naphthyridine (NAPY). Two planar cyclometallated [Pt(diphy)] moieties can be linked by NAPY.



In this contribution, the syntheses of Pt(diphy)(NAPY) and [Pt₂(diphy)₂]NAPY are presented. These complexes were characterized by NMR and mass (FAB) spectroscopy. The oxidative addition reactions of Pt(diphy)(NAPY) and [Pt₂(diphy)₂]NAPY are discussed.

- [1] Deuschel-Cornioley, C.; Ward, T.; von Zelewsky, A. *Helv. Chem. Acta*, **1988**, 71, 130.
- [2] Maestri, M.; Balzani, V.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zelewsky, A. *Advances in Photochemistry*, **1992**, vol. 17, 1.

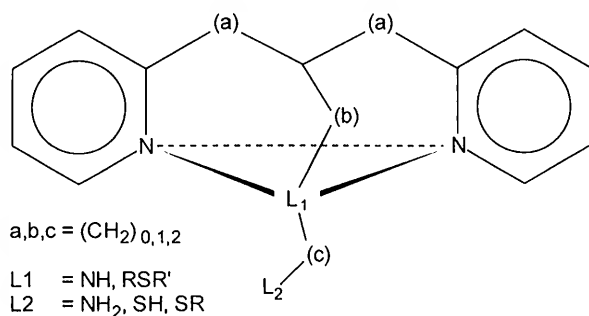
Anorganische Chemie

DESIGN, SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY OF SPECTROSCOPIC MODEL SYSTEMS FOR BLUE COPPER PROTEINS

Peter Comba and Sandra Stebler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

Various 2-(dipyridyl)-ligands with either thiol-, thioether- or aminogroups are synthesized as model systems. Their spectroscopic and electrochemical behaviour is investigated by electronic spectroscopy, electron spin resonance and cyclic voltametry and compared with natural blue copper proteins.



59

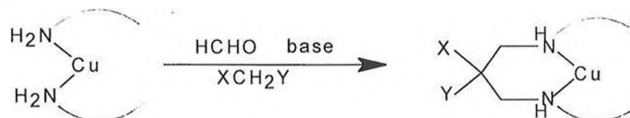
Anorganische Chemie

TEMPLATE SYNTHESSES OF NOVEL LIGAND SYSTEMS

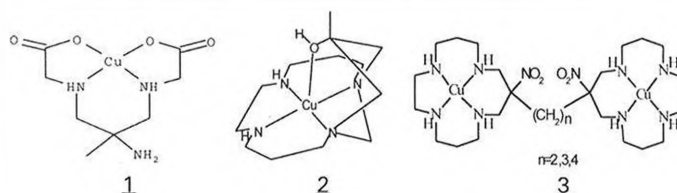
Peter Comba, Peter Hilfenhaus, Stephan Luther and Marc Ströhle

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

The copper(II) mediated condensation of *cis*-coordinated primary amines with formaldehyde and carbon acids coupled with subsequent derivatization offers an easy and generally high yielding access to a variety of open-chained and macrocyclic ligand systems.



The new examples presented include the stereoselective synthesis of chiral ligands based on amino acids **1** and their coordination to various transition metal ions, the synthesis of macrocyclic ligands with pendent alkenes and alcohols, the synthesis and characterization of complexes with highly strained macrobicyclic ligand systems **2** and the template condensation involving dinitroalkanes leading to bismacrocylic ligand systems **3**.



61

Anorganische Chemie

A NEW FORCE FIELD FOR TRANSITION METAL COMPLEXES

Peter Comba

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

Our recently published molecular mechanics force field for transition metal complexes [1] is rather successful for the accurate calculation of structures and thermodynamic properties [2]. However, recent studies of spectroscopic properties, involving a combination of molecular mechanics and angular overlap model calculations uncovered some deficiencies in terms of angular distortions [3]. We now present an improved parameterization involving the representation of valence angles around the coordination center by a combination of ligand-ligand repulsion and a novel angle function, tuned by the ligand field strength of the respective chromophores.

[1] Bernhardt, P. V.; Comba, P. *Inorg. Chem.* (1992), **31**, 2638.

[2] Comba, P. *Coord. Chem. Rev.* (1993), **123**, 1.

[3] Bernhardt, P. V.; Comba, P. *Inorg. Chem.* in press

Anorganische Chemie

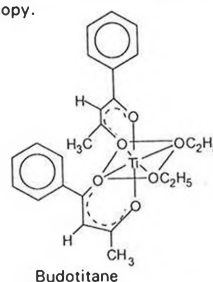
62

CALCULATED AND EXPERIMENTAL STRUCTURES AND ISOMER RATIOS OF SUBSTITUTED ACETYLACETONATO COMPLEXES OF COBALT(III) AND TITANIUM(IV)

Peter Comba, Holger Jakob and Bernhard Keppler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

Cis-diethoxybis(1-phenylbutane-1,3-dionato)titanium(IV) (Budotitane) is in clinical tests as a promising anticancer drug [1]. While the structures of some derivatives are known, Budotitane itself has never been crystallized, possibly due to some isomeric flexibility. Molecular mechanics offers an opportunity to calculate the isomer ratios and the corresponding structures. The force field for the ligand system was developed on the basis of a number of similar cobalt(III) systems where some isomerically pure complexes were isolated and structurally characterized. The titanium(IV) force field was then tuned based on the few existing structures. The calculated isomer ratios for both cobalt(III) and titanium(IV) systems were compared with experimental data based on NMR spectroscopy.



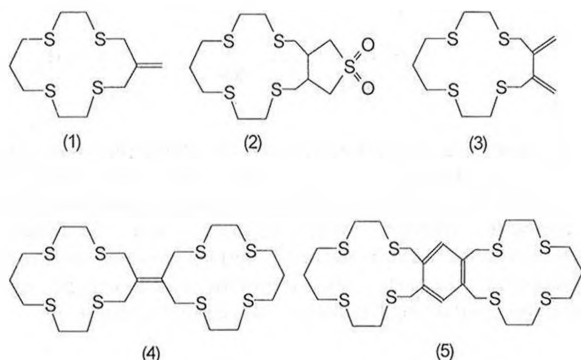
[1] Keppler, Bernhard; Friesen, C.; Moritz, H.-G.; Vongerichten, H.; Vogel, E.; Tumor-inhibiting bis(β-diketonato)metal complexes. Budotitane, the first transition metal complex after platinum complexes to have qualified for clinical trials. *Structure and Bonding* **78**, 79-127, 1991

SYNTHESIS AND COORDINATION CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGANDS WITH ALKENE PENDENT ARMS

Peter Comba and Andreas Fath

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

A number of tetrathia macrocyclic and octathia bismacrocyclic ligands have been isolated, characterized and coordinated to metal ions. The solid state and solution structures of the metal



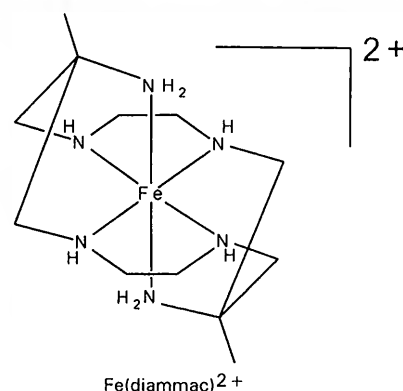
complexes have been determined by x-ray crystallography and by spectroscopy in combination with molecular mechanics calculations. Coordination of metal ions to the unsaturated side chains or bridges might lead to a novel combination of organometallic and coordination compounds with interesting properties, and these aspects are studied at present.

DESIGN, PREPARATION AND CHARACTERISATION OF IRON(II)SPIN-CROSSOVER SYSTEMS

Peter Comba and Achim Sickmüller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
D-69120 Heidelberg, Germany

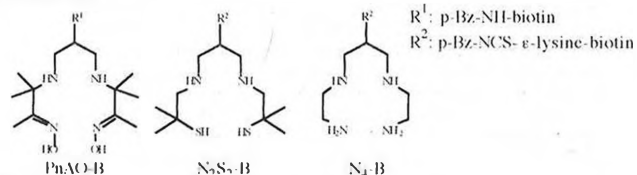
The Fe(II) complex of the hexaamine diammac was isolated and characterized. The structures and relative abundances of the three conformers of $[\text{Fe}(\text{diammac})]^{2+}$ were calculated by molecular mechanics calculations, both for high-spin and low-spin electronic configurations. The electronic ground states were investigated with AOM calculations based on the calculated structures of the chromophores.



The electronic spectra of $[\text{Fe}(\text{diammac})]^{2+}$ in water as solvent at room temperature shows a spin-equilibrium. The temperature dependence of the electronic ground state was also studied by NMR spectroscopy.

Comparison of three bifunctional chelators coupled to biotin for complexing $^{99\text{m}}\text{Tc}$ designed for medical application.B. Nock, P. Koch, F. Evard and H.R. Mäcke
Institut für Nuklearmedizin, Kantonsspital Basel, CH-4031 Basel

The development of bifunctional chelators for complexing Tc-99m in high specific activities as well as for covalent coupling to biomolecules is an important step in the design of new diagnostic radiopharmaceuticals in Nuclear Medicine [1]. In this work we compared the affinity for Tc-99m of three such bifunctional tetradentate ligands coupled to biotin, as possible $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -biotin analogues in a tumor "pretargeting" approach with monoclonal antibodies:



$^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ was eluted in physiological saline from a commercial $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator at nanomolar concentrations. Reduction of $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ by Sn(II) in the presence of PnAO-B and $\text{N}_2\text{S}_2\text{-B}$ led to neutral Tc(V)monooxo complexes, whereas in the case of $\text{N}_4\text{-B}$ a Tc(V)dioxo hydrophilic monocationic complex was formed. In order to increase the specific activity, ligands in high dilutions (10^{-4} – 10^{-3}M) were used. Under these conditions complexation of Tc(V) by PnAO-B and $\text{N}_4\text{-B}$ required the presence of tartrate and citrate respectively, in order to prevent further reduction to Tc(IV) polymeric species. Addition of a transfer ligand was not necessary in the case of $\text{N}_2\text{S}_2\text{-B}$, because chelation of Tc(V) proceeded at a much faster rate. However, only $\text{N}_4\text{-B}$ formed a stable, hydrophilic $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -complex in high yields even at concentrations as low as 10^{-4}M .

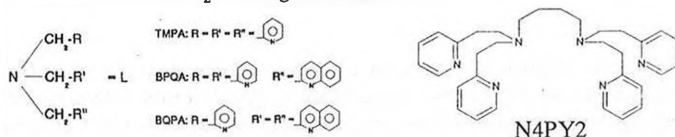
The $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -complexes of PnAO-B and $\text{N}_4\text{-B}$ have been successfully applied in tumor "pretargeting" diagnosis in a variety of tumor cases.

[1] P.Koch, H.R.Mäcke, *Angew. Chemie* **1992**, 31, 1507

Pseudoreversible Copper-Dioxygen Interactions

B.Jung, S.Kaderli, K.D. Karlin, N. Wei, A.D.Zuberbühler
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, CH-4056 Basel

The study of copper-dioxygen interactions and reactivity is of interest in biological systems where copper proteins are known to effect a variety of functions including dioxygen transport, substrate oxygenation, and O_2 reduction. We wish to present the thermodynamic and kinetic data for synthetic systems in which mono- and dinuclear copper(I) complexes exhibit reversible O_2 -binding behavior.



At low temperature, complexes of copper(I) with tris[(2-pyridyl)methyl]-amine (TMPA) and homologous ligands react with O_2 in EtCN to form a dinuclear copper(II) complex $\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ with a *trans*- μ -1,2-peroxo dicopper(II) structure [1].

Variable temperature (-90°C to -10°C) multiwavelength (359–776 nm) stopped-flow measurements have shown the formation of a species with λ_{max} at 410 and 747 nm that decays and is transformed into the stable complex $\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ having 525 and 595 (sh) nm absorptions [2]. Data reduction by factor analysis and nonlinear least-squares refinement for the rate constants of a suggested model over the whole temperature range provide kinetic and thermodynamic parameters for the O_2 -binding as well as the spectra of the dioxygen O_2 adducts involved.

Dicopper(I) complexes of N_4PY_2 , containing two tricoordinate Cu(I) ions, also react pseudoreversibly with dioxygen in two steps which are explained by transformation of an intermolecular into an intramolecular peroxo-dicopper(II) complex.

[1] K.D.Karlin, et al, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, 110, 3690[2] K.D.Karlin, et al, *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, 113, 5868

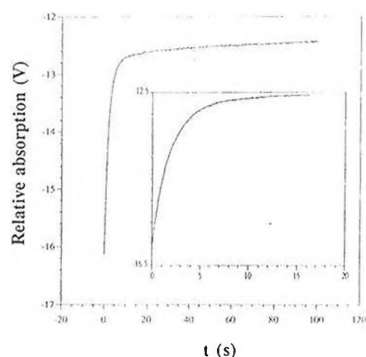
Stereoselectivity of the Biphasic Reduction of Horse Cytochrome c by Optically Active Iron(II) Complexes

K. Bernauer, P. Jauslin.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel.

The reduction of Ferricytochrome c with the chiral complex Fe(alamp), alamp = *N,N'*-(pyridine-2,6-diyl)bis(methylene)bis[(*R*)- or (*S*)-alanine], and Fe(promp), promp = *N,N'*-(pyridine-2,6-diyl)bis(methylene)bis[(*R*)- or (*S*)-proline] is biphasic.

The optical trace at 550 nm for the reduction with [Fe((*S,S*promp))] is shown in the Figure. The first, rapid, reaction is followed by a slower one. Both reactions are first order in cytochrome c and in the Fe(II) complex. Second order rate constants of 419 M⁻¹s⁻¹ for the first and 45 M⁻¹s⁻¹ for the second reactions were observed for reduction with Λ-Fe(*S,S*promp) at 298K. The second reaction increases in importance at higher temperatures and in water/ethanol mixtures. The stereoselectivity of the rapid reaction has been investigated [1], and ΔΔH[‡]_{Δ-Λ} / ΔΔS[‡]_{Δ-Λ} compensation behaviour has been observed. A comparison of the two reactions will be presented, and their stereoselectivities will be discussed as a function of temperature and water/ethanol concentration.

[1] K. Bernauer, P. Jauslin *Chimia*, 1993, in press.

⁵¹V Solid State NMR of Oxovanadium compounds

Holger Meyer zu Altenschildesche and Reinhard Nesper

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich

Vanadia based materials are of great interest in heterogeneous catalysis and as potential materials for solid state batteries. Since the crystallinity of these materials is often poor, investigation of the structures by means of X-ray diffraction is generally very limited. However, ⁵¹V solid state NMR offers the possibility to probe the local environment of vanadium nuclei even in amorphous materials. ⁵¹V is a quadrupolar nucleus (I = 7/2) which exhibits very broad powder lineshapes due to large anisotropic chemical shift (up to 1300 ppm) together with first and second order quadrupole effects [1], e. g., the total static linewidth of V₂O₅ is 367 kHz. Using second order perturbation theory the Hamiltonian can be described as

$$H = H_Z + H_{CS} + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$$

where H_Z is the Zeeman interaction, H_{CS} the chemical shift, $H_Q^{(1)}$ and $H_Q^{(2)}$ are the first and second order quadrupole interactions, respectively. Here we demonstrate the observation of such broad spectra via two-pulse echo spectroscopy. The spectra obtained are free of phase errors and baseline distortions. Simulations are shown to be in good agreement with experimental results.

[1] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov, K. I. Zamaraev, *Prog. NMR Spectr.* 1992, 24, 457.

Die Acidität von Au⁺ in wässriger Lösung

R. Kissner und G. Geier

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Au(I) mit schwach komplexierenden Liganden in Wasser ist bis heute kaum untersucht. Es wurde deshalb versucht, die Hydrolyse von Au(I) in Wasser/Acetonitril durch Titration mit NaOH zu erfassen.

Au(I) wurde als Lösung in Acetonitril (MeCN) mit CF₃SO₃⁻ als Gegenion eingesetzt [1]. Die Konzentrationen von [MeCN]_{total} (0.005 - 3.17 M) und [Au(I)]_{total} (3.7·10⁻³ - 1.48·10⁻² M) wurden getrennt variiert. Ein Säureüberschuss von CF₃SO₃H diente zur Stabilisierung des Au(I) gegen die ab pH > 4 eintretende Zersetzung. Die resultierenden Titrationskurven (I = 0.1 M) wurden bis zum Beginn der Zersetzung mit dem Programm SUPERQUAD ausgewertet. Neben der Bildung von Au(MeCN)⁺ und Au(MeCN)₂⁺ [2] wurden folgende Hydrolysereaktionen berücksichtigt:



Für variable MeCN-Konzentrationen und [Au(I)]_{total} = 3.7·10⁻³ M wurden für log K(1) Werte zwischen 10 und 10.5 erhalten, was einem pK_a von 3.5 bis 4 entspricht. Höhere Au(I)-Konzentrationen ergaben Hinweise auf polynukleare Hydroxokomplexe. log K(2) liess sich nur berechnen, wenn das Gleichgewicht (1) aus dem Modell entfernt wurde. Der Wert variierte viel stärker als log K(1) mit der MeCN-Konzentration, ausserdem gab das Modell mit Gleichgewicht (2) die Titrationskurven viel schlechter wieder.

Die Titrationsdaten zeigen klar, dass das weiche Au(I)-Zentrum von allen einwertigen Metallaquaionen die grösste Tendenz zur Hydroxokomplexbildung aufweist. Der pK_a-Wert ist tiefer als der von CH₃Hg⁺ (4.6) und deutlich tiefer als von Ag⁺ (ca. 12).

[1] P. Latal, R. Kissner, G. Geier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1993, 136[2] L.D. Tsvlodub, V.I. Malkova, *Sib. Khim. Zh.* 1991, (3), 72

⁵¹V Solid State NMR of Oxovanadium compounds

Holger Meyer zu Altenschildesche and Reinhard Nesper

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich

Vanadia based materials are of great interest in heterogeneous catalysis and as potential materials for solid state batteries. Since the crystallinity of these materials is often poor, investigation of the structures by means of X-ray diffraction is generally very limited. However, ⁵¹V solid state NMR offers the possibility to probe the local environment of vanadium nuclei even in amorphous materials. ⁵¹V is a quadrupolar nucleus (I = 7/2) which exhibits very broad powder lineshapes due to large anisotropic chemical shift (up to 1300 ppm) together with first and second order quadrupole effects [1], e. g., the total static linewidth of V₂O₅ is 367 kHz. Using second order perturbation theory the Hamiltonian can be described as

$$H = H_Z + H_{CS} + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$$

where H_Z is the Zeeman interaction, H_{CS} the chemical shift, $H_Q^{(1)}$ and $H_Q^{(2)}$ are the first and second order quadrupole interactions, respectively. Here we demonstrate the observation of such broad spectra via two-pulse echo spectroscopy. The spectra obtained are free of phase errors and baseline distortions. Simulations are shown to be in good agreement with experimental results.

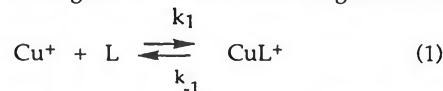
[1] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov, K. I. Zamaraev, *Prog. NMR Spectr.* 1992, 24, 457.

Die Substitutionslabilität des solvatisierten Cu⁺-Ions in Acetonitril

G. Geier, G. Giusti

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETHZ, CH-8092 Zürich

Im Gegensatz zu Cu(II) sind die Kenntnisse über Kinetik und Mechanismus von Ligandsubstitutionsreaktionen an Cu(I)-Komplexen noch sehr spärlich [1]. Zur Charakterisierung der Substitutionslabilität des solvatisierten Cu⁺-Ions in Acetonitril haben wir die Kinetik der Komplexbildung (1) mit verschiedenen Liganden L unter-



sucht. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 erwies sich als zu gross für den Zeitbereich der Stopped-Flow-Methode. Hingegen konnte die Dissoziationskinetik von CuL⁺ für L = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin mit Hg²⁺ als Scavenger-Ion studiert werden. Aus der detaillierten Konzentrationsabhängigkeit resultierte k_{-1} und in Kombination mit der Gleichgewichtskonstanten $K_1 = k_1/k_{-1}$ (Spektrophotometrie) wurde $k_1 = 1.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ erhalten.

Wegen der starken Ueberlappung des Gleichgewichts (1) mit der Folgereaktion, Bildung von Cu(dmp)₂⁺, ist die Dissoziationskinetik von Cu(dmp)₂⁺ leichter zugänglich [2]. Das Resultat für $k_2 = 4.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ zeigt, dass ein koordiniertes dmp eine leichte Labilisierung des tetraedrischen Cu(I)-Zentrums bewirkt. Es ist interessant, dass die Substitutionslabilität des Cu(CH₃CN)₄⁺-Ions um etwa zwei Grössenordnungen kleiner ist als diejenige des Cu⁺-Aquaions [3].

[1] U.M. Frei, G. Geier, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 187.[2] U.M. Frei, G. Geier, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 3132.[3] D. Meyerstein, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1716.

Application of density functional theory to excited states and Jahn Teller Effect studies of Cr³⁺Bellafruh Khalid¹, Claude Daul¹, J. Weber² and H.U. Güdel³¹-Institut de chimie inorganique, Pérolles CH-1700 Fribourg²-Département de chimie physique, Université de Genève, 30 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4³-Institut für anorganische und physikalische chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Luminescence of (CrCl₆)³⁻ ions has been studied through density functional theory using the program deMon including symmetry. In a preliminary work a ligand-field model with calculated Racah and Dq parameters has been used to model multiplet energies of the complex. In the present work, these energies are obtained by a direct calculation. Multiplet energies can be expressed as energies of a Non-Redundant Single Determinant (NRSD) calculated by DFT as corresponding statistical energies.

The ground state and the first excited states i.e. ⁴A₂, ⁴T₂, ²E and ⁴T₁ are then written as follows:

$$E(^4A_2) = E(|\xi^+\eta^+\zeta^+|)$$

$$E(^4T_2) = E(|u^+\xi^+\eta^+|)$$

$$E(^4T_1) = E(|v^+\xi^+\eta^+|)$$

$$E(^2E) = 1.5E(|\xi^+\eta^+\zeta^-|) - 0.5E(|\xi^+\eta^+\zeta^+|)$$

Where u and v are components of e_g and ξ , η and ζ components of t_{2g}

However, in order to distinguish between leg u> and leg v>, symmetry must be decreased from O_h to D_{4h}. A weak geometrical distortion along the Z axis of about 5 · 10⁻³ Å is used.

The effect of the metal-ligand distance on the multiplet energies has been investigated and the force field constants have been deduced.

Of particular interest in this work, is the Jahn-Teller distortion of ⁴T₂ level. To our knowledge, it is the first time that such a calculation is undertaken.

The a_{1g} and e_g vibrational modes calculations show that the most stable states is given by the e_g mode corresponding to axial (z) compression (-0.05 Å) and equatorial (x,y) elongation (+0.115 Å). This result is in agreement with experimental observations (-0.03, +0.10) in Cs₂NaYCl₆.

MAGNETIC INTERACTIONS BETWEEN A SPIN-LABEL BOUND TO BPEI AND TWO PARAMAGNETIC METAL IONS

V. Ruffieux, C.W. Schläpfer, Institute of Inorganic and Analytic Chemistry, University Fribourg

BPEI forms complexes with the paramagnetic ions Cu²⁺ and Ni²⁺. The magnetic interaction between the spin-label oxo-TEMPO covalently bound to the BPEI and the metal ions was used to study the macromolecular complexes. For comparison, the interaction between free oxo-TEMPO and the metal ions was studied too.

The magnetic interaction gives information on the distribution of the paramagnetic species between polymer coil and solution, as well as on the mobility of the metal ion bound to the polymer, relative to the EPR time scale.

There are two possible mechanisms for the magnetic interactions:

i) Heisenberg exchange, which is dominant for species freely moving in solution.

ii) dipolar interaction, dominant in rigid matrices.

By performing measurements in glasses (frozen solutions) and liquids with bound and free spin-labels we found that:

-the relaxation of free oxo-tempo (10⁻⁴M) in solution is influenced by Cu²⁺ and Ni²⁺ at concentrations of 5 · 10⁻³M and higher. Under these conditions, the exchange frequency increases proportional to the concentration of the metal ion. In the case of metal ions bound to the polymer (basic solution), the relaxation of bound spin-label is already increased at a lower metal concentration. This indicates that the metal ions are confined to the polymer coil. The local concentration is increased by a factor of ~10.

-the increase of the exchange frequency is similar for free and complexed Ni²⁺, indicating in both cases interaction by Heisenberg exchange. For Cu²⁺ bound to BPEI, the increase of the exchange frequency is not linear any more, giving evidence for a different interaction mechanism with a superposition of the dipolar interaction and the Heisenberg exchange. This result is in agreement with the analysis of the line broadening, characteristic for a lower mobility of the Cu²⁺ in the polymer coil.

Band Structure Calculations on Silver Loaded Zeolitic Models and Zeolites

M. Brändle and G. Calzaferri

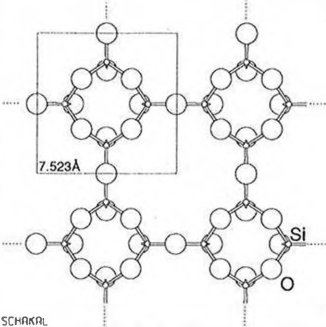
Inst. for Inorg. and Phys. Chem., Univ. of Berne, Freiestr. 3, CH-3012 Berne

A synthetic photochemical water splitting device needs an oxygen production step. Systems which can afford this job with visible light are silver zeolite suspensions or monolayers^[1]. Quantum chemical calculations of zeolitic models and real zeolites (e.g. silica sodalite, zeolite A) may help to develop our understanding of the nature of the electronic coupling between the zeolite cavity embedded silver clusters and to discuss directed electron transfer through zeolites. Because of the size of the three-dimensional unit cells of zeolites with their large number of atoms it is reasonable to start the calculations on simplified zeolitic models. The planar zeolitic structure shown aside simulates the pore openings of a zeolite A. It has been generated by connecting 4-4 secondary building units and calculations have been carried out with the extended-Hückel band structure method applying a distance dependent Wolfsberg-Helmholz formula^[2].

This zeolitic model reproduces the electrically insulating behaviour of zeolites and silicates well. The calculations on the silver loaded species indicate a weak attractive electronic coupling between silver clusters in the double eight ring cavities and a repulsive interaction with the zeolitic framework. The proposed hopping of holes along the oxygen atoms after photoexcitation appears to be facilitated by mixing of silver states into the highest occupied nonbonding oxygen region. The splitting of the silver levels in the zeolite bandgap region as function of cluster size can account for the experimentally observed self-sensitization process.

[1] G. Calzaferri, Proceedings IPS-9, Beijing 1992, in press

[2] M. Brändle and G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta.*, in press



METALLOCENES CRISTAUX LIQUIDES

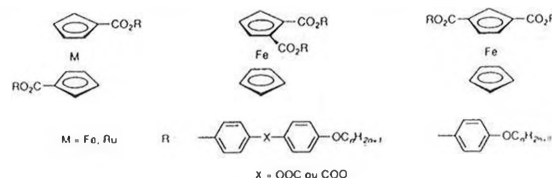
R. Deschenaux, I. Kosztics, J.-L. Marendaz, et J. Santiago.

Université de Neuchâtel, Institut de Chimie, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel.

Parmi les métallomésogènes connus à ce jour, les métallocènes n'ont été que très peu étudiés [1].

Nous avons synthétisé: 1) des ferrocènes substitués dans les positions 1,1' [2], 1,2 [3] et 1,3 [4]; 2) des ruthénocènes fonctionnalisés dans les positions 1,1' [5]; et 3) des ferrocènes substitués de manière non-symétrique [6].

Nos travaux ont montré: 1) l'influence de l'isométrie structurale et de la symétrie sur la nature et la stabilité des mésophases, et 2) l'influence de la structure tridimensionnelle du métallocène sur les propriétés mésomorphes.



[1] Revues générales: A.-M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 375; P. Espinet, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, J.L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 117, 215; D.W. Bruce in "Inorganic Materials", D.W. Bruce and D.O'Hare (eds), Wiley, Chichester, 1992.

[2] R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 865.

[3] R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, résultats non publiés.

[4] R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 909; R. Deschenaux, I. Kosztics, J.-L. Marendaz, H. Stoeckli-Evans, *Chimia* 1993, 47, 000.

[5] R. Deschenaux, J. Santiago, *J. Mater. Chem.* 1993, 3, 219.

[6] R. Deschenaux, M. Rama, J. Santiago, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3293.

Anorganische/Koordinations Chemie

75

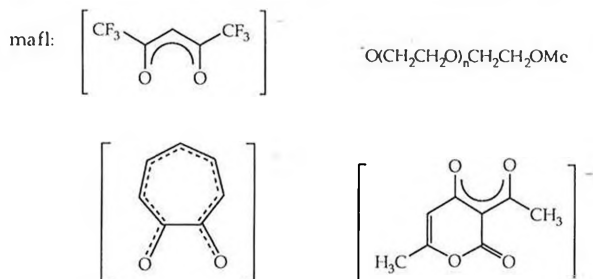
Novel Barium Complexes Containing O-Functionalized Ligands

W. Bidell, E. Frisch, M. Niedermann, G. Brand, A. Koller, H.-U. Hund, I. Eremenko, H. Berke

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich, CH-8057 Zürich

Recent efforts in our research group concerned the synthesis and characterization of molecular compounds which might be suitable precursors to high- T_c superconductors in various vapour and solution deposition processes [1-4]. However, barium precursors display up to now unsatisfactory volatilization properties.

In order to improve the volatility of barium compounds we developed the synthetic access to new barium complexes of the general type $Ba(mafl)_2$ or $Ba(mafl)_2(\text{crown ether})$ (mafl: monoanionic O-functionalized ligand).



Alternatively related ligands containing N-O bonds were employed. A few of these compounds showed satisfactory volatility and appropriate thermal stability in the vaporization process.

[1] W. Bidell, V. Shklover, H. Berke, *Main Group Metal Chem.* **1991**, 137

[2] W. Bidell, V. Shklover, H. Berke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5561

[3] W. Bidell, J. Döring, H. W. Bosch, H.-U. Hund, E. Plappert, H. Berke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 502

[4] W. Bidell, H. W. Bosch, D. Veghini, H.-U. Hund, J. Döring, H. Berke, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 596

Anorganische Chemie

76

Heterogene katalytische Einflüsse von Lanthanoxiden auf Precursoren der MOCVD-Technik

F.-R. Lang und K.-H. Dahmen

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Ablagerungen an den Reaktorwänden können beim (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) MOCVD-Verfahren gravierende Probleme verursachen. Der Precursor könnte sich leichter zersetzen und die Filmabscheidungsrate könnte dadurch stark beeinflusst werden. Die Wachstumsabhängigkeit von CeO_2 wurde in Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur untersucht und ein solches Verhalten konnte festgestellt werden [1].

Der Einfluss der CeO_2 -Filme auf die thermische Stabilität der verdampften Precursoren wurde mit einem Massenspektrometer untersucht [2]. Ein dünner CeO_2 -Film wurde im MOCVD-Verfahren mit $Ce(dpm)_4/Ar$ auf den Quarzwänden eines horizontalen "Hot-Wall" Reaktors hergestellt. Die typische Filmdicke wurde mit einem Profilometer in einem Bereich zwischen 1000 und 3000 Å bestimmt.

Die thermische Abscheidung der Liganden Hacac und Hdpm wurde bei verschiedenen Temperaturen und He/O_2 -Gasflüssen durch den Vergleich von beschichteten und unbeschichteten Reaktorwänden untersucht. Katalytische Einflüsse von CeO_2 -beschichteten Reaktorwänden setzten die Zersetzungstemperatur über 150°C herab. Ähnliche Experimente wurden mit den Precursoren $Ce(acac)_4$ und $Ce(dpm)_4$ durchgeführt und diskutiert.

[1] M. Becht, T. Gerfin und K.-H. Dahmen, *Jour. Chem. Mater.* **1993**, 5, 137

[2] F.-R. Lang, Diplomarbeit 1993

Anorganisch/Koordinationschemie

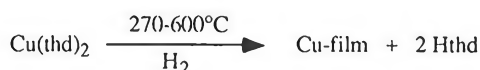
77

Growth Kinetics of Copper Thin Films in Different CVD Systems

Michael Becht, Tobias Gerfin, Klaus-Hermann Dahmen

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich

Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionato)-copper [$Cu(thd)_2$] was used as a volatile precursor for the growth of copper films by CVD (Chemical-Vapor-Deposition).



Evaporation experiments were carried out to compare the volatility to other β -diketonato-complexes of copper. The sublimation enthalpies will be discussed shortly.

Two different types of CVD systems were used, a horizontal, hot-wall quartz reactor and a vertical stagnation flow, cold-wall apparatus of stainless steel, respectively. Copper films on quartz substrates were prepared in both systems. The film thicknesses and compositions were investigated by profilometry, ellipsometry, XRD, and WDX depending on the substrate temperature, the reaction gas flow, the reaction gas, the evaporation temperature, and the total pressure. The growth kinetics were analyzed using surface effects, e.g. the Langmuir isotherm, and typical CVD processes, e.g. growth rate controlled by the mass-flow of the precursor.

A comparison between the two systems will be done including growth kinetics, contaminations, and limitations.

Anorganische/Koordinations Chemie

78

Synthese flüchtiger Titan - Pyrazolylboratkomplexe und Untersuchungen zu deren Verwendung als MOCVD - Precursor

E. C. Plappert, K. H. Dahmen

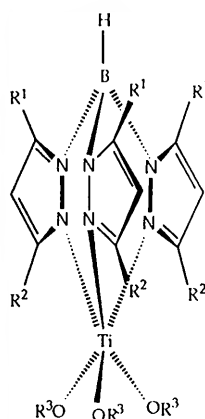
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, 8092 Zürich

Organometallverbindungen haben sich als Quelle zur Abscheidung von reinen Metall- bzw. Metalloxidfilme durch MOCVD bewährt.

In den letzten Jahren wurden für die Herstellung von TiO_2 -Schichten hauptsächlich Titanalkoholate verwendet.

Titanamide sind vorzugsweise zur Herstellung von TiN- oder Ti-Filmen eingesetzt worden.

Es gelang nun flüchtige Pyrazolylborat-Titan-Komplexe zu synthetisieren.



Diese Komplexe wurden durch IR, NMR, EA und MS charakterisiert und besitzen für MOCVD-Experimente ausreichende Flüchtigkeit. Durch massenspektroskopische Untersuchungen ist es möglich eine Vorstellung von dem Fragmentierungsverhalten der ionisierten Titankomplexe zu gewinnen. Anhand von TG/DTA und Pyrolyseversuchen wurden sie noch weiter auf ihre Tauglichkeit als MOCVD - Precursor untersucht.

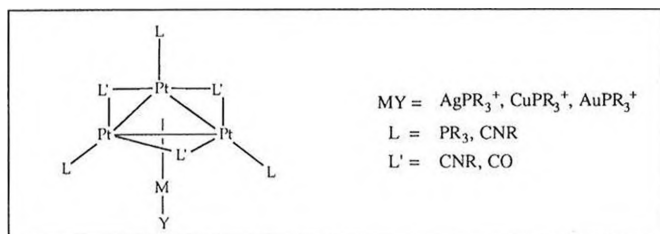
Anorganische und Koordinationschemie

Bildung von Heterometallischen Platin-Clustern

D. Imhof und K.H. Dahmen

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Z, Zürich

Heterometallische Clustersysteme mit trinuklearen Platineinheiten $[\text{Pt}_3(\text{M}-\text{L}')_3\text{L}_3]$ sind vor allem von Interesse, weil sie als Modelle für Oberflächen betrachtet werden können und so für die heterogene Katalyse geeignet sind [1]. So zeigen solche Clustersysteme an Modellreaktionen katalytische Aktivität analog kommerziellen Katalysatoren [2].



Durch Variation der Liganden an den trinuklearen Platineinheiten kann die katalytische Aktivität dieser Precursor noch gesteigert werden [2].

- [1] E.L. Muetterties, T. Spencer, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 959, 1975
 [2] a) A. Moor, Dissertation ETH, Nr. 7176, 1982; b) K.H. Dahmen, Dissertation ETH, Nr. 8172, 1986; c) A. Stockhammer, Dissertation ETH, Nr. 9850, 1993. d) D.M.P. Mingos, R.W.M. Wardle, *Trans. Met. Chem.*, **10**, 441, 1985

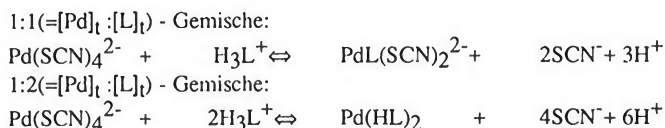
Anorganische/Koordinations Chemie

Die Stabilität der Pd(II)-Komplexe mit L-Cystein (HSCH₂(NH₂)COOH)

von B. Stypinski und G. Anderegg

Laboratorium für Anorganische Chemie ETH-Z, CH-8092 Zürich.

Die Pd(II)-Komplexe mit L-Cystein wurden in 25° C und bei 1M Ionenstärke untersucht. Die Stabilität der Pd(II)-Komplexe mit L-Cystein H₂L kann nicht mit alkalimetrischer Titration des Gemisches aus protoniertem Ligand und Metallion direkt bestimmt werden, weil Pd(HL)₂ unterhalb pH 2.5 bereits vollständig gebildet ist. In Anwesenheit von Hilfsliganden wie z.B. Rhodanidionen ($\log \beta_4 [\text{Pd}(\text{SCN})_4] = 27.6$) ist es aber möglich, folgende Austauschreaktionen mit L-Cystein zu untersuchen:



Folgende Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt:

1. pK-Werte von L-Cystein in 1M NaSCN.

pK von H₃L⁺ = 2.44, pK von H₂L = 8.20, pK von HL⁻ = 10.15

2. Titration von Gemisch $[\text{Pd}]_t : [\text{L}]_t = 1:2$ in 1M NaSCN. Am Anfang der Titration liegt die Hälfte des Palladium (II) als Pd(HL)₂ vor.

log β-Werte: Pd(HL)₂ = 45.05, Pd(HL)L = 48.91, PdL₂ = 51.43

3. Titration von Gemisch $[\text{Pd}]_t : [\text{L}]_t = 1:2$ in 1M NaSCN.

Am Anfang der Titration liegt 45% des Palladium (II) als Pd(HL)(SCN)₂⁻, 10% als PdL(SCN)₂²⁻ vor.

log β-Werte: Pd(HL)(SCN)₂ = 36.54, PdL(SCN)₂ = 43.51

4. UV-Spektren bei pH=0 (1M HClO₄)

log β-Werte: Pd(HL)(SCN)₂ = 37.24, Pd(HL)₂ = 47.34

Diese Daten zeigen im Vergleich mit den Werten von Glycin (pK von H₂L⁺ 2.43, HL 9.83 und log β (PdL₂) = 27.5), dass die S-Koordination mit einer deutlichen Erhöhung der Stabilität der Komplexe verknüpft ist.

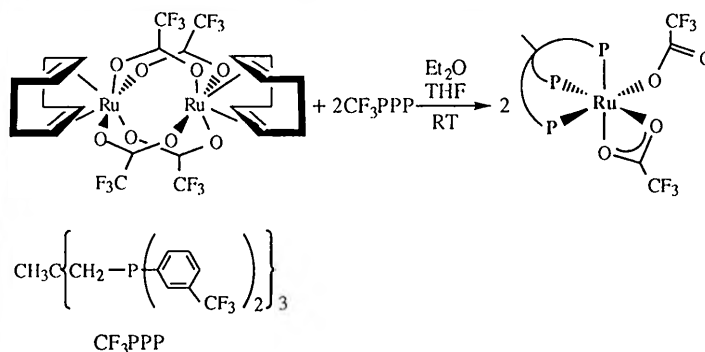
Anorganic Chemistry

The Ruthenium Coordination Chemistry of a Tripodal Phosphine Ligand with CF₃-substituents

M. Sülü and L.M. Venanzi

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Z, Zürich

The ruthenium coordination chemistry of the tripodal phosphine ligand CF₃PPP, prepared in previous study, will be described. The neutral complex $[\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{CF}_3\text{PPP})]$ and cationic complex $[\text{Ru}(\text{S})_3(\text{CF}_3\text{PPP})](\text{OTf})_2$ have been synthesised and characterized by IR, NMR, elemental analysis. The reactivity of the above complexes and the preparation of some cationic complexes, e.g., $[\text{RuX}(2-n)(\text{S})_n(\text{CF}_3\text{PPP})]^{n+}$ (X = OCOCF₃, Cl, H; S = solvent; n = 1, 2), will be described.



The catalytic activity of these complexes in homogeneously catalytical processes will be presented.

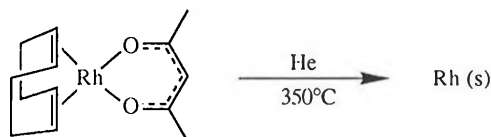
Anorganische Chemie

Investigation of Rhodium Films Grown by MOCVD

T. Gerfin, L. Plappert, K.-H. Dahmen

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, 8092 Zürich

Rh(acac)(cod) was synthesized and investigated by mass spectrometry and thermal analysis. The sufficient vapor pressure of this compound allows MOCVD experiments in a horizontal hot-wall reactor. The growth rate determined by profilometry was studied as a function of evaporation temperature, substrate temperature, reaction gas type and reaction gas flow.



It was possible to grow films efficiently without a reaction gas like hydrogen. Four-probe resistivity measurements proved metallic behavior. The dependence of the growth rate on the mass flow of the compound was very surprising and unusual. At low mass flow ($\Phi \leq 1 \mu\text{mole/min}$) a typical linear increase of the growth rate can be determined. However, a sharp decrease was found exactly at $1 \mu\text{mole/min}$ followed by a constant growth rate of about $0.05 \mu\text{m/h}$ at higher mass flows. This observation will be discussed on the basis of resistivity, X-ray diffraction and STM data.

It can be concluded that it is possible to grow metallic rhodium films at rather low temperatures by MOCVD with growth rates of $0.3 \mu\text{m/h}$.

83

Anorganische und Koordinationschemie

Conceptually new Ferrocenyldiphosphines tailored for Enantioselective Catalysis

H.C.L. Abbenhuis, and A. Togni

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Z, Zürich

Reactions where chiral information is conveyed by catalytic amounts of a transition-metal complex represent a topic of current interest. As a part from our studies in this field, we report the synthesis of novel ferrocenyldiphosphine ligands (See Figure 1). Several of these contain ancillary hydroxyl functionalities positioned in a chirotopic side-chain. Such built-in functions may interact with a coordinated substrate in a catalytically active complex, thus giving an enhanced enantiofacial discrimination.

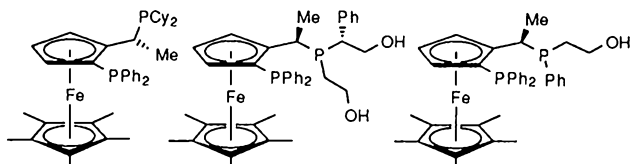


Figure 1: Representative examples of the new Ferrocenyldiphosphines.

The incorporation of a bulky pentamethyl cyclopentadienyl fragment will confer more rigidity to the six-membered chelate ring of complexes containing these ligands. This, in turn, will allow for better control of the overall coordination geometry around the metal.

85

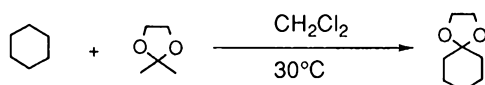
Inorganic and Coordination Chemistry

Ruthenium Catalyzed Trans-acetalization. A Comparative Study of Catalytic Activities of the Solvento Complexes $[Ru(S)_3(L_3)]Y_2$ and $[Ru(Y)(S)_2(L_3)]Y$

Jiang Qiongzhang and L. M. Venanzi

Laboratorium für Anorganische Chemie, EZH-Zürich

In recent years several cationic solvento complexes of Rh(III), Pt(II) and Pd(II) with di- and tridentate phosphine ligands have been used as effective acetalization catalysts.¹⁻² Thus, it is of interest to compare catalytic activities of some related solvento complexes, i.e., $[Ru(MeCN)_3(ETP)]Y_2$ ($Y = CF_3SO_3, BF_4, PF_6, p-MeC_6H_4SO_3$), $[Ru(S)_3(ETP)](CF_3SO_3)_2$ ($S = MeCN, PhCN, Py, H_2O$), $[Ru(MeCN)_3(L_3)](CF_3SO_3)_2$ ($L_3 = TRIPHOS, TTP, ETPF, ETP, ETPMe, ETPOMe$) and $[Ru(CF_3SO_3)(MeCN)_2(L_3)](CF_3SO_3)_2$ ($L_3 = ETPF, ETP, ETPMe, ETPOMe$) [$TRIPHOS = MeC(CH_2PPh_2)_3$; $TTP = PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$; $PhP(CH_2CH_2P(p-XC_6H_4)_2)_2$, $X = H, ETP$; $X = F, ETPF$; $X = Me, ETPMe$; $X = OMe, ETPOMe$]. For this purpose, the trans-acetalization of cyclohexanone with 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane was chosen as the test reaction:



It was found that: 1) the complexes where Y is a triflate are more active than those with other anions; 2) the complex where S is H_2O , which is more labile, is more active than the others; 3) the di-solvento complex, $[Ru(CF_3SO_3)(MeCN)_2(L_3)](CF_3SO_3)_2$, is more active than the corresponding tri-solvento complex, $[Ru(MeCN)_3(L_3)](CF_3SO_3)_2$; 4) the dependence of the activity on the phosphine ligand was $ETPF > ETP > ETPMe > ETPOMe$, i.e., it reflected the difference in electron density at the metal center; 5) the TRIPHOS complex is much more efficient than the corresponding TTP and ETP complexes, indicating that structural differences in tridentate phosphine ligands have large effect on the catalytic reactivities.

[1] J. Ott, *et al.*, *New. J. Chem.*, 1990, 14, 495.[2] F. Gorla, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta*, 1990, 73, 690.

Anorganische und Koordinationschemie

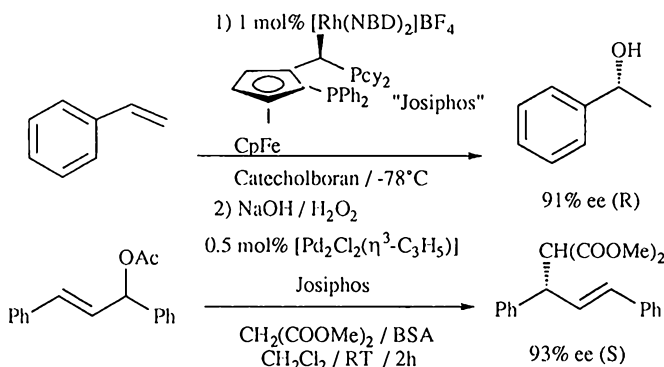
84

Hohe Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Katalyse mit neuen chiralen Ferrocenyldiphosphinen

C. Breutel, A. Schnyder und A. Togni

Laboratorium für anorganische Chemie, ETH-Z, Zürich

Der Einsatz des (R)-1-[(S)-2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-ethylidicyclohexylphosphin (Josiphos) in verschiedenen asymmetrischen Katalysen wird gegenwärtig intensiv untersucht [1]. Josiphos ist der erste Vertreter einer Serie von sehr leicht zugänglichen chiralen Liganden, bei welchen die zwei Phosphinogruppen unabhängig voneinander eingeführt werden können. Bei der Hydroborierung des Styrols mit Catecholboran und Josiphos/Rhodium als Katalysator erhielt man eine Enantioselektivität von 91% ee. Dabei wurden auch gute Regioselektivitäten (>99%) erreicht. Die Enantioselektivität wie auch die Regioselektivität hängen von den Reaktionsbedingungen und dem Katalysatorvorläufer ab. Bei der asymmetrischen allylischen Alkylierung des Diphenylallylacetat mit Dimethylmalonat und Josiphos/Palladium als Katalysator konnten 93% ee erreicht werden. Dabei wurde das Produkt in 99% Ausbeute isoliert.

[1] C. Breutel, H. Landert, A. Schnyder, F. Spindler*, A. Tijani, A. Togni*, *J. Am. Chem. Soc.*, in press

86

Koordinationschemie

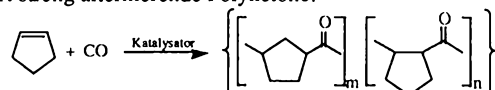
Copolymerisation von Cyclopenten und Kohlenmonoxid mit Palladium-Katalysatoren

E. Amezor und G. Consiglio

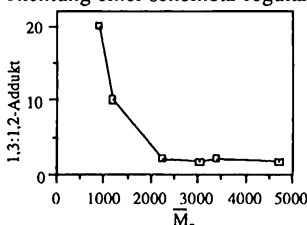
Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich, 8092 Zürich

Die Copolymeren von Olefinen und Kohlenmonoxid stellen eine neue interessante Klasse von Kunststoffen dar, da sie durch ihre vielen Carbonylgruppen leichter biologisch abbaubar sind als herkömmliche Kunststoffe und die Möglichkeit zur chemischen Modifizierung bieten [1].

Die Copolymerisation erfolgt in homogener Phase mit Katalysatoren des Typs L_2PdL' (L_2 : Chelatligand, L' : schwach koordinierender anionischer Ligand) und liefert streng alternierende Polyketone:



Im Unterschied zu terminalen Olefinen wie Propylen oder Styrol beobachtet man bei Cyclopenten neben der 1,2-Addition auch eine 1,3-Addition der Carbonylgruppen am 5-Ring. Die erhaltenen Polymeren sind momentan noch recht kurz (Molekulargewichte bis ca. 5'000) und weisen überwiegend eine 1,3-Addition auf. Als Endgruppen treten gesättigte und ungesättigte 5-Ringe auf. Aufgrund der *cis*-Stereochemie der Addition am Ring weisen die zwei Chiralitätszentren am Ring immer umgekehrte absolute Konfiguration auf. Benachbarte Ringe hingegen können verschiedene Anordnungen einnehmen, so dass diastaktische, disyndiotaktische oder ataktische Polymeren entstehen können. Die Stereochemie kann durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen in Richtung einer scheinbar regulären Form gezwungen werden.



Durch Wahl eines geeigneten Liganden konnte überwiegend die 1,3-Addition erzielt werden. Es wurde festgestellt (Figur), dass die Polymeren, die mehr 1,3-Addition aufweisen, tiefere Molekulargewichte haben als diejenigen mit mehr 1,2-Addition.

[1] Drent, E., van Broekhoven, J.A.M., Doyle, M.J., *J. Organomet. Chem.* 1991, 417, 235 - 251

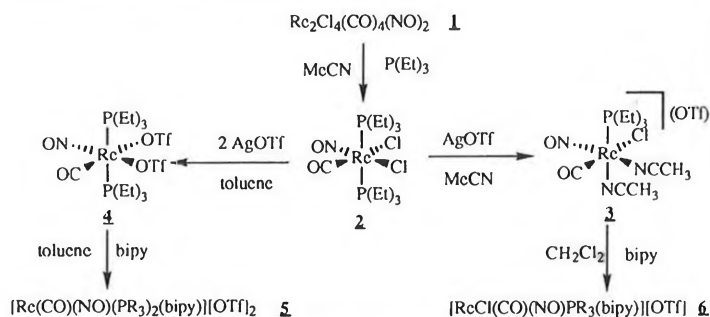
Anorganische und Koordinationschemie

87

Synthesis and Reactivity of Nitrosyl-triflate-rhenium Complexes. A Way to the Preparation of Lewis acidic Rhenium Complexes

D. Veghini, H. Berke, Institut of Inorganic Chemistry, University of Zürich

An high effective positive charge on the metal and the presence of labile positions in the coordination sphere around the metal center are important conditions for a Lewis-acid activity and for the promotion of reactivity toward carbonyl-containing organic substrates (for instance) [1]. Preparative studies on the synthesis of new cationic rhenium-containing Lewis-acids are presented. Chloride abstraction from a nitrosyldichloro-rhenium-complex **2** [2] with silver triflate in toluene gave the expected bistriflate adduct **4** and in acetonitrile the acetonitrile-chloride adduct **3** in high yield. The identity of complexes **2**, **3**, **4** was determined by X-ray-analysis. Starting from complexes **3** and **4** the possibility of exchange of the labile ligands triflate or acetonitrile was probed by the reaction with bipyridine.

[1] Y. Ma, J. W. Faller, JACS **113** (5), 1991, 1580[2] H.-U. Hund, U. Ruppli, H. Berke, Helv. Chim. Acta **76** (2), 1993, 963

INORGANIC CHEMISTRY

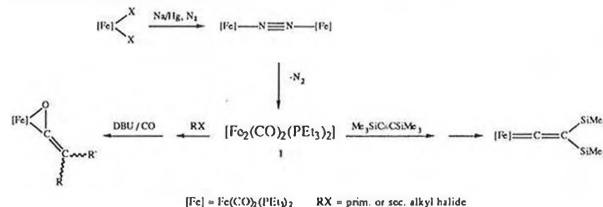
88

Chemical Versatility of the Carbenoid Fe(CO)₂(PEt₃)₂-Fragment

H. Kandler, Ch. Gauss, D. Veghini, H. Berke, University of Zurich, CH-8051 Zurich

Earlier investigations of the Fe(CO)₂(PEt₃)₂-fragment **1** produced by photolysis from Fe(CO)₅(PEt₃)₂ in the presence of nitrogen have shown that, via the intermediacy of the [Fe(CO)₂(PEt₃)₂]₂-N₂-complex, various ligands like EtCN, Ph₂C=C=O, HC≡CPh, PhC≡CPh and RI (where R=alkyl), can be coordinated to the iron center leading to oxidative addition products as well as to complexes with η²-side-on ligands [1, 2].

In order to increase reaction yields a new synthetic access to the dinitrogen compound has been developed. It turned out that reduction of Fe(CO)₂(PEt₃)₂X₂ (X=Br, I) with sodium amalgam is a very suitable way to generate **1** quantitatively.



Addition of primary and secondary alkyl halides leads to the formation of compounds of the type Fe(CO)₂(PEt₃)₂RX that can in some cases be transformed to η²-C,O-ketene complexes by subsequent treatment with DBU under an atmosphere of CO. In case of stable ketenes such complexes can also be synthesized directly by their addition to **1**.

Reactions with alkyne derivatives lead to the formation of either oxidative addition products and/or η²-coordinated acetylene complexes depending on the nature of the substituents. In case of Me₃SiC≡CSiMe₃ the resulting acetylene complex undergoes 1,2-silyl shift upon heating or chromatography on silica to give the corresponding 2,2-disilylvinylidene complex.

Propargylic compounds of the general formula HC≡CC(R₂)OH (R=alkyl) react under oxidative addition with **1** to form the hydrido-acetylide species that can in some cases be transformed to the allenylidene compounds Fe(CO)₂(PEt₃)₂(C=C=CR₂) by treatment with n-BuLi and CH₃COCl.

1 Birk, R.; Berke, H.; Huttner, G.; Zsolnai, L. Chem. Ber. **121**, 471 and 1557 (1988)2 Birk, R.; Berke, H.; Huttner, G.; Dahlenburg, L.; Zsolnai, L.; Behrens, U.; Sielisch, Th. J. Organomet. Chem., **372**, 397 (1989)

INORGANIC CHEMISTRY

89

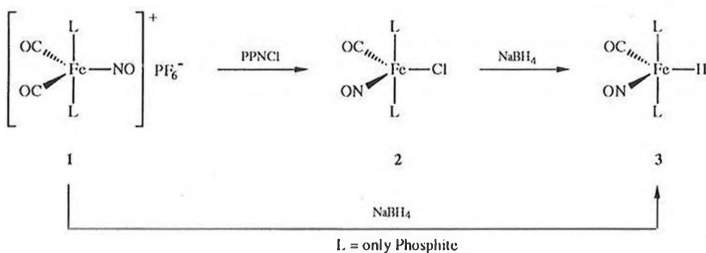
Chemistry of Nitrosyl Substituted Iron Hydrides

M. Jänicke and H. Berke

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8057 Zürich

Pursuing the general goal of probing the influence of a nitrosyl ligand on the reactivity of hydride complexes we have developed an efficient synthetic route to compounds of the type Fe(CO)(NO)L₂H.

Carbonylhydridonitrosylbis(phosphorus donor)iron derivatives **3** bearing the phosphorus donors L = PEt₃, PMe₃, P(OiPr)₃, P(OEt)₃ and P(OMe)₃ have been obtained by the reaction of [Fe(CO)₂(NO)L₂]PF₆ (**1**) with [bis(triphenylphosphorylidene)ammonium]chloride (PPNCl) and subsequent treatment with sodium borohydride. In the case of L = phosphite the synthesis was reduced to a direct transformation of the cations **1** with the hydride reagent.

L = PMe₃, PPh₃, P(OiPr)₃, P(OEt)₃, P(OMe)₃

The enhanced reactivity of the Fe-H bond in nitrosyl substituted complexes was tested by insertion reactions of Fe(CO)(NO)(PEt₃)₂H and comparatively of those of Fe(CO)₂(PEt₃)₂H(I) with various small molecules.

Inorganic Chemistry

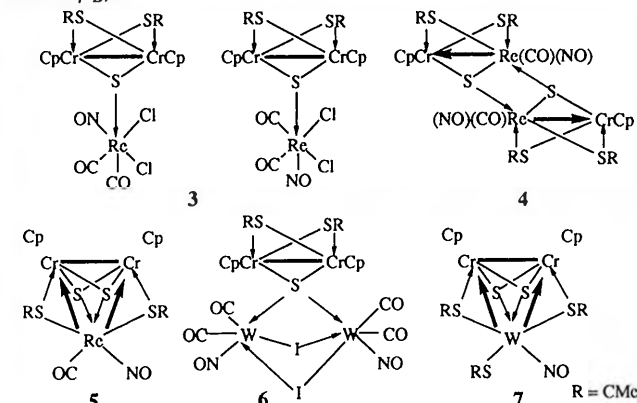
90

Formation of Antiferromagnetic Heteronuclear Thiolate and Sulfide Bridged Clusters Containing Cr and Re or W Atoms

I. L. Eremenko, H. Berke and V.M. Novotortsev

Inst. of Inorg. Chem., Univ. of Zürich, Winterthurerstr. 190, 8057 Zürich

The formation of the heteronuclear antiferromagnetic clusters containing CpCr and Re(CO)(NO) or W(SCMe₃)₂(NO) fragments was studied. The antiferromagnetic complex Cp₂Cr₂(μ-S-CMe₃)₂(μ-S) (**1**) was used as a donor ligand to split the diamagnetic compound Re₂Cl₄(CO)₄(NO)₂ or substitute a CO group in W(CO)₄(NO) (**2**). The antiferromagnetic adducts Cp₂Cr₂(SCMe₃)₂(μ₃-S)ReCl₂(CO)₂(NO) (**3**, -2J = 328 cm⁻¹ for the isomers with cis or trans SRe(NO) units) can be transformed into the paramagnetic remetalation product [CpCr(μ-S-CMe₃)₂(μ₃-S)Re(CO)(NO)]₂ (**4**, μ_{eff}/Cr at 4.04 μ_B).



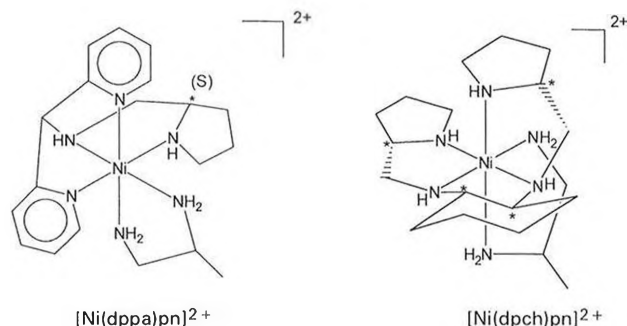
In the presence of excess of **1**, **4** reacts to the triangular compound Cp₂Cr₂(μ₃-S)₂(μ-S-CMe₃)₂Re(CO)(NO) (**5**, -2J = 231 cm⁻¹). The antiferromagnetic clusters Cp₂Cr₂(μ-S-CMe₃)₂(μ₃-S)W₂(μ₃-I)₂(CO)₄(NO)₂ (**6**, -2J = 338 cm⁻¹) and Cp₂Cr₂(μ₃-S)₂(μ-S-CMe₃)₂W(SCMe₃)₂(NO) (**7**, -2J = 243 cm⁻¹) are obtained from the reaction of **1** with **2**. It is proposed, that in both cases the key intermediate for the formation of **5** or **7** is the binuclear remetalation unit CpCr(μ-S-CMe₃)₂(μ-S)M(CO)₂(NO) (M = Re or W). The clusters **3**, **4**, **5**, **6** and **7** were characterized by X-ray diffraction studies. It was found, that the energy of the spin-spin exchange (-2J), calculated from the Heisenberg-Dirac-Van Vleck model, correlates with the geometrical parameters of the magnetic Cp₂Cr₂ units.

RACEMATE SEPARATION VIA STEREOSELECTIVE LIGAND EXCHANGE

Peter Comba, Claudia Konrad and Wolfgang Goll

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg, Germany

Racemic bidentate ligands can be separated via stereoselective ligand exchange reactions. We investigated the separation of the chiral bidentate ligand propane-1,2-diamine (pn) with the chiral nickel(II) complexes of di-2-pyridylmethyl-2(S)-pyrrolidinylmethylamine (dppa) and N,N'-bis-(S)-pyrrolidinylmethyl-1(S),2(S)-diaminocyclohexane (dpch). The isomer distribution was predicted with molecular mechanics calculations. Racemic pn was resolved experimentally on a Sephadex C-25 cation-exchange resin modified with the chiral nickel(II) complexes.



Literature: Paul V. Bernhardt, Peter Comba, Thomas Gyr, and Katalin Varnagy
Inorganic Chemistry, 1992, 31.

Reactivity and Properties of Polystannide - Anions

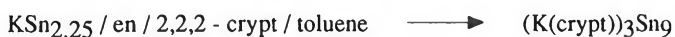
T. Fässler, M. Hunziker and H. J. Muhr

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, 8092 Zürich

Although soluble Zintl ions (E_m)ⁿ⁻ (E = main group element) have been isolated by extraction of Zintl phases with NH₃(liq.) [1] or polyamines since decades, only little is known about their reactivity and properties.

Using mass spectroscopy we found a variety of polystannide anions (e. g. Sn_mⁿ⁻; m = 2, 3, 4, 5, 6) from the product of an ethylenediamin extraction of the nominal melt KSn_{2.25}.

We report also the synthesis of a new modification of the potassium salt of the nonastannide(-3) ion, (K(crypt))₃Sn₉(en)_x(toluene)_y, 1 [2] (crypt = 2,2,2-cryptofix [3], en = ethylenediamin) in good yields. 1 crystallises in the monoclinic space group P2₁/c in form of black single crystals. The crystal structure of 1 shows two different nonastannide ions in the unit cell, each with the formal charge -3.



Spectroscopic and physical properties of 1, as well as its reactivity towards Lewis acceptors are discussed.

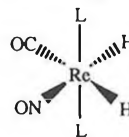
- [1] E. Zintl, H. Kaiser, Z. anorg. und allg. Chem. **211** (1933) 113.
- [2] S. Critchlow, J. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **105**(17) (1983) 5716
- [3] 2,2,2-cryptofix = 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1.10-diazobicyclo-[8.8.8]hexacosane

Non-rigidity of ReH₂(CO)(NO)(phosphordonor)₂ Complexes

V.I Bakhmutov, T. Bürgi and H. Berke

Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich-Irchel,
Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

By detailed NMR studies the pseudo-octahedral d⁶ dihydride compounds 1)



L = Cy, Me, iPr, OiPr

have been found to undergo intramolecular rearrangement, manifested by H/H ligand exchange in the temperature range of 40-90°C. The measurements support a mechanism based on the formation of d⁸ dihydrogen intermediates Re(H)₂(CO)(NO)(PR₃)₂ and the rapid rotation of the dihydrogen ligand. Other models of an intramolecular octahedral rearrangement process, like the tetrahedral jump or the trigonal twist pathways, are not plausible.

Concomitant EHT calculations also favor a fluxional process with formation of a dihydrogen complex. While the phosphorus donor influence on the rates of rearrangement is obviously small, the EHT calculations suggest that the presence of NO groups is essential to the observation of low energetic barriers.

- 1) H.U. Hund, U. Ruppli and H. Berke; Helv. Chim. Acta, **76**, (1993) 963

Two- and Three-Dimensional Metal-Complex Networks. A Synthetic Strategy for Molecular-Based Magnets

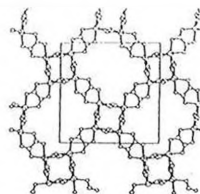
S. Decurtins, H.W. Schmalke, P. Schneuwly, and H.R. Oswald

Institut für Anorganische Chemie, Universität Zürich, CH-8057 Zürich

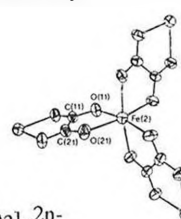
The design and the evaluation of coordination compounds which are able to build extended chain-, layer- or three-dimensional structures has several fascinating aspects.

The synthetic route for "molecular engineering" of new compounds is a key factor. A photochemical mechanism combined with a redox reaction and changes in the ligation sphere was the basis for building up a polymeric three-dimensional anionic network [1]. With oxalate or dihydroxybenzoquinonate ions as bridging ligands, homo and mixed transition metal assemblies in two and three dimensions are synthesized and characterised.

It will also be of interest to examine the factors which will lead chemically equivalent systems to different structure dimensionality.



Three-dimensional network of [Fe^{II}₂(ox)₃]_n²ⁿ⁻



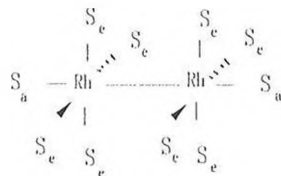
Finally, there is the goal to develop molecular based ferromagnets on the basis of three-dimensional structures [2]. Ferromagnets with one-dimensional chains in which the magnetic vectors are assembled by ferromagnetic intrachain interactions are controlled by the interchain contacts which are in general very weak. So the critical temperature T_c is limited to lower temperatures. This essential problem associated with one-dimensional systems can be solved by passing to a higher dimensionality.

- [1] S. Decurtins, H.W. Schmalke, P. Schneuwly, H.R. Oswald, Inorg. Chem. **1993**, 32, 1888.
- [2] H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 6974.

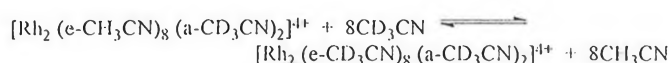
High-pressure proton NMR study of acetonitrile exchange kinetics on $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]^{4+}$ and O^{17} NMR investigation of aqueous solutions of $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$.¹⁾

L. Dadci, P. A. Pittet, P. Zbinden, A. Abou-Hamdan, and A. E. Merbach.
Institut de chimie minérale et Analytique, Place du château 3, CH-1005
Lausanne, Switzerland.

The ^1H NMR spectrum of $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}](\text{BF}_4)_2$ supports the presence in solution of equatorial, (S_e), and axial, (S_a), coordinated ligands in a 4/1 ratio, which can be represented as:



The lability of (S_a) is high. In contrast the (S_e) exchange rate is slow and has been followed by ^1H NMR isotopic labelling:



The mechanism suggested the concerted migration of the S_a molecule to the equatorial plane and release of an S_e molecule via a contracted transition state. The ^{17}O NMR spectrum of the dinuclear $\text{Rh}(\text{II})$ aqua-ion is consistent with the entity $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. It is believed that the water exchange mechanisms for the dinuclear $\text{Rh}(\text{II})$ aqua-ion are similar to those suggested for the acetonitrile analogue.

1) P. A. Pittet, L. Dadci, P. Zbinden, A. Abou-Hamdan and A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta*, 206 (1993) 135-140.

2) K. R. Dunbar and L. E. Pence, *Inorg. Synth.*, 29 (1991) 182.

Influence of Cl on Rh/SiO₂ in the CO hydrogenation

A. Gloor, A. Gotti and R. Prins

Laboratorium für Technische Chemie, ETH, 8092 Zürich

Chlorine has both been described as a poison and as a promoter in the hydrogenation of CO on supported Rh and Ru catalysts. Since chloride ions can extract ions like Fe^{3+} and Al^{3+} which are present as impurities in the support, and since these ions may promote or poison the catalyst activity, we deemed it of interest to study the effect of chlorine on the catalytic activity of Rh supported on chemically pure SiO_2 in the hydrogenation of CO.

Catalysts prepared with ultrapure SiO_2 and RhCl_3 had a much higher activity and a different selectivity than those prepared with $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. These properties could be changed from one to the other by pretreatment.

The removal of chlorine from Rh/SiO_2 ex- RhCl_3 was studied in more detail and it was found that the surface of the Rh particles is almost fully covered with Cl after reduction. Subsequent exposure to a H_2 - H_2O mixture at 550 °C for 8 hours removed the majority of the remaining Cl, and the catalysts showed a chlorine-free pattern. After a short H_2O - H_2 pretreatment they showed initially the ex-Cl pattern, but after some hours their CH_4 and C_2^+ activities rather abruptly decreased and the activity and selectivity pattern was that of the Cl-free catalyst.

These results show that chlorine has a profound influence on the CO hydrogenation properties of Rh, even on pure SiO_2 . A Cl-containing catalyst has a high CH_4 activity and a very low deactivation rate, suggesting that Cl induces a high hydrogenation rate. Chlorine probably inhibits oxygen chemisorption and thus oxo-formation. Oxygen atoms may stick longer to a Cl-free Rh surface, which may give more oxo-products and a lower hydrogenation power, which in turn leads to less CH_4 and more deactivation.

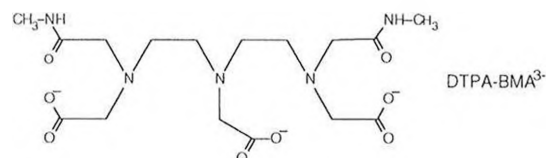
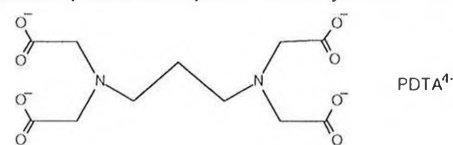
Magnetic Field Dependent EPR of Gd^{3+} in Solutions of $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Gd}(\text{PDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $[\text{Gd}(\text{DTPA-BMA})(\text{H}_2\text{O})]$ of Interest in MRI

D. Hugh Powell^{a)}, Ernő Brücher^{b)}, Gabriel González^{a),c)}, Oleg Ya. Grinberg^{d)}, Klaus Köhler^{e)}, Yakob S. Lebedev^{d)}, André E. Merbach^{a)}, Károly Micskei^{a),b)}, M. Francesca Ottaviani^{d)} and Alex von Zelewsky^{c)}.

^{a)} Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Lausanne, Place du Château 3, CH-1005 Lausanne, Switzerland

^{b)} Kossuth University, ^{c)} University of Barcelona, ^{d)} Russian Academy of Sciences, ^{e)} University of Fribourg, ^{f)} University of Florence.

Aqueous solution EPR spectra have been measured for a series of Gd^{3+} complexes at variable temperature and a range of magnetic fields; S-band (0.14 T), X-band (0.34 T), Q-band (1.2 T) and 2mm-band (5.0 T). The major contribution to the observed line widths is magnetic field dependent and is interpreted as being due to the modulation of the zero field splitting produced by distortion of the complexes from perfect symmetry. A least squares fit of the data yields the square of the zero field splitting tensor, Δ^2 , and a correlation time, τ_c , with activation energy, E_a . The physical significance of these parameters, the extent of validity of the theoretical approach and the implications for proton relaxivity are considered.



VAPOUR-PHASE NITRATION OF BENZENE ON MODIFIED MORDENITE.

INFLUENCE OF CATALYST PREPARATION

L.E. Berteau, H.W. Kouwenhoven and R. Prins

Laboratory for Technical Chemistry, Eidgenössische Technische Hochschule, 8092 Zürich, Switzerland

Nitrobenzene, an important intermediate for the production of aniline, is traditionally produced by liquid-phase nitration of benzene with a mixture of nitric acid and concentrated sulfuric acid. In this 150 years old process, concentrated sulfuric acid is used as catalyst, solvent and water binder. The use of sulfuric acid has some drawbacks, e.g. the costly recovery or environmentally critical disposal of the spent acid, and the disposal of nitrophenols-containing wastewater. The vapour-phase nitration of benzene with commercial nitric acid on solid catalysts is therefore an interesting alternative to the traditional liquid-phase process, especially if the catalyst can easily be regenerated.

We have investigated the use of modified mordenite catalysts for the vapour-phase nitration of benzene. The acidic and textural properties of commercial synthetic mordenite have been gradually modified by subjecting the parent zeolite to different combinations of acid and thermal treatments. The experiments were carried out in a continuous downflow microreactor at 443 K and 1 atm.

A synthetic Na-mordenite (PM1-Na) obtained from CU Chemie Uetikon was used as the starting material, and was subjected to different thermal/acid dealumination treatments in order to study the influence of non framework aluminum species on the catalysts performance. The samples were characterized by standard techniques (XRD, AAS, Ar adsorption and ^{29}Si and ^{27}Al solid state NMR).

The benzene selectivity was always higher than 99.9%, since only traces of dinitrobenzene were detected with HM24. The catalytic results show clearly that both the activity and stability of the modified mordenite catalysts are strongly influenced by the amount and state of Al. The results demonstrate that mordenite, under specific conditions, is an active and stable catalyst for the selective vapour-phase nitration of benzene.

Anorganische Chemie

103

Effekt von Diffusion und Vergiftung auf die Kinetik der Entschwefelung von Thiophen über Co-Mo auf Al₂O₃

L. Medici, C. Zwicky, und R. Prins

Laboratorium für Technische Chemie, ETH, 8092 Zürich

Die Kinetik eines standardisierten CoMo/ γ -Al₂O₃-Katalysators in der Entschwefelung von Thiophen wurde untersucht. Speziell die Einflüsse von Diffusion und Katalysatorvergiftung durch das entstehende H₂S wurden untersucht.

Der Katalysator wurde mit 10 % H₂S in H₂ bei einer Flussgeschwindigkeit von 10 ml/min. und einer Temperatur von 673 K eingeschwefelt. Danach wurde die Kinetik zwischen 573 und 723 K mit einem Thiophen- (38 -74 mbar), H₂S- (0-39 mbar), H₂-Gemisch und einem Gesamtdruck von 1013 mbar gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mit einer Langmuir-Hinshelwood-Formel für kompetitive Adsorption von Thiophen und H₂S analysiert.

$$r = k K_{\text{TP}} / (1 + K_{\text{TP}} + K_{\text{S}}),$$

worin K_{T} und K_{S} die Adsorptionskonstanten für Thiophen und H₂S, P_{T} und p_{S} die Partialdrücke von Thiophen und H₂S sind.

Die Aktivierungsenergie nahm mit zunehmender Temperatur ab, was bedeutet, dass die Diffusion bei höheren Temperaturen eine wichtige Rolle spielt. Die Gasflussgeschwindigkeit hatte nur bei höheren Temperaturen einen Einfluss, was zeigt, dass Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist bei 723 K. Porendiffusion hat aber einen Einfluss bei 673 K. Unter 673 K ist $K_{\text{S}} > K_{\text{T}}$, und es wird relativ viel Thiophen an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sein.

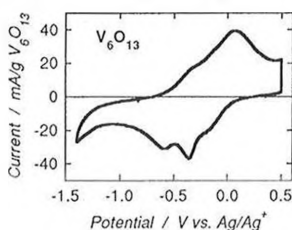
Anorganische/Koordinations Chemie

105

Electrochemical Insertion of Magnesium in V₆O₁₃Felix Joho^{a,b}, Petr Novák^b, Otto Haas^b, and Reinhard Nesper^a^aLaboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich^bPaul Scherrer Institut, Sektion Elektrochemie, CH-5232 Villigen PSI

Metallic magnesium could be an alternative to lithium in a future ion transfer battery. We investigated V₆O₁₃ as an electrode insertion material for such a battery.

V₆O₁₃ was synthesised as described in [1]. Mg²⁺ ions were inserted in the oxide chemically and electrochemically, and X-ray diffraction patterns of Mg²⁺-inserted V₆O₁₃ were analysed. We demonstrated reversible electrochemical cycling of V₆O₁₃ in Mg²⁺-containing electrolytes. Coulombic capacities of up to 380 Ah/kg are reached for the insertion process in acetonitrile solution containing 1M Mg(ClO₄)₂ and 1M H₂O. However, the coulombic capacity declines rapidly during cycling. The amount of electrochemically inserted Mg²⁺ depends, as observed in the V₂O₅ case [2], on the amount of H₂O in the electrolyte. From experiments in H₂O-containing Bu₄NClO₄ electrolytes, a partial insertion of H⁺ parallel to the insertion of Mg²⁺ in wet Mg(ClO₄)₂ solutions cannot be excluded.



Cyclic voltammogram (sweep rate 0.05 mV/s, 3rd cycle) of a V₆O₁₃ / carbon composite electrode in 1M Mg(ClO₄)₂ + 1M H₂O / acetonitrile electrolyte.

Acknowledgement: We would like to thank the "Bundesamt für Energiewirtschaft" for financial support.

[1] D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. DiSalvo, J.N. Carides, J.V. Waszczak, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 2053

[2] P. Novák and J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 140

Chimie minérale et de coordination

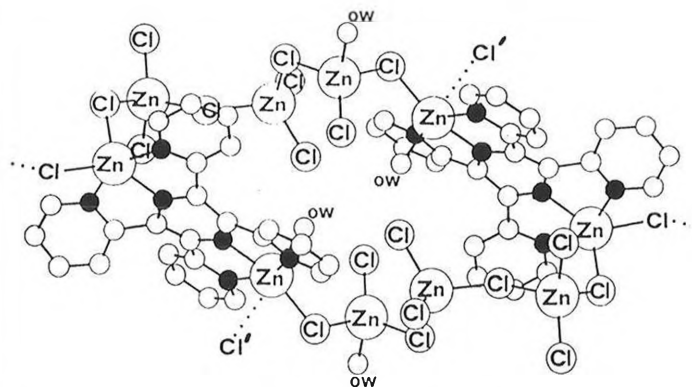
104

Zn^{II} complexes of Tetra-2,3,5,6-(2'-pyridyl)pyrazine (TPPZ) - The Formation of a New and Novel Inorganic/Organic Macrocycle

Marion Graf, Helen Stoeckli-Evans and Yi Wang

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel

The ligand tetra-2,3,5,6-(2'-pyridyl)pyrazine (TPPZ) has been shown to be extremely versatile in forming coordination complexes with 3d transition-metals [1]. With Zn^{II} we have obtained a mono-nuclear and a dinuclear complex with metal to ligand ratios of 1:1 and 2:1, respectively. Recently with a higher metal to ligand ratio, 5:1 for example, a new and novel macrocycle was obtained. Two highly twisted dinuclear-bis(tridentate) complexes are linked either end by no less than 3 Cl-Zn-Cl bridges to form a



centrosymmetric macrocycle. The macrocycle is neutral possessing 10 Zn-atoms and 20 Cl-atoms. There are 6 four-coordinate, 2 five-coordinate and 2 six-coordinate Zn-atoms in the macrocycle. In the crystal a long bridging Zn---Cl bond links symmetry related macrocycles forming a 3-dimensional network.

[1] M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 204, 239.

Anorganische Chemie

106

X-ray photoelectron spectroscopy, spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy of aluminium oxide layers

B. Schnyder and R. Kötz

Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen-PSI

Formation and dissolution of aluminium oxide layers generated on aluminium electrodes in 3M H₂SO₄ was investigated by in-situ and ex-situ spectroscopic ellipsometry (SE), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ex-situ infrared spectroscopy (FTIR). For comparison, formation of the dense so called barrier-film in tartaric acid was also studied. XPS results show that both films consist of γ -Al₂O₃. The film grown in sulphuric acid contains 1.5% of the anions.

Spectroscopic ellipsometry was used to determine the thickness and, in case of films grown in sulphuric acid, also the porosity. The thickness of the barrier film grows with 14.1 Å/V.

The thickness of porous films is directly proportional to the anodization time and to the applied current density. The porosity of these films increases with time.

Dissolution of a porous film at open circuit potential proceeds by widening of the pores while the film thickness remains constant.

Addition of chloride to the electrolyte affects the film growth only above a critical concentration. While for lower concentrations the same film thickness is obtained like in Cl⁻ free sulphuric acid, at higher concentrations the film thickness determined by SE and XPS is < 100 Å. Reduced film thickness is a consequence of the beginning of pitting. The dissolution mechanism of the film is not affected by Cl⁻ additions.

Ex-situ infrared-spectroscopy was performed in external reflection/absorption mode. For the barrier film only one absorption band at 960 cm⁻¹ was obtained, which appears only with p-polarised radiation at oblique incidence. This band can be attributed to the Al-O vibration (LO mode). This band shifts to lower wave numbers during dissolution of the film in H₂SO₄. An additional band at 1155 cm⁻¹ can be attributed to anions (SO₄²⁻) remaining in the film.

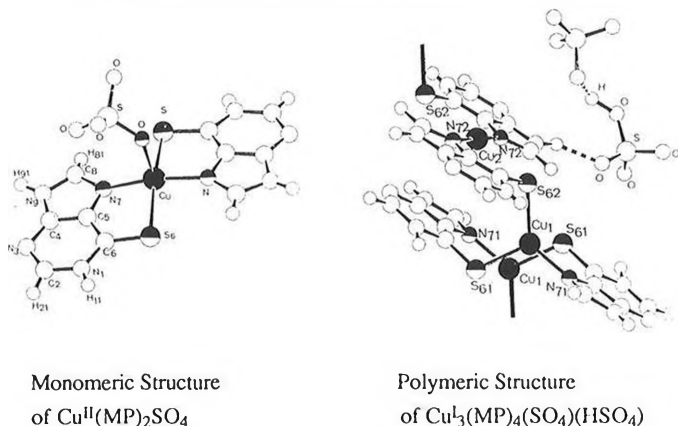
107

Anorganische / Koordinations Chemie

New Copper Complexes of the Antitumor Drug 6-Mercaptopurine

Fuchun Zhu, Helmut Schmalte and Erich Dubler
Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich, 8057 Zürich

Metal complexes of 6-mercaptopurine (MP) might act as prodrugs of MP and enhance its pharmacological efficiency. $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MP})_2\text{SO}_4$ (**1**) and $\text{Cu}_3(\text{MP})_4(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ (**2**) have been prepared. **1** could be crystallized by diffusion and **2** by hydrothermal methods. **1** is a monomer with distorted square pyramidal coordination of copper(II). **2** is a one-dimensional polymer with a two and a three coordinated copper(I) atom, respectively. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements support the finding that **2** is a pure copper(I) compound and not a mixed valence compound. A strong copper-copper interaction [$\text{Cu}(\text{I})\text{--Cu}(\text{I}) = 2.741 \text{ \AA}$] is observed in **2**.



109

Anorganische / Koordinations Chemie

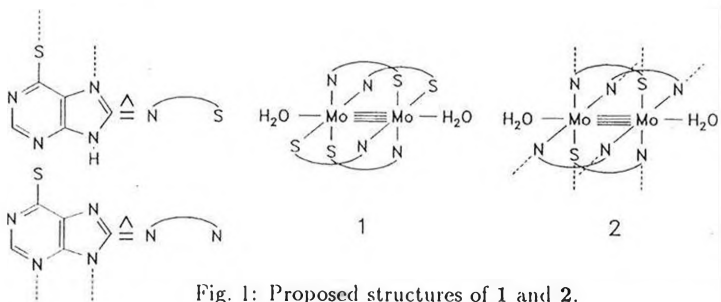
Molybdenum and Copper Complexes of Thiopurines

Berthold Fischer and Erich Dubler,
Anorganisch-chemisches Institut der Universität, CH-8057 Zürich

In addition to the nitrogenases there is a large group of molybdenum containing enzymes catalyzing oxidation and reduction of various substrates. A prominent member of these species is the molybdenum- and iron-containing enzyme xanthine oxidase which uses oxopurines as substrates. Thiopurines like e.g. mercaptopurine (MP) and azathioprine (AZA) are used in cancer chemotherapy and immunosuppression. Several crystallographically well characterized metal complexes of oxo- and thio-purines have been described [1], but none of these is containing a molybdenum atom.

By reaction of $\text{Mo}_2(\text{ac})_4$ with MP or of $\text{Cu}_2(\text{ac})_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ with AZA we have isolated three complexes:

$\text{Mo}_2^{\text{II}}(\text{MP})_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ **1**, $\text{Mo}_2^{\text{II}}(\text{MP})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ **2**, $\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{ac})_4(\text{AZA})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. The complexes have been characterized by elemental analysis, thermogravimetry, IR- and ^{13}C -NMR spectroscopy, FAB-mass-spectrometry and SQUID-measurements of their magnetic properties. $\text{Mo}_2(\text{MP})_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ **1** has a monomeric structure while $\text{Mo}_2(\text{MP})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ **2** could have a polymeric one (Figure 1). The latter one contains doubly deprotonated MP^{2-} -anions.

Fig. 1: Proposed structures of **1** and **2**.

- [1] a) Dubler E., Hänggi G., Schmalte H., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2518.
b) Dubler E., Gyr E., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1466.

Anorganische / Koordinations Chemie

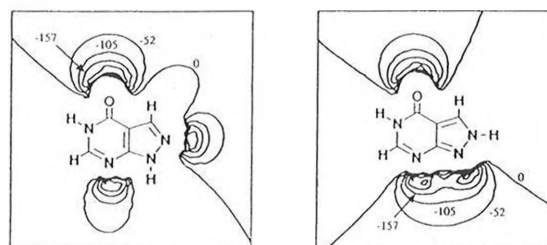
108

Quantum Chemical Calculations on Purine Derivatives: Geometries, Partial Charges, and Electrostatic Potential

M. Nonella^S, G. Hänggi*, and E. Dubler*^S Physikalisch-chemisches Institut, Universität Zürich, 8057 Zürich

* Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich, 8057 Zürich

The structures of neutral, protonated and coordinated purine derivatives were calculated by semiempirical and ab initio geometry optimizations. The predicted geometries agree well with the available crystallographic data and allow a systematic interpretation of the structural changes resulting from tautomerization, protonation or coordination.

Figure 1: Attractive part of the electrostatic potential ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in the molecular plane for the two tautomers of neutral allopurinol.

The molecular electrostatic potential has been calculated for the optimized geometries of the free ligands at the ab initio level, using the MIDI basis set. Metal coordination of purine derivatives is discussed in terms of contour diagrams of the electrostatic potential in the molecular plane. Partial atomic charges have been fitted to the electrostatic potential (Figure 1) and compared to charges derived according to various other methods [1].

- [1] M. Nonella, G. Hänggi, and E. Dubler,
J. Mol. Struct. (Theochem) **1993**, *279*, 173-190.

110

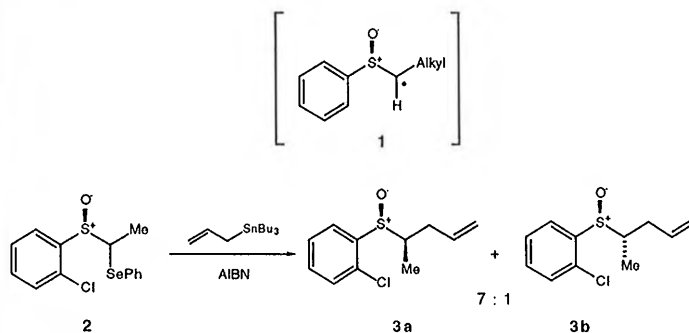
Organic Chemistry

New Sulfoxides for Stereoselective Radical Reactions

T. Bourquard and P. Renaud

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne

The control of the stereoselectivity of intermolecular reactions of acyclic radicals is presently a field of intensive research.¹ The use of sulfoxides² to induce stereoselectivity in radical reactions has recently attracted much attention. High diastereoselectivities have been observed with acyclic sulfinylated radicals stabilized by a carbonyl group.³ However, reactions of simple alkyl radicals substituted by a phenylsulfinyl group (**1**) proceed with low selectivities. We report here that substitution of the aryl moiety in *ortho* positions allow to overcome this problem. For instance, allylation of the *o*-chlorophenyl sulfoxide **2** gave a 7:1 mixture of **3a/3b**. The stereoselectivity of cyclization reactions leading to five-membered rings has also been examined.



1. Porter, N. A.; Giese, B.; Curran, D. P. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 296.
2. Renaud, P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4601-4604; Renaud, P.; Ribezzo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7803.
3. Snider, B. B.; Wan, B. Y.-F.; Buckman, B. O.; Foxman, B. M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 328; Beckwith, A. L. J.; Hersperger, R.; White, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1151-1152.

Organische Chemie

111

Eindimensionale multiselektive Varianten der inversen C,H-Shift-Korrelation

P. Bigler und A. Steck

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, CH-3012 Bern

Eine neue eindimensionale Variante der C,H-Shift-Korrelation, mit der sich via inverser Detektion C,H-Konnektivitäten festlegen und $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten exakt bestimmen lassen, wird vorgestellt.

Im Gegensatz zu bisherigen Methoden mit dieser Zielsetzung [1] können mittels einer Kaskade von Gauss-Pulsen mehrere Kohlenstoffe in Folge angeregt und simultan detektiert werden, was zu einer Erhöhung der Effizienz führt.

Ausgehend von dieser Grundsequenz werden durch gezielte Erweiterungen der Aufbau der Startmagnetisierung beschleunigt, Störsignale bestmöglich unterdrückt sowie mittels Magnetisierungstransfer zusätzliche Informationen über das Spinsystem der angeregten Kerne gewonnen.

Die gute Zentralsignalunterdrückung ermöglicht ausserdem, nach Modifikation der Sequenz, die Detektion von $^n\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen (n-1) [2] sowie die Bestimmung ihrer Grössen.

Anhand des Zimtaldehyds als Testsubstanz werden die Ergebnisse, die die vorgestellten Pulssequenzen liefern, aufgezeigt.

[1] S. Berger, J. Magn. Reson. **81**, 561-564 (1989).

[2] M. A. Keniry, G. A. Poulton, Magn. Reson. Chem. **29**, 46-48 (1991).

Organische Chemie

112

Enantiomeric Separation of Amino Alcohols with Gas Chromatography on Chiral Stationary Phase - Influence of the Derivatizing Reagent on the Separation Mechanism

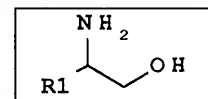
E. Küsters and A. Portmann

Chemical Process Research and Development, SANDOZ PHARMA LTD., CH-4002 Basel

Amino alcohols (see Figure) obtained from reduction of α -amino acids serve as important building blocks in pharmaceutical peptides (e.g. L-threoninol in Sandostatin®). Separation techniques are thus required to determine optical purity of the desired raw materials and to monitor possible racemization during the individual synthesis steps. In the past only a few examples of successful enantiomeric separations with gas chromatography have been reported [1] because of low separation factors obtained with the chiral silicone Chirasil-Val. We have shown now that increasing the chiral proportion (L-Val-t-butylamide) within the polymer up to a ratio of 1:5 leads to a stationary phase which allows baseline resolution of all investigated amino alcohols (α -values between 1.03 and 1.08). To achieve a better understanding of the separation mechanism, TFA-, PFP- and HFB-derivatives have been prepared, separated and compared. In addition the Gibbs-Helmholtz parameters $\Delta(R,S)\Delta H^\circ$ and $\Delta(R,S)\Delta S^\circ$ have been determined. Whereas PFP- and HFB-derivatives behave similarly, significant deviations for the TFA-derivatives are obvious. The most extraordinary result has been obtained for D,L-allo-threoninol. In addition to the contrary elution order of the enantiomers [2], the separation seems to be entropy controlled (positive sign of $\Delta(R,S)\Delta H^\circ$). In other words the separation is improved at higher temperatures. This is not the case for the PFP- and HFB-derivatives.

[1] G. Jung, N. Dubischar, D. Leibfritz, Eur. J. Biochem. **1975**, 54, 395

[2] E. Küsters, W. Rahmen, Z. Naturforsch. **1988**, 43b, 619



Organische Chemie

113

ENANTIOSELECTIVE HYDROGENATION OF METHYL PYRUVATE OVER PT/ALUMINA MODIFIED BY CINCHONIDINE - A MOLECULAR MODELLING APPROACH

O. Schwalm¹, B. Minder², J. Weber¹ and A. Baiker²

¹ Department of Physical Chemistry, University of Geneva, 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland, fax: (+41-22) 702 65 18.

² Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland, fax: (+41-1) 262 17 62.

The enantioselective hydrogenation of α -ketoesters to α -hydroxyesters using Pt/Al₂O₃ modified with cinchonidine is an interesting model reaction for the investigation of heterogeneous catalysts capable of producing optically active products.

The aim of the present theoretical study is to rationalize the interaction between the chiral modifier (cinchonidine, C) and the substrate (methyl pyruvate, P) by investigating the structure of the crucial transition complex. Molecular mechanics and quantum chemistry techniques have been used for this purpose at both semiempirical and ab initio levels.

Weak complexes formed between P and simple models of C are investigated in the first step. These calculations show that, whereas P-NH₃ and P-H⁺ are predicted to be weak van der Waals complexes, the P-NH₄⁺ and P-H⁺ systems are much more stable due to favorable electrostatic interactions. This indicates that a protonated form of C is more likely to interact with P than the unprotonated form.

Secondly, the Amber force field which has been used to optimize the possible conformations of the P-protonated C system has led to two stable forms of the complex.

The modelling confirms earlier experimental evidence that the quinuclidine nitrogen of C is involved in the crucial interaction leading to enantio-differentiation [1]. The substrate is bound to the modifier via N-H...O interaction of the protonated quinuclidine nitrogen and the oxygen of the α -carbonyl of P. This interaction complex, which is adsorbed on the platinum surface, resembles to a half hydrogenated state of the substrate and is suggested to be a feasible transition state for the enantioselective hydrogenation of α -ketoesters.

[1] H.U. Blaser, H.P. Jalett, D.M. Monti, A. Baiker and J.T. Wehrli, Stud. Surf. Sci. Catal. **67** (1991) 147.

Organische Chemie

114

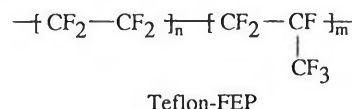
Graft Copolymerization of Styrene into Teflon-FEP Copolymer

B. Gupta, F.N. Büchi, A. Chapiro*, and G.G. Scherer

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI

*CNRS, Thiais, France

Graft copolymerization of monomers onto polymers offers an attractive way of combining properties of two incompatible polymers, such as Teflon-FEP and polystyrene, leading to the formation of a copolymer matrix (1). The grafting results in the formation of a branched structure where the backbone is represented by the Teflon-FEP macromolecular chain and polystyrene grafts constitute the branches. In the present study, graft copolymerization of styrene onto Teflon-FEP was carried out by pre-irradiation method, using a Co-60 gamma source (2). In the first step, Teflon-FEP polymer was exposed with the gamma radiation to generate radical sites along the polymeric backbone. In the second step, the exposed polymer was reacted with styrene to initiate the graft copolymerization.



Teflon-FEP

The degree of grafting (reacted polystyrene) into Teflon-FEP matrix has been found to be considerably influenced by the grafting conditions. The influence of radiation dose, monomer concentration, additives, and temperature on degree of grafting was investigated. The degree of grafting increased with the pre-irradiation dose, due to the generation of higher number of radicals into the polymer film. Both the initial rate of grafting and final degree of grafting were found to increase with the monomer concentration. However, with the increasing temperature of reaction, final degree of grafting decreased probably due to the enhanced rate of radical termination at elevated temperature. No influence of the storage time up to 118 days at -40 °C, prior to the reaction, on grafting was observed. This suggested that the radicals generated during exposure have considerable stability under the present storage conditions.

[1] M.V. Rouilly, G.G. Scherer, R. Kötze, O. Haas, and A. Chapiro, J. Membr. Sci., **1993**, 81, 89.

[2] A. Bozzi and A. Chapiro, Rad. Phys. Chem., **1988**, 32, 193.

Organische Chemie

115

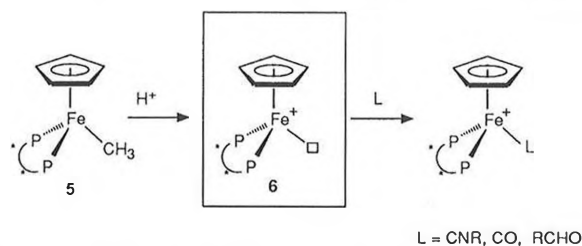
Synthesis of New C₂-Chiral Phosphorous Ligands and a Chiral Transition Metal Lewis Acid

B. Bourdin, C. Dupré, A. F. Cunningham, Jr., and E. P. Kündig
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

The synthesis of a series of C₂-chiral phosphorous ligands **1-4** derived from (+) and (-)-*trans*-cyclopentane-1,2-diol[1] was carried out in a project aimed at the use of chiral ligands emulating the bonding properties of CO.



Ligands **1** to **4** are much better π -acceptors than the well known and widely used electron rich phosphines. The pentafluorophosphine ligand **2** was used in the synthesis of complex **5**, which, on treatment with HBF₄ affords the chiral Lewis acid **6**, which can be trapped with Lewis bases.



First results of the use of labile derivatives of **6** in catalytic asymmetric Diels Alder reactions will be described.

[1] A. F. Cunningham, Jr., and E. P. Kündig, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1823.

Organische Chemie

116

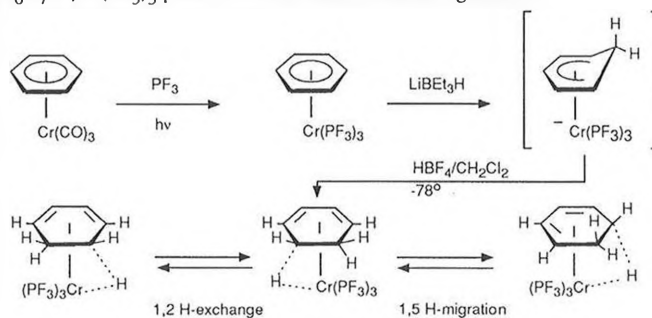
On the Nature of the Intermediate in Nucleophile Addition/Protonation Reactions of η^6 -Benzene Complexes.

D. Amurrio, G. Bernardinelli, E.P. Kündig
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211-Genève 4

The addition of carbanions to (arene)Cr(CO)₃ complexes affords η^5 -cyclohexadienyl intermediates. Protonation gives mixtures of dihydroarenes. In simple systems, the major product is the 1-substituted cyclohexadiene.

It was suggested that protonation leads to a labile η^4 -1,3-cyclohexadiene complex, capable to readily undergo H-migration to give the more stable 1,3-cyclohexadiene isomer. The mechanism of these hydrogen shifts is not known and intermediates have eluded isolation.[1] Hydrogen shifts also play a key role in related *cine* and *tele* aromatic substitutions in (arene)Cr(CO)₃ complexes.

We were intrigued by the question of the nature of the intermediates in this reaction. Using (benzene)Cr(PF₃)₃, we here show that rapid isomerization takes place below -100°C via the 1,2 H-exchange and 1,5 H-migration in the agostic complexes shown below. The X-ray structure of the complex (C₆H₇Ph)Cr(PF₃)₃ provides further evidence for an agostic H.



[1] M. F. Semmelhack in 'Comprehensive Organic Synthesis', Vol. 4 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, 1991.

Organische Chemie

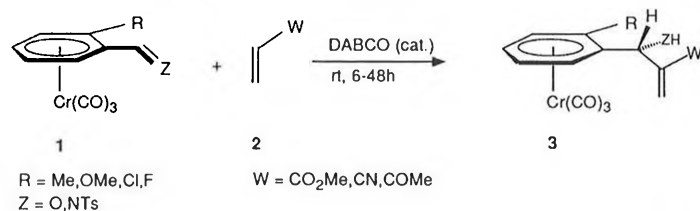
117

The Cr(CO)₃ Group in the Baylis-Hillman Coupling Reaction: High Efficiency and Diastereoselectivity.

L. H. Xu, and E. P. Kündig
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

The efficiency of the amine catalyzed addition of acrylates and acrylonitriles to aryl aldehydes (Baylis-Hillman coupling [1]) is significantly increased when the arene is coordinated to the electrophilic Cr(CO)₃ fragment. This allows extension of the reaction to substituted arylbenzaldehydes and to aldehyde imines (**1**).

Furthermore, the planar chirality of the complexes results in a highly preferential addition to one diastereoface of the aldehyde or imine. The Cr(CO)₃ group in **3** can be readily removed and examples of asymmetric synthesis of benzylic amines and alcohols via this reaction sequence are presented.



[1] S.E. Drewes, G. H. P. Roos, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4653 and ref. cit.

Chimie organique

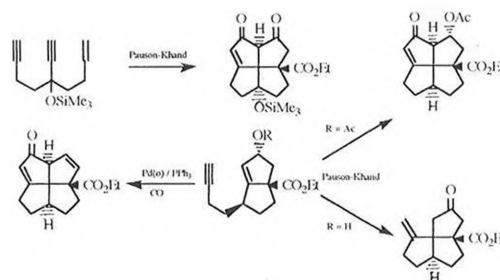
118

Synthèses et Réactions de Fenestranes Induites par des Métaux de Transition

R. Guidetti-Grept, M. Thommen, P. Gerber, A.v. d.Waals, R. Keese,
Institut de chimie organique, université de Berne, CH-3012 Berne

Les métaux de transition tels que le cobalt et le palladium ouvrent une ère nouvelle dans la synthèse des triquinanes et des tetraquinanes comme les fenestranes [1]. Ils permettent en effet de produire en quantités raisonnables, 10 g et plus, divers fenestranes qui, à leur tour, servent à repousser les limites de la géométrie tétraédrique du carbone vers la planarité.

L'élégant principe synthétique de la réaction de Pauson-Khand, cyclisation-insertion de CO, s'applique avec succès sur le bicyclo[3.3.0]octène avec une chaîne latérale butynyle comme sur la chaîne ouverte ène-diyne et conduit dans les deux cas à un fenestrane. Une substitution différente sur le bicyclic en position allylique conduit par contre à un triquinane. La procédure développée par Oppolzer [2], une réaction catalytique du palladium sous atmosphère de CO, produit également une double annulation du bicyclic en fenestrane.



Cette recherche est assistée et dirigée par des méthodes de calcul *ab initio* et semi-empiriques qui donnent une estimation de la déformation géométrique du carbone central et du contenu énergétique de la molécule. Des expériences sont en cours pour augmenter la tension de la molécule et planariser le carbone central au-delà des 140°.

[1] a) M. Thommen, P. Gerber, R. Keese, *Chimia*, **1991**, *45*, 21; b) R. Guidetti-Grept, B. Herzog, R. Keese, *Tetrahedron Letters*, **1992**, *33*, 1207; c) A. v.d. Waals, R. Keese, *Chem. Comm.*, **1992**, 570
[2] W. Oppolzer, *Pure and Applied Chem.*, **1990**, *62*, 1941

Organische Chemie

119

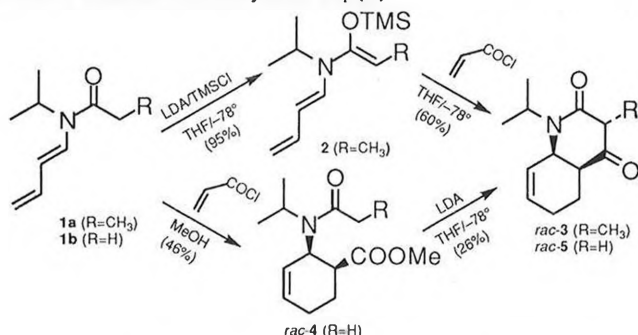
An Unexpected Tandem Reaction of *N*-Butadienyl-*N*-Alkylketene *N*,*O*-Trimethylsilylacetal of Propionamide with Acryloyl Chloride

Andreas Franz, Marcel Baak and Reinhard Neier

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel

Tandem reactions are very important processes in organic synthesis and in biosynthesis [1].

In analogy to the known tandem reaction of (*E*)-buta-1,3-dienylthiocyanate with dienophiles [2], we were looking for other dienes capable to undergo similar processes. We decided to study the behaviour of the *N*-allyl-*N*,*O*-ketene acetal 2 available from the dienamide 1a, by treating this with LDA and TMSCl in THF. The reaction of 2 with acryloyl chloride gave diastereoselective the bicyclic product *rac*-3 by a combination of a Diels-Alder reaction with an acylation step [3].



The stepwise synthesis of bicyclic skeletons of this general structure could only be executed in one case synthesizing *rac*-5, starting from 1b [3]. The overall yield of the stepwise procedure is not satisfactory, which shows one of the principal advantages of this tandem process.

- [1] L.F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137.
- [2] S. Huber, P. Stamouli, T. Jenny, R. Neier, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1898.
- [3] M. Baak, Y. Rubin, A. Franz, H. Stoeckli-Evans, L. Bigler, J. Nachbaur, R. Neier, *Chimia* **1993**, in press.

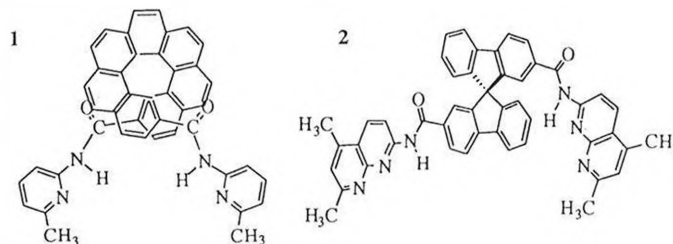
Organische Chemie

120

Chiral Hydrogen Bonding Clefts

J. Cuntze, F. Diederich, L. Owens, C. Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Investigations into chiral shapes for synthetic receptors have led to the study of three main classes of receptors - binaphthyls, helicenes, and spirobifluorenes. Here, we present our results on two new receptors, helicene 1 and spirobifluorene 2.



Helicopodand 1 binds dicarboxylic acids in chloroform with association constants $K_a = 200 - 5000 \text{ L mol}^{-1}$ ($T = 293 \text{ K}$). A difference in stability of $\Delta(\Delta G) = 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ is observed between complexes of dicarboxylic acids containing *cis* and *trans* double bonds, and molecular mechanics calculations shed light onto the reasons for this strong diastereoselectivity. Evidence for chiral recognition is obtained in ^1H NMR binding studies with *N,N'*-bis(Cbz)-L-cystine.

In the spirobifluorene area, we have previously studied an amidopyridine functionalized cleft [1]. This cleft bound dicarboxylic acids with observed association constants ranging between $K_a = 400 - 14\,000 \text{ L mol}^{-1}$. The cleft also showed an enantioselectivity of nearly 1 kcal mol^{-1} towards *N*-protected aspartic and glutamic acid derivatives and $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the recognition of 9,9'-spirobifluorene-2,2'-dicarboxylic acids. Changing the hydrogen bonding arms from amidopyridines to amidonaphthyridines yields a cleft which exhibits binding and chiral recognition of nucleotides and sugars in chloroform solution.

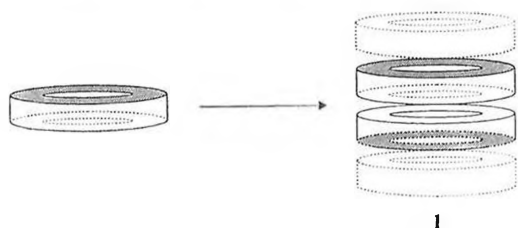
- [1] Alcazar, V.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1503.

Organische Chemie

121

On the Stacking Interaction of β -Rings: The Solution Self-Association Behavior of Some *N*-Methyl Substituted CyclooligoleucinesX. Sun, and G.P. Lorenzi
Institut für Polymere, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Interesting supramolecular assemblies with tubular structure (1) are expected to originate through stacking from rings (β -rings) of alternating D- and L- α -amino acid residues in β -conformation [1]. Assemblies of this kind, however, can be extremely insoluble in non acidic solvents [2], and thus they have remained so far poorly characterized. The present study on some soluble cyclooligo-D,L-leucines (up to the cyclooctamer) having one or more *N*-methyl substituted L-residues sheds some light on the interanular H-bonding interactions involved in these tubular structures.



The cyclic oligoleucines studied are unable to form tubular aggregates because of the *N*-methyl group(s) on one of the faces of the ring (the shaded one in the above scheme), but in CHCl_3 or $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ they can dimerize by using the other, unhindered, face, thus giving antiparallel dimers stabilized by H-bonds between the CO and NH groups of the D-residues. Cyclooligoleucines with only some of the L-residues *N*-methyl substituted, such as cyclo[L-MeLeu-D-Leu-(L-Leu-D-Leu) $_2$], can self-associate in principle to dimers with different relative orientations of the two rings, and this possibility has been recognized by NMR. The study has shown that ring size and, likely, also the degree of *N*-methyl substitution influence the stability of the dimers.

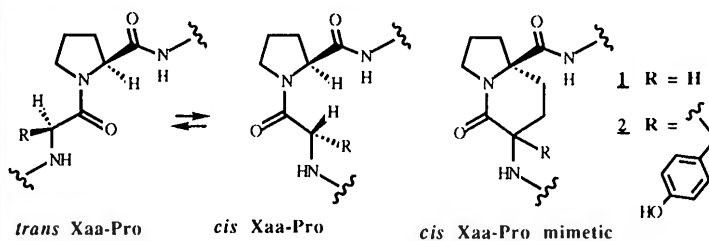
- [1] P. DeSantis, S. Morosetti, R. Rizzo, *Macromolecules* **1974**, *7*, 52
- [2] L. Tomasic, G.P. Lorenzi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1012.

Organische Chemie

122

Design and Synthesis of *cis*-Xaa-Pro, Type-VI β -Turn, Peptide Mimetics and Incorporation into Peptide HormonesD. Gramberg and J. A. Robinson
Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, CH-8057 Zürich

Peptide mimetics are attracting considerable interest for the study of peptide-receptor interactions, and in the design of novel receptor antagonists [1]. Many peptide hormones containing proline adopt *cis*-Xaa-Pro conformations to a significant extent in aqueous solution. Dipeptide isosteric mimetics of *cis*-Xaa-Pro units might, therefore, be valuable to assess whether these *cis*-conformers are important for biological activity.



We describe in this poster the synthesis of the *cis*-Xaa-Pro mimetics 1 and 2, starting from (*R*)- α -allylproline. Molecular modelling suggests that these bicyclic systems allow retention of the peptide backbone and side chains in positions closely similar to those occurring in native *cis*-Xaa-Pro type-VI turn conformations. Methods are described that allowed the incorporation of the bicyclic units (*R,R*) and (*R,S*)- 1 into bradykinin [2], and (*R,S*)- 2 into the μ -opioid receptor ligand morphiceptin [3], using the Fmoc-solid phase method of peptide synthesis.

- [1] see: Tetrahedron Symposia-in-Print Number 50, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 3433-3689.
- [2] D. J. Kyle, et al., *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2649.
- [3] T. Yamazaki, et al., *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 708.

123

The Synthesis of a Novel Epoxycyclohexane from the Fungus *Eutypa lata* (Pers: F.) Tul.

R. Tabacchi and G.K. Skouroumounis

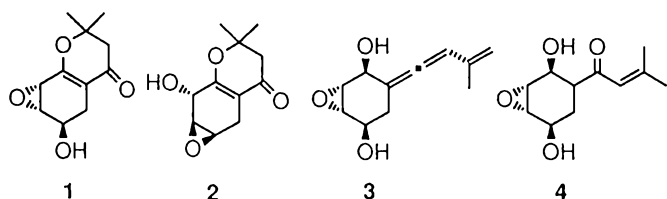
Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel.

Vitis vinifera grape cultivars are the principle wine grape varieties used in wine making in European countries.

Eutypa dieback (dying arm disease) is a fungal disease of vascular system and roots, occurring from the causal organism *Eutypa lata*. This disease has been observed in Switzerland in recent years and poses a great threat to the wine makers throughout Europe.

Biologically active secondary metabolites 1-4 in the culture medium of *Eutypa lata* have been isolated [1]

Synthesis of the secondary metabolites 3 [2] and 4 [3] (in the racemic series) have been performed and herein we discuss the synthesis of 1 and 2.



[1] J.-M. Renaud, G. Tsoupras, H. Stoeckli-Evans, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* 1989, 72, 1262.

[2] J. Gordon, R. Tabacchi, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 4728.

[3] E. Defrancq, J. Gordon, A. Brodard, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 276.

125

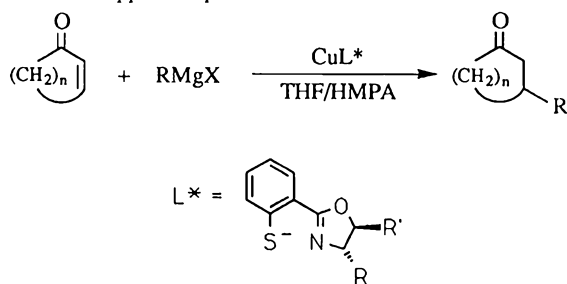
Organische Chemie

Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Grignard Reagents to α,β -Unsaturated Ketones

Qi-Lin Zhou and Andreas Pfaltz*

Institut für Organische Chemie, Universität Basel, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel.

A number of methods have been developed for the enantioselective conjugate addition of organo-copper reagents to α,β -unsaturated ketones. Most of them employ chiral copper complexes in stoichiometric amounts. There are only a few examples of catalytic enantioselective 1,4-additions using chiral copper catalysts [1-3]. Here, we report the enantioselective conjugate addition of Grignard reagents to enones catalyzed by chiral thiophenylloxazoline-copper complexes.



The regioselectivity obtained with cyclic enones was high (1,4- vs. 1,2-addition > 94/6). The enantioselectivities increased in the series cyclopentenone (16-37% ee) < cyclohexenone (60-72% ee) < cycloheptenone (83-87% ee).

[1] K.-H. Ahn, R.B. Klassen, S.J. Lippard, *Organometallics* 1990, 9, 3178.

[2] F. Lambert, D.M. Knotter, M.D. Janssen, M. van Klaveren, J. Boersma, G. van Koten, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 1097.

[3] M. Spescha, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 1219.

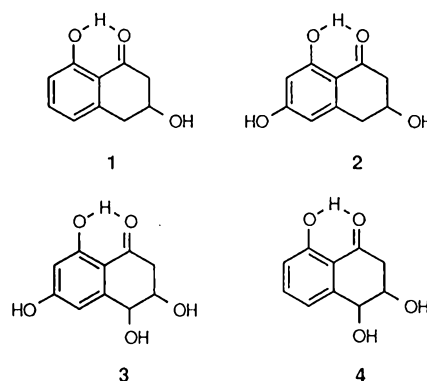
Chimie organique

Tetralones of the fungus *Ceratocystis fimbriata coffea*

R. Tabacchi, and G. Gremaud

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel

Isolation of major metabolites secreted by the fungus *Ceratocystis fimbriata coffea* (Halsted) in its *in vitro* cultures afforded four known tetralones 1-4. These products have never been extracted previously from this fungus, we have established their structure by classical spectroscopic methods. A rapid method for checking the presence of these products in crude extracts by use of MS-MS analysis is presented too.



Phytotoxicity tests were done using coffee tree leaves soaked in solutions of the isolated compounds. Phytotoxic activity was observed for compound 1.

126

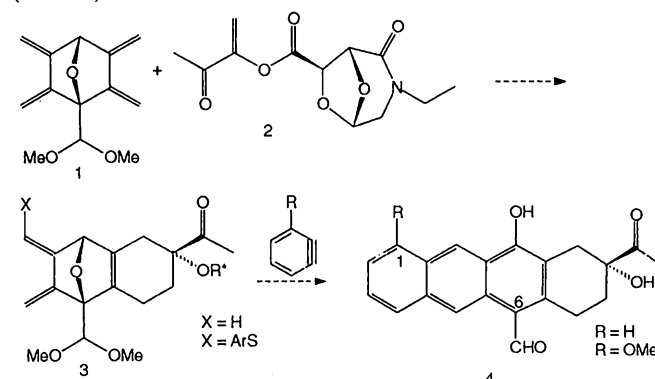
Chimie organique

Synthèse totale et asymétrique d'analogues d'anthracyclines

Zoltán Dienes, Hervé Mosimann, Pierre Vogel

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

L'aldéhyde 4 est un intermédiaire intéressant pour la synthèse d'anthracyclines portant un substituant carboné en position C-6. Il est obtenu à partir du tétraène 1 (dérivant du furfural) par deux cycloadditions successives. La première cycloaddition donne 3 (X=H) de manière diastéréosélective en utilisant le diénophile chiral 2. On a démontré que la configuration absolue de 4 est identique à celle de la 7-déoxydarubicinone [1]. La fonctionnalisation de 3 (X=H) en 3 (X=ArS) permet d'obtenir 4 (R=OMe).



4 permet d'accéder à des anthracyclines glycosidées sur le centre carboné en C-6 et à d'autres dérivés portant une polyamine (spermine, spermidine), qui peuvent être des systèmes doublement intercalant de l'ADN.

[1] Z. Dienes, T. Antonsson, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1013

Friedel-Crafts Isopropylierung von Biphenyl mit Mordenit

D. Vergani, A. Gotti, H.W. Kouwenhoven, and R. Prins

Laboratorium f. Technische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, 8092 Zürich, Schweiz

Saurer Mordenit ist ein selektiver Zeolithkatalysator für die Isopropylierung von Biphenyl zu 4,4'-Diisopropylbiphenyl, und es ist schon gezeigt worden, dass der entaluminierter Mordenit aktiv und stabil für diese Reaktion ist. Wir haben die Korrelation zwischen den Katalysatoreigenschaften und dessen katalytischen Aktivität und Selektivität untersucht.

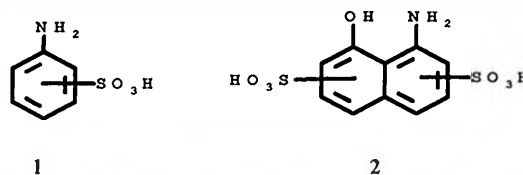
Die Natriumform des Mordenits (Si/Al = 5.2) wurde zuerst mit HCl (1M, 1 Std, unter Rückfluss) behandelt, danach bei hohen Temperaturen während 2 Std kalziniert (550°C oder 750°C), und schliesslich mit HNO₃ (6N) bei verschiedenen Zeiten rückflusiert. Dieser Zyklus wurde für eine Mordenitprobe zweimal durchgeführt. Die Isopropylierung von Biphenyl wurde in einem kontinuierlichen Betrieb (Mikroflussreaktor) durchgeführt; Die Aktivität des Katalysators nimmt mit steigendem Si/Al-Verhältnis bis zu Si/Al=100 zu, und nimmt für höhere Werte wieder ab; zu viele Aluminiumzentren verursachen die Polymerisation von Propylen und die Cokebildung. Oberhalb Si/Al = 100 nimmt die Aktivität wegen zu wenigen Aktivzentren deutlich ab. Die Selektivität dagegen nimmt mit sinkendem Al-Inhalt kontinuierlich zu. Die HCl-Behandlung ist notwendig, um die Natriumionen vom zeolithischen System zu entfernen; bei diesem Schritt extrahiert man aber nur wenig Al vom Gittergerüst. Die Hochtemperaturkalzinierung (mindestens 750°C) und die anschliessende HNO₃-Behandlung sind für den grössten Teil der Al-Extraktion vom Gerüst, und für die Entfernung des amorphen Aluminiums von der Kanalstruktur und der äusseren Oberfläche verantwortlich.

Trennungen von sulfonierten, aromatischen Aminen - 'State of the Art' - Studie zur Chromatographie an Reversed Phase-, Ionenaustauscher- und Normalphasen

K. Finneiser*, J. Lavaux⁺ und S. Gourdet⁺

* Ciba-Geigy AG, Division Textilfarbstoffe, K-352.2.05, CH-4002 Basel
⁺ Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques, 1, Rue Blaise Pascal, BP 296, F-68008 Strasbourg Cedex

Sulfonierte, aromatische Amine wie **1** und **2** sind wichtige Vorstufen zur Synthese von Azofarbstoffen, die nach weiteren Folgestufen als Reaktivfarbstoffe breite Einsatzmöglichkeiten finden.



HPLC-Trenntechniken sind wichtige Instrumente zur Sicherstellung der Qualität und ständigen Produktverbesserung. Die Ionenpaarchromatographie unter reversed phase-Bedingungen ist heute als Standardmethode anzusehen. Dennoch lassen sich durch Wahl verschiedener Parameter Qualität und Aussagefähigkeit der Chromatogramme entscheidend verbessern.

Interessante Ergebnisse liefert die Ionenaustauscher-Chromatographie. Mit Hilfe von Salzgradienten an verschiedenen Ionenaustauscher-Materialien auf Kieselgelbasis sind Gruppentrennungen nach der Anzahl von Sulfonsäuregruppen (Sulfiergrad) möglich. Die verschiedenen Einflüsfsfaktoren werden diskutiert.

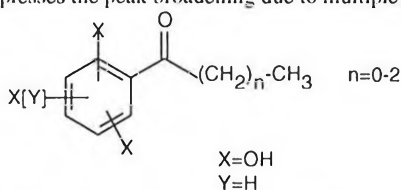
Neuere Säulenmaterialien mit hydrophilen Phasen auf Polymerbasis, die unter Normalphasenbedingungen gefahren werden, sind auf diesem Gebiet bisher nicht eingesetzt worden. Die Vor- und Nachteile gegenüber den klassischen Methoden werden diskutiert.

Structure and Sequence Analysis of Oligonucleotides by MALDI-TOF-Mass-Spectrometry

Uwe Piesles, Martin Schär, Werner Zürcher and Heinz Moser
Ciba Ltd, Central Research Laboratories, 4002 Basle

Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass-Spectrometry (MALDI-TOF MS) [1] is a powerful technique for the mass determination of high molecular weight biopolymers such as oligo-saccharides, peptides and proteins (< 500 KD) with a sensitivity in the high femtomol range. However the analysis of oligonucleotides has been only partially successful [2,3] because of counterion adduct formation and lack of suitable matrix compounds. The present technology is highly improved using the new class of matrix compounds "Hydroxyphenons" in combination with di- and tri-ammonium salts.

This allows accurate mass determination of 30- to 40-mer oligo-nucleotides and completely suppresses the peak broadening due to multiple ion adducts.



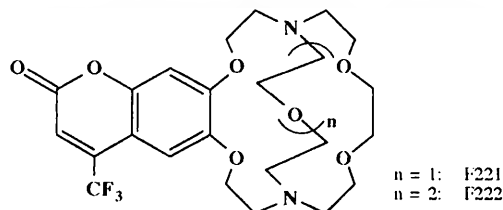
In combination with time dependent enzymatic degradation by specific exonucleases an easy sequence determination is possible.

[1] M.Karas., F.Hillenkamp (1988) Anal. Chem., **60**, 2299-2301.[2] K.Tang., S.L.Allman, C.H.Chen (1992) Rapid Commun. Mass Spectrom., **6**, 365-368.[3] E.Nordhoff, A.Ingendoh, R.Cramer, A.Overberg, B.Stahl, M.Karas, M.Hillenkamp, P.F. Crain (1992) Rapid Commun. Mass Spectrom., **6**, 771-776.

Cryptands for Fluorescence Spectroscopy

F. Kastenholz[‡], M. Doludda[‡], J. Bats^{*}, G. Quinkert^{*}, and E. Grell[‡][‡] Max-Planck-Institute of Biophysics, D-6000 Frankfurt/M. 70^{*} Inst. of Organic Chemistry, J.-W.v. Goethe Univ., D-6000 Frankfurt/M.

The fast, sensitive and selective analytical determination of alkali ions in aqueous solution by spectroscopic methods is - in spite of considerable research in this field - still an unsolved problem. By introducing a fluorescent group (4-trifluoromethylcoumarin residue) into the bridge of the cryptands [221] and [222], similar to [1], we succeeded in synthesizing two compounds - denoted F221 and F222 - which appear to show the desired abilities as selective spectroscopic Na⁺- (F221) and K⁺-indicators (F222) in aqueous medium.



Upon complexation both cryptands exhibit strong changes of their fluorescence properties (excitation: 366 nm / emission 470 nm) which are applied for spectrofluorimetric titrations and led to log K values (logarithm of stability constant) of 5.8 for Na⁺ with F221 and 4.9 for K⁺ with F222. Cation selectivity and affinity is similar to that of the parent cryptands [2].

X-ray structure determinations have been carried out. The results are indicative of interesting conformational features of the connecting bridges which will be discussed.

[1] Masilamani, D., Lucas, M.E. and Hammond, G.S.,

Chemical Abstracts 112: 51780t, (1990). PCT Int. Appl. WO 89 00,997.

[2] Lehn, J.M. and Sauvage, J.P.; J. Am. Chem. Soc. 97:23, (1975).

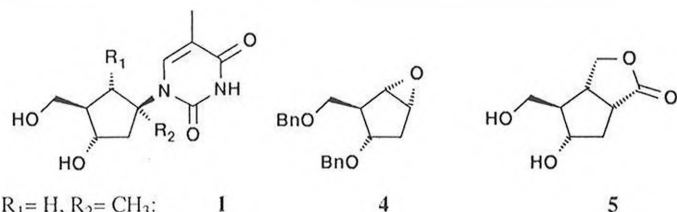
Organische Chemie

131

Cyclopentane Derivatives as Sugar Replacement in Antisense Oligonucleotides

Karl-Heinz Altmann, René Imwinkelried und Uwe Pielec
Ciba-Geigy Ltd., Central Research Laboratories, CH-4002 Basel

The specific inhibition of protein synthesis by antisense oligonucleotides has emerged as a promising new principle in medicinal chemistry [1]. However, due to the insufficient metabolic stability of natural oligonucleotides, chemically modified analogs must be designed exhibiting higher resistance to enzymatic degradation without losing the necessary binding affinity for their complementary target sequences. One conceivable approach to enzymatically more stable oligonucleotides is the incorporation of carbocyclic building blocks bearing substituents at positions 1' and/or 6'. These additional substituents may impair recognition by oligonucleotide degrading enzymes and thus lead to improved metabolic stability. In order to verify this hypothesis compounds 1 - 3 have been synthesized and incorporated into oligonucleotides.



$R_1 = H, R_2 = CH_3$: 1
 $R_1 = CH_3, R_2 = H$: 2
 $R_1, R_2 = -CH_2-$: 3

1 was synthesized via epoxide 4 [2], while lactone 5 [3] served as the key intermediate in the synthesis of both 2 and 3. Carbocyclic nucleosides 1 - 3 were able to stabilize oligonucleotides against enzymatic degradation, albeit to a very different degree. At the same time very different effects of 1 - 3 on hybridization affinity have been observed.

- [1] E. Uhlmann, A. Peymann, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 543.
 [2] K. Biggadike et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1988**, 549.
 [3] H.-J. Gais et al., *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 687.

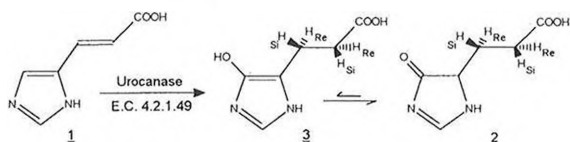
Organische Chemie

133

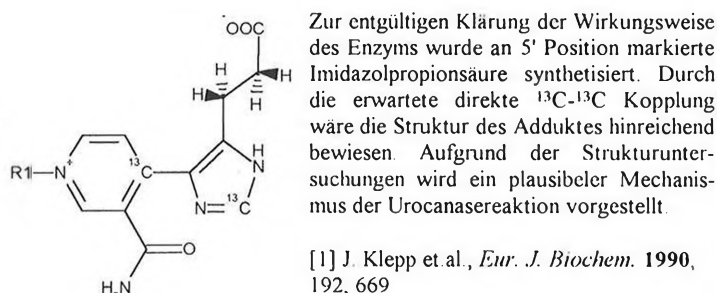
Studien zur Wirkungsweise der Urocanase mittels Isotopenmarkierter Inhibitoren und NMR

C. Schubert und J. Rétey
Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe

Das NAD abhängige Enzym *Urocanase* (Imidazolonpropionathydrolyase EC 4.2.1.49) ist das zweite Enzym im Abbau der Aminosäure Histidin. Es katalysiert die Umsetzung von Urocaninsäure 1 in Imidazolonpropionsäure 2 bzw. dessen Enolautomeren 3.



Umsetzung des Enzyms mit dem Inhibitor Imidazolpropionsäure führt zur Bildung eines isolierbaren Inhibitor-NAD-Adduktes. Die von Klepp [1] durchgeführten Untersuchung mittels an 2' Position ^{13}C markierter Imidazolpropionsäure und 4- ^{13}C markiertem NAD lassen auf folgende vorläufige Struktur schließen:



- [1] J. Klepp et al., *Eur. J. Biochem.* **1990**, 192, 669

Organische Chemie

132

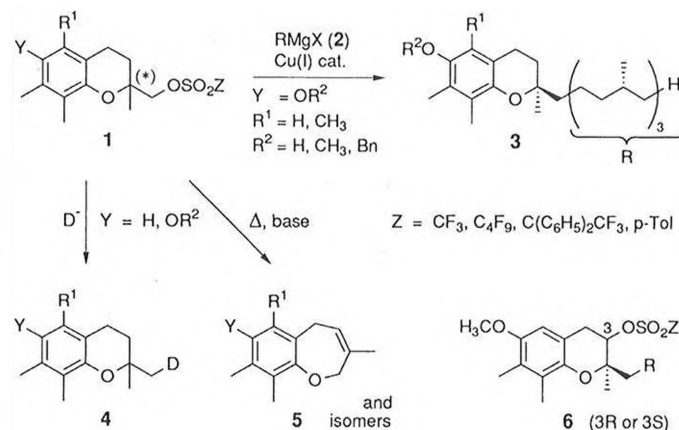
Nucleophilic Substitution Reaction at the (Oxo-) Neopentyl Center in the Synthesis of Tocopherols and Analogues

Thomas Netscher and Patrick Bohrer

Vitamin Research and Technology Development
F. Hoffmann-La Roche, Ltd., CH-4002 Basel, Switzerland

Derivatives of (R,R,R)- α - and - γ -tocopherol 3 ($R^1 = CH_3$ and H, $R^2 = H$) have been synthesized by a Cu(I) mediated coupling reaction [1] of sulfonic esters 1 with Grignard reagent 2.

The reactivity of the oxo-neopentyl center in 1 has been investigated under S_N1/S_N2 conditions (e.g. 1 $\rightarrow$ 4/5). The even more sterically crowded sulfonates 6, when subjected to S_N2 substitution reaction with superdeuteride, yielded stereoselectively deuterated γ -tocopherol derivatives.



- [1] G. Fouquet, M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 751 (1974).

Organische Chemie

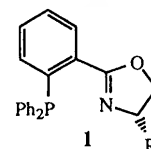
134

Chiral Phosphinoaryl-oxazolines as Ligands in Asymmetric Catalysis: Palladium-Catalyzed Allylic Substitution

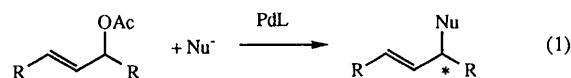
G. Koch, P. von Matt, and A. Pfaltz*

Institut für Organische Chemie, Universität Basel, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel

Palladium-catalyzed allylic substitution is a versatile, widely used process in organic synthesis and the development of efficient enantioselective catalysts for this reaction is an important goal of current research in this area. We have found that palladium complexes of chiral 2-(2-phosphinoaryl)-oxazolines 1 are effective catalysts for enantioselective allylic substitutions [1]. In reaction (1), enantioselectivities of up to 99% ee have been obtained with malonate and other stabilized carbanions as nucleophiles.



Enantiomerically pure 2-(2-Phosphinoaryl)-oxazolines 1 can be easily prepared in two steps from commercially available amino alcohols. The corresponding allyl-palladium(II) complexes, which we used as catalysts, were generated in situ from $[Pd(\mu-C_3H_5)Cl_2]$ and the corresponding ligands.



The scope and limitations of these catalysts for enantioselective allylic substitutions using various C- and N-nucleophiles will be discussed.

- [1] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614

Chimie organométallique

135

Complexes de fer carbonyle des énones conjuguées : application à l'induction de chiralité par échange de ligand.

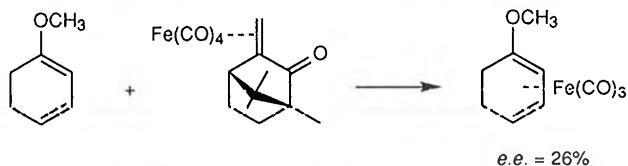
T. Jenny, V. Schmid

Institut de chimie organique, Université de Fribourg, CH-1700 Fribourg

Les complexes de fer tricarbonyle d'énones conjugués chiraux ont été utilisés avec un succès modéré pour le transfert asymétrique de fer tricarbonyle sur divers ligands prochiraux. Le meilleur résultat connu [1] a permis d'obtenir le complexe 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,3-diène fer tricarbonyle avec un excès énantiomérique de 43%, au moyen du complexe de la 16-DHA-Fe(CO)₃.

De nouveaux complexes énoniques ont été synthétisés avec le but d'obtenir de meilleurs excès énantiomériques, ainsi que pour comprendre le mécanisme de l'échange de ligand.

Le complexe de fer tétracarbonyle du 3-méthylène camphre a conduit à un excès de 26% par échange avec le 1-méthoxycyclohexa-1,3-diène ;



Des recherches ont été menées pour établir si cet échange se fait sur le fer tétracarbonyle ou sur le fer tricarbonyle, le complexe de ce dernier avec le 3-méthylène camphre n'ayant pas encore été observé.

D'autres complexes de fer tricarbonyle que l'on croyait instables, comme celui de l'oxyde de mésityle, ont été synthétisés.

- [1] a) Birch, A. J.; Raverty, W. D.; Stephenson, G. R. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 197-200; b) Birch, A. J.; Raverty, W. D.; Stephenson, G. R. *Organometallics* **1984**, 3, 1075-1079.

Chimie organique

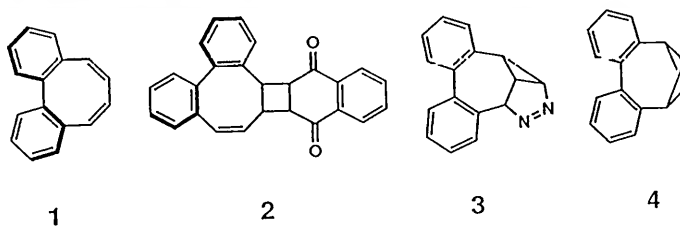
136

Exploration de la photochimie du dibenzo[a,c]cyclooctène et de sa chiralité axiale.

P.A. Lottaz et U. Burger

Département de chimie organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

La réduction de thioénoléther par le nickel de Raney a permis une nouvelle voie d'accès au diène cité dans le titre et à ses dérivés [1]. Le composé **1** et ses dérivés peuvent être séparés en leurs atropisomères par chromatographie sur triacétyl cellulose (TAC) et montrent différentes possibilités de photoaddition entre autres une inhabituelle réaction photo-Diels-Alder avec comme diénophile la 4-méthyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dione (MTAD) [2]. En partant d'énantiomères purs, par exemple (+)-**1** ou d'un dérivé approprié, nous observons que la chiralité axiale est transférée sélectivement au photoadduit (un adduit 2+2 avec la naphthoquinone est donné comme exemple (2)). La réaction photo-Diels-Alder précédemment mentionnée constitue la première étape de notre synthèse du 8,9-diazadibenzof[c,e]isobullvalène (**3**). Celui-ci par photolyse donne accès au dibenzooctalène (**4**). Les structures des composés clés y comprise celle de **4** sont étayées par rayons X.



- [1] P.A. Lottaz, T.R.G. Edwards, Y.G. Mentha, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 639.
[2] U. Burger, Y.G. Mentha, P. Millasson, P.A. Lottaz, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1722.

Organic Chemistry

137

Separation of dsDNA Fragments by Capillary Electrophoresis Using Replaceable Linear Polyacrylamide Matrices.

Pariat Y., Berka J., Müller O., Foret F. and Karger B.L., Barnett Institute, Northeastern University, Boston, MA 02115

The separation of dsDNA fragments is a basic requirement in recombinant DNA technology. Improvements in resolution, speed, quantitation, and automation are among the characteristics that capillary electrophoresis for separation of DNA fragments offers relatively to electrophoresis in the slab gel format. [1] Stability problems of gel-filled capillary columns have been overcome by using replaceable sieving matrix-linear polyacrylamide. This matrix has been shown to offer many desirable analytical characteristics and to provide for high resolving power. We explored the use of linear polyacrylamide concentration between 1.5%T and 6%T. [2]. Depending on the experimental conditions, band inversions (i.e. deviations from molecular weight dependent separation) are observed. Analogous phenomena have been studied previously using slab format PAGE, and attributed to the DNA sequence induced bending and curvature. We have shown, however, that the self-trapping model of Noolandi et al. [3] predicting these phenomena is not applicable to our experimental results [4]. Our results show that affecting DNA conformation by varying separation parameters and adding intercalating agents minimizes band inversions to occur. We therefore conclude that the capillary electrophoretic separation of dsDNA fragments is a sensitive tool, reflecting natural DNA sequence-dependent structures which cause unique separation pattern for DNAs of different origin. This property can be positively modified by optimization of separation conditions.

- [1] Heiger D., Cohen A., and Karger B.L., *J. Chromatogr.* **1990**, 516, 33
[2] Pariat Y., Berka J., Heiger D., Schmitt T., Vilenchik M., Cohen A., Foret F. and Karger B.L., *J. Chromatogr.*, in press.
[3] Noolandi J., Rousseau J., Slater G.W., Turmel C. and Lalande M., *Physical Review Letter*, **1987**, 58, 2428
[4] Berka J., Pariat Y., Müller O., Foret F. and Karger B.L., in preparation

Organische Chemie

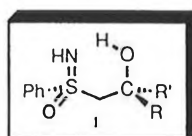
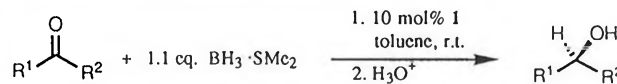
138

 β -Hydroxysulfoximines in the Catalyzed Enantioselective Reduction of Ketones with Borane

Carsten Bolm and Marcel Felder

Institut für Organische Chemie, Universität Basel, CH-4056 Basel

Optically active β -hydroxysulfoximines catalyze the asymmetric borane reduction of ketones affording secondary alcohols in high yields (75-85%) with good enantioselectivities (up to 93% ee).



- 1a: R = R' = Ph
b: R = R' = Me
c: R = R' = *i*-Pr
d: R...R' = Adamantyl

entry	ketone	sulfoximine	% ee	confign
1	C ₆ H ₅ COCH ₃	1a	76	(R)
2	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ COCH ₃	1a	70	(R)
3	C ₆ H ₅ COCH ₂ Cl	1a	84	(S)
4	C ₆ H ₅ COCH ₂ O-DMTr	1a	93	(S)
5	C ₆ H ₅ COCH ₂ OSiPh ₂ ^t -Bu	1a	92	(S)

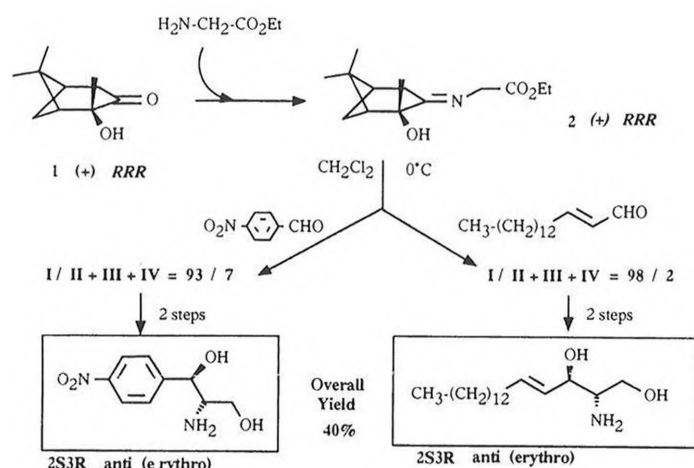
Mixtures of 0.1 equiv of β -hydroxysulfoximines, bearing an unsubstituted sulfoximine nitrogen, and 1.2 equiv of BH₃-dimethylsulfide complex in toluene effected rapid and complete reduction of a variety of prochiral ketones, giving the corresponding secondary alcohols as the only observed products. In order to achieve high enantioselectivities slow addition of the ketone to the reducing mixture is essential. Protected α -hydroxy ketones and α -haloacetophenones give the best results affording the corresponding reduced products in up to 93 and 84% ee, respectively.

Enantio and Diastereoselective Synthesis of (-)1R2S Chloramphenicol base and (-)2S3R Sphingosine via a Directly Generated Titanium Enolate of a Chiral Imino Glycinate

A Solladié-Cavallo and J.L. Koessler

Laboratoire de Stéréochimie Organométallique, EHICS, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France.

Aldol condensations on titanium enolates directly generated from $\text{TiCl}_4/\text{NET}_3$ and/or $\text{ClTi}(\text{OEt})_3/\text{NET}_3$ led to about 80% in condensation products. Among the four possible diastereomers one was obtained as the major product and the diastereoselectivity (determined on crude products using 200MHz ^1H NMR) were I/II-80/20 with TiCl_4 and I/II-95/5 with $\text{ClTi}(\text{OEt})_3$. It was shown that I is the *anti* isomer. Optically pure (-)1R2S (erythro) chloramphenicol base and (-)2S3R sphingosine were thus obtained in 4 steps and about 40% overall yield.



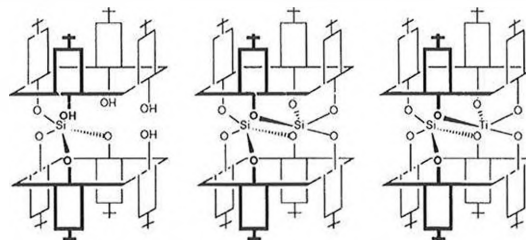
Hollow Molecular Bricks

M. W. Hosseini, X. Delaigue

Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, F-67000 Strasbourg, France

The use of non-covalent interactions to assemble monomeric entities may be another alternative to obtain new plastic (flexible) networks. New materials based on non-covalent networks may be of great interest in terms of their applications. Our ultimate goal is to assemble Hollow Molecular Bricks with connectors using non-covalent Van der Waals interactions. The directionality of the chaining process between the hollow bricks and connectors may be controlled either by the number and the disposition of the cavities within the structure of the brick, or by the shape of the connector. This type of networks in the solid state may also be considered as a chemical model for reptation processes involved in adhesion phenomena.

Our first target was an hollow brick possessing two divergent cavities with an angle of 180° between them [1]. For this purpose, calix[4]arene may be an



interesting unit since, in its cone conformation, it forms a preorganized hydrophobic cavity. We chose to fuse two *p*-tert-butylcalix[4]arenes by silicon(IV) because of the tetrahedral coordination of the later and the robustness of the Si-O bond. The synthesis of the compounds presented above was achieved. The compound (left), composed of two calixarene units fused by one Si atom, was the precursor leading to the centrosymmetric brick (middle) containing two Si atoms and to the heterobinuclear compound (right) containing both a Si and a Ti atoms. The solid state analysis of the centrosymmetric compound (middle) confirmed the proposed structure.

[1] X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, E. Leize, S. Kieffer, A. Van Dorsselaer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3285.

Ein neuer Mechanismus für eine Aldol-artige Umlagerung von Anilinen zu Pyridinen

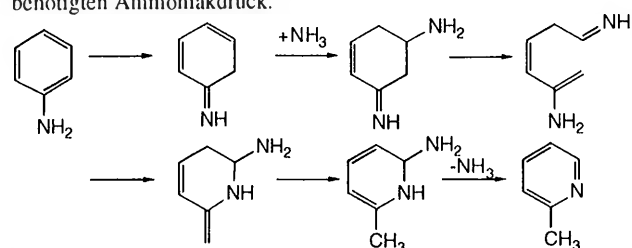
Th. Stamm, A. Tschumper, H.W. Kouwenhoven und R. Prins

Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich,

Vor einigen Jahren wurde von Chang und Perkins die Bildung von α -Picolin (2-Methylpyridin) als Nebenreaktion der Aminierung von Phenol zu Anilin in Gegenwart eines H-ZSM-5 Katalysators beobachtet. Als Spekulation wurde daraufhin ein Umlagerungsmechanismus über Ring-erweiterung zum Aza-Tropylum-Ion mit anschließender Ringverkürzung unter Austreten eines C-Atomes beschrieben [1]. Kurz darauf wurde die Reaktion von *m*-Phenylendiamin zu 2-Amino-6-methylpyridin publiziert, die nach dem gleichen Reaktionsweg zu verlaufen schien [2].

Um diese Reaktion weiter zu studieren, haben wir Naphthylamine als Reaktanden in Autoklaven unter hohem Ammoniakdruck mit sauren Zeolithen als Katalysatoren eingesetzt [3]. Als Hauptprodukt konnte im Fall von 1-Naphthylamin mit einer Selektivität von bis zu 70% 1-Methylisochinolin und im Fall von 2-Naphthylamin 3-Methylisochinolin beobachtet werden, was mit dem Mechanismus von Chang und Perkins nicht erklärt werden kann, wohl aber mit unserem neuen, unten dargestellten Vorschlag.

Einzelne Reaktionsschritte sind Säure-katalysiert, was den benötigten sauren Zeolithen erklärt. Die "1,3- oder 1,5-Addition" von Ammoniak nach der ersten Enamin-Imin Tautomerisierung ist der Grund für den hohen benötigten Ammoniakdruck.



[1] C.D.Chang, P.D.Perkins, *Zeolites* **3** (1983) 298

[2] H.LeBlanc, L.Puppe, Offenlegungsschrift DE 3332687 A1

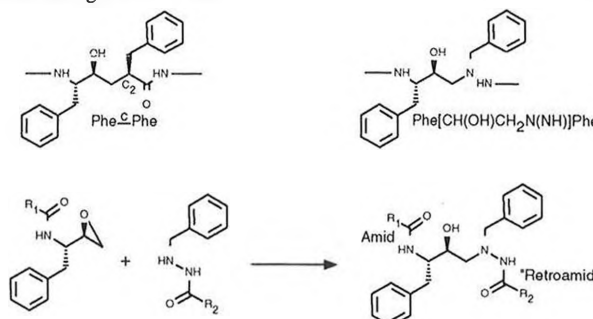
[3] Th.Stamm, H.W.Kouwenhoven, R.Prins, CH Pat. Anm. 02 699/92-1

Hydroxyethyl-hydrazin Dipeptid Isostere als Inhibitoren der HIV-1 Protease

G. Bold, E. Alteri, A. Fässler, M. Grütter, J. Rösel, M. Tintelnot-Blomley und M. Lang

Division Pharma, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

Ersatz des Phe-Phe Strukturelementes im Substrat der HIV-1 Protease durch ein neuartiges, nicht spaltbares Phe[CH(OH)CH₂N(NH)]Phe Dipeptid Isosteres führt zu potenten Inhibitoren dieser Aspartat-Protease ($\text{IC}_{50} \leq 0.1 \mu\text{M}$). Das Kohlenstoffatom C₂ des bekannten Phe^c Phe Dipeptid Isosteren ist hierin durch ein nichtplanareres Stickstoffatom ersetzt, was ein stereogenes Zentrum eliminiert. Zudem macht dies die Hydroxyethyl-hydrazin Dipeptid Isosteren über die Öffnung eines Epoxids mit Hydrazinderivaten leicht zugänglich. Acylierung der Hydrazinfunktion führt zu einem "Retroamid". Die Röntgenstrukturanalyse eines Enzym-Inhibitor Komplexes eines solchermaßen pseudosymmetrischen Dipeptid Isosteren ($\text{R}_1=\text{R}_2$) weist ein hochsymmetrisches Bindungsmuster auf.



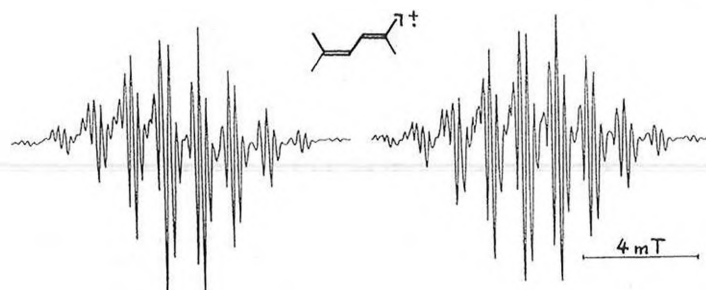
Reorientierungsdynamik organischer Radikalkationen in Zeolithen

Emil Roduner und Rowena Crockett

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, 8057 Zürich

Bei der Adsorption von Olefinen auf aktivierten Zeolithen werden spontan Radikalkationen gebildet, die mittels ESR beobachtbar sind. Die Spektren bezeugen teilweise erstaunliche Transformationen der organischen Komponenten als Folge einer beträchtlichen katalytischen Aktivität der Zeolithe bei Zimmertemperatur [1,2].

Durch quantitative Simulation (Bild rechts) der anisotropen Pulverspektren (links) werden die Hyperfein- und g -Tensor-Anisotropien bestimmt. Sie zeigen eine temperaturabhängige Teilausmittlung infolge einer durch sterische Verhältnisse in den Poren beeinflussten Reorientierungsdynamik [3].



1 E. Roduner, L.M. Wu, R. Crockett und C.J. Rhodes, *Catal. Lett.*, **14** (1992) 373.

2 R. Crockett und E. Roduner, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, im Druck.

3 E. Roduner, R. Crockett und L.M. Wu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) im Druck.

STM and TEM Studies of Platinum Particles Deposited on Graphite Powder

F. Atamny, D. Duff, Z. Bodnar and A. Baiker

Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland

The morphology of supported metal particles plays an important role in determining the catalytic activity and selectivity of structure sensitive reactions. The potential of STM for studying the surface structure of metal particles supported on high surface area supports such as graphite powders has so far not been fully demonstrated. Here we show that individual metal particles as well as the support can be investigated up to atomic resolution providing new insight into the surface morphology of such materials. The information obtained is of prime importance for understanding the structure-activity relationship of the catalyst.

Although a few STM studies on the Pt/graphite system have already been reported, they mostly used a flat substrate such as highly orientated pyrolytic graphite (HOPG) with relative low surface area (1-3 m²/g). In this work we present results taken on a platinum catalyst (prepared from a colloidal Pt precursor) supported on a relatively high surface area graphite powder (75 m²/g). This sample represents a bridge between model systems and real samples used in industrial chemical processes. The 2-dimensional-profile shape and size of the Pt imaged with STM are in agreement with the TEM results, but STM gives the additional information that the platinum species are flat with a distribution of heights. The height of such clusters has been determined; 'rafts' of platinum one or two atoms thick have been imaged. Atomic resolution of both platinum and support (graphite) has been simultaneously achieved with the STM.

Energietransfer in Atom-Molekül-Systemen

H. Meyer

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie
Freiestr. 3, CH3012 Bern

In diesem Beitrag sollen Resultate zur Messung zustandsspezifischer Produktwinkelverteilungen für verschiedene Energietransferprozesse vorgestellt werden. Neben der Absorption von Strahlung stellt der stossinduzierte Energietransfer den wichtigsten Mechanismus zur Aktivierung von Reaktanten dar (Arrhenius Gesetz). Für die mikroskopische Beschreibung hat sich das Konzept einer für das Molekülsystem charakteristischen Potentialfläche, die die Dynamik der Kernbewegung bestimmt, bewährt. Da zur Berechnung sowohl von ab-initio Potentialflächen als auch der Dynamik auf Näherungen nicht verzichtet werden kann, kommt den experimentellen Querschnittsmessungen eine grosse Bedeutung sowohl bei der Aufklärung von Anregungs- und Reaktionsmechanismen als auch beim Test theoretischer Methoden zu. Die aus Produktwinkelverteilungen bestimmten differentiellen zustandsspezifischen Querschnitte besitzen im Vergleich zu bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten einen deutlich höheren Informationsgehalt, da sie nur im geringen Mass dynamische Mittelungen beinhalten.

In einem konzeptionell neuen Streuexperiment mit antiparallelen, gepulsten Molekularstrahlen können erstmalig differentielle Querschnitte für eine Vielzahl von Systemen gemessen werden. So konnte die Rotationsanregung von NH₃ und NO in Stössen mit verschiedenen Edelgasen (X=He, Ne, Ar) untersucht werden. Für die NO-X Systeme wird mit der Anregung der Feinstrukturkomponente auch elektronischer Energietransfer beobachtet. Winkelverteilungen zur Vibrationsanregung niederfrequenter Moden sollen für die Streuung von Anilin diskutiert werden.

Règles de symétrie lors de l'attachement dissociatif d'un électron au toluène bromo-, chloro- disubstitué

Ch. Bulliard et M. Allan

Institut de chimie physique, Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg

L'étude par spectroscopie d'attachement dissociatif du chlorobenzène et du chlorure de benzyle a montré que le processus de rupture de la liaison carbone-halogène était gouvernée par des règles de symétrie [1].

La dissociation a lieu à partir d'une résonance de forme Π . Les fragments produits sont le radical phényle ou le radical benzyle à l'état sigma et l'anion halogénure à l'état 1S . La rupture d'une liaison carbone-halogène se trouvant dans le plan du système benzénique est donc interdite par symétrie. Lorsque cette liaison se trouve hors du plan de symétrie de la résonance, l'orbitale moléculaire σ_{C-X}^* peut coupler avec le système π et la dissociation est alors permise.

L'étude de composés dihalogénés mixtes permet d'observer directement la compétition entre ces deux dissociations. Elle confirme les résultats précédents: la rupture de la liaison benzylique se fait de manière bien plus efficace que celle de la liaison benzénique.

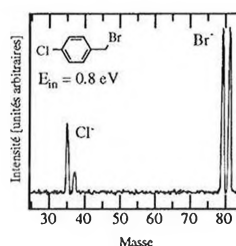


Fig. 1 Rendement d'ions halogénure lors de l'attachement dissociatif au bromure de p-chlorobenzyle

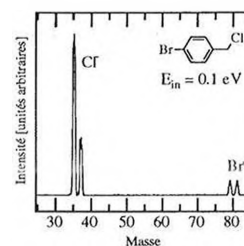


Fig. 2 Rendement d'ions halogénure lors de l'attachement dissociatif au chlorure de p-bromobenzyle

Vibronische und Hole-burning Spektroskopie von 2,3-Dimethylnaphthalin•Edelgas Clustern

Thierry Droz und Samuel Leutwyler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestr.3, CH-3000 Bern 9, Switzerland

Mittels 2-Farben resonanter 2-Photonen Ionisation- und Fluoreszenz-emissionsspektroskopie wurden am Molekularstrahl vibratorisch aufgelöste elektronische Spektren von 2,3-Dimethylnaphthalin•R_n (n=1-40) van der Waals Clustern aufgenommen; dabei steht R für He, Ne, Ar [1], Kr oder Xe. Als resonanter Übergang wurde eine $\pi\pi^*$ -Anregung des organischen Ring-systems im Bereich von 31'700 cm⁻¹ ausgenutzt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind die folgenden: Der elektronische Ursprung des Spektrums ($0_0^0S_1 \leftarrow S_0$) verschiebt sich mit zunehmender Clustergrösse n zu immer kleineren Energien. Diese 'spektrale Rot-Verschiebung', eine Stabilisierung des Substratmoleküls durch das umgebende Solvens R_n im angeregten Zustand S₁ relativ zum Grundzustand S₀, liefert wichtige Strukturinformationen zum Aufbau der Cluster. Die Spektren der kleinen Komplexe (n=1,2) zeigen zahlreiche diskrete Übergänge im Bereich 0-50 cm⁻¹ relativ zum Ursprung, welche sich als intermolekulare Schwingungen identifizieren lassen. Mit Hilfe der Discrete Variable Representation (DVR) Methode wurden für 2,3-Dimethylnaphthalin•Ar diese intermolekularen Moden quantenmechanisch exakt dreidimensional berechnet [2].

Für die meisten Cluster mit n≥2 konnten, in Abhängigkeit der Ionisationsenergie sowie der gewählten Bedingungen im Molekularstrahl, mehrere Isomere gleichzeitig beobachtet werden. Am Beispiel: n=2, R=Ar konnten mit Hilfe von Hole-burning Experimenten drei verschiedene Cluster-Topologien nachgewiesen werden [1].

[1] Th. Droz und S. Leutwyler, in Vorbereitung.

[2] M. Mandziuk, Z. Bacic, Th. Droz und S. Leutwyler, in Vorbereitung.

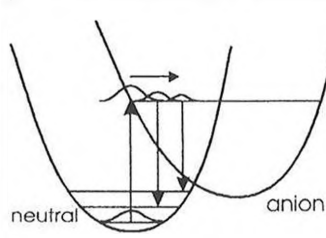
How do Molecules React to the Attachment of an Extra Electron? Vibronic Coupling in the Allene Negative Ion.

M. Allan

Institut de Chimie Physique de l'Université, Péroles, CH-1700 Fribourg

Vibronic coupling between diabatic states often causes profound changes of structure, often accompanied by symmetry-lowering, during excitation or ionization of molecules [1]. This effect is expected to be particularly interesting for short-lived negative ions (resonances) [2].

The symmetry and structure change in the temporary negative ion may be followed in an experiment measuring vibrational excitation by resonant electron impact [3]. A free electron of suitable energy is captured in a virtual orbital of a molecule to form a negative ion. The nuclei relax on the anion potential surface, sliding in those directions, in which bond lengths and angles



of the anion differ strongly from those of the neutral molecule. Spontaneous electron detachment takes place during the relaxation, and brings the system down into excited vibrational levels of the neutral molecule. Which vibrations are excited and to which degree is informative of the kind of structure change in the negative ion.

Only one or two totally symmetric vibrations are appreciably excited in many molecules, corresponding to stretch of those bonds, along which is the temporarily occupied virtual orbital antibonding. In contrast, the excitation of many vibrations is observed in allene. The excitation of antisymmetric C-C-C stretch and CH₂ twist vibration indicate Jahn-Teller distortion. The strong excitation of C-C-C bending vibration indicates a bent anion.

[1] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* 1983, 95, 221.

[2] H. Estrada, L. S. Cederbaum, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 152.

[3] O. Schafer, M. Allan, G. Szeimies, M. Sanktjohanser, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8180.

Single-layer MoS₂ auf Glimmer - Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie

A. Schumacher, L. Scandella, N. Kruse, R. Prins

Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Molekular dünne MoS₂-Teilchen wurden durch Exfolieren von Lithium-interkaliertem MoS₂-Pulver in Wasser hergestellt und nach der Trocknung an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht.

Übersichtsaufnahmen von etwa 2 x 2 µm² zeigen flache MoS₂-Teilchen, die die Glimmeroberfläche nicht vollständig bedecken. Die Höhe der Teilchen beträgt etwa 1,3 nm, was etwa der Einheitszelle in c-Richtung entspricht. Obwohl sich die Einheitszelle über zwei S-Mo-S Schichten erstreckt, liegen auf unseren Proben die MoS₂-Teilchen in Form von "single-layer" vor, die nur aus einer einzigen S-Mo-S Schicht bestehen. Es ist anzunehmen, dass während des Trocknens eine Wasserschicht von etwa 0,3 nm beidseitig des MoS₂ sowie auf der Glimmeroberfläche adsorbiert bleibt. Damit vergrössert sich die gemessene Höhe der "single-layer" um 0,6 nm (im Einkristall wäre eine einzelne S-Mo-S Schicht 0,62 nm dick). Ausser einzelnen MoS₂ "single-layer"-Teilchen kann man auf einigen Aufnahmen auch "double-layer"-Strukturen mit einer Höhe von etwa 2,6 nm finden.

Das Rasterkraftmikroskop bietet verschiedene Möglichkeiten, MoS₂ und Glimmer eindeutig zu identifizieren. Erstens konnten wir atomare Auflösung sowohl auf Glimmer als auch auf MoS₂ erreichen und anhand der Atomabstände die Materialien unterscheiden. Zweitens haben wir die lateralen Kräfte gemessen, die während des Abtastprozesses auf die Spitze ausgeübt werden (Lateral oder Friction Force Microscopy, LFM oder FFM). Diese Kräfte sind auf Glimmer deutlich grösser als auf MoS₂. Schliesslich haben wir mit dem Kraftmikroskop auch die Elastizität gemessen. Diese Messungen haben gezeigt, dass "single-layer"-MoS₂ weicher ist als Glimmer.

Die beiden zuletzt genannten Methoden zur Unterscheidung chemisch verschiedener Materialien sind insbesondere für Aufnahmen mit grossen Abtastbereichen geeignet.

Sulfonated Polyaniline: A Novel Cation Insertion Material For Ion Transfer Batteries.

C. Barbero, M.C. Miras, R. Kötz and O. Haas

Electrochemistry Section, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

Cation exchanging polymeric electrodes are interesting for cation transfer batteries which are advantageous due to the low electrolyte volume requirement. A possible route to produce such a polymer is the sulfonation of polyaniline (PANI). Sulfonated polyaniline (SPAN) was synthesised by sulfonation of the chemically produced polyaniline (PANI). Thin films of this product were deposited from its solution in aqueous ammonia. The composition and structure of the polymer films were investigated by reflection FTIR spectroscopy and XPS. Sulfonation of PANI introduces two new vibrational bands around 1050 cm⁻¹, attributed to the SO₃⁻ groups. The degree of sulfonation was about 40%, as determined from the XPS sulfur to nitrogen ratio of the films.

The ion exchange processes in the polymer were studied using two in-situ techniques: Probe Beam Deflection (PBD) and Quartz Crystal Microbalance (QCM). In acidic aqueous solution (0.1 M HCl) the PBD indicates that cations are expelled during the first and second oxidation step of SPAN. QCM results, however, show an increase of mass during the first oxidation process, which normally indicates anion insertion. The mass increase per mol of electrons is almost insensitive to the mass of the anion present in the bathing solution and is rather low, which is not characteristic for an anion exchanging process. Thus solvent incorporation must be assumed to be the mass determining process in addition to proton expulsion during oxidation. A partial contribution of anion exchange (10%) cannot be excluded. In non aqueous electrolytes the PBD results indicate cation expulsion during SPAN oxidation. In the same media, QCM results show a significant exchange of solvent during the ion exchange process.

The specific charge is more than 70 Ah/kg in aqueous solution and more than 65 Ah/kg in nonaqueous media.

Authors Index

Abbenhuis, H.C.L.	83	Crockett, R.	143	Grinberg, O.Y.	100
Abel, S.	23	Cunningham, Jr., A.F.	115	Gruber, K.	20
Abou-Hamdan, A.	97, 99	Cuntze, J.	120	Grütter, M.	142
Allan, M.	146, 148			Güdel, H.U.	71
Alsters, P.L.	9	Dadci, L.	99	Guidetti-Grept, R.	118
Alteri, E.	142	Dahmen, K.-H.	76, 77, 78, 79, 82	Gunthard, H.H.	42
Altmann, K.-H.	131	Damm, W.	37	Gupta, B.	29, 114
Amevor, E.	86	Daul, C.	40, 71	Gustafson, K.R.	13
Amurrio, D.	116	De Cola, L.	7	Güttler, F.	30
Anderegg, G.	81	Decosterd, L.A.	13		
Anthony, J.	18	Decurtins, S.	94, 95	Ha, T.-K.	42
Atamny, F.	145	Deiss, E.	36	Haas, O.	29, 105, 150
		Delaigue, X.	140	Hafner, A.	9
Baak, M.	119	Delgado, G.	10	Hänggi, G.	108
Baiker, A.	51, 52, 53, 113, 145	Deschenaux, R.	74	Hauser, A.	4
Bakhtmutov, V.I.	92	Deuschel-Cornioley, Ch.	58	Hauscherr, L.	6
Bakowies, D.	35	Dickhaut, J.	37	Hegetschweiler, K.	6
Balzani, V.	7	Diederich, F.	18, 120	Helm, L.	5, 97
Barbero, C.	150	Dienes, Z.	126	Henly, R.	14
Barigelletti, F.	7	Doludda, M.	130	Herrmann, J.	49
Bastian, M.	56	Droz, T.	147	Hilfenhaus, P.	60
Bats, J.	130	Dubler, E.	107, 108, 109	Holzner, A.	10
Baumgartner, M.	95	Duff, D.	145	Hosseini, M.W.	140
Becht, M.	77	Dupré, C.	115	Hug, P.	95
Béguin, A.	44	Duthaler, R.O.	9	Hund, H.-U.	75
Bellafrouh, K.	71			Hunziker, M.	93
Belser, P.	7	Emery, F.	22	Hüter, O.	23
Berka, J.	137	Eminger, R.	8		
Berke, H.	75, 87, 88, 89, 90, 92	Engel, N.	21	Imhof, D.	79
Bernardinelli, G.	116	Engweiler, J.	52	Imwinkelried, R.	131
Bernauer, K.	67	Eremenko, I.L.	75, 90	Iturraspe, J.	21
Bertea, L.E.	102	Eschenmoser, A.	10		
Bidell, W.	75	Evard, F.	65	Jakob, H.	62
Bigler, P.	111			Jänicke, M.	89
Björkstén, U.	31	Faber, D.	23	Jaun, B.	1
Bodnar, Z.	145	Fan, W.	33	Jauslin, P.	67
Bohrer, P.	132	Fässler, A.	142	Jefford, Ch.W.	17
Bold, G.	142	Fässler, T.	93	Jenny, T.	135
Boldi, A.M.	18	Fath, A.	63	Jestin, J.-L.	98
Bolm, C.	138	Felder, M.	138	Joho, F.	105
Bossmann, S.	32	Felder, P.	2	Judd, R.J.	57
Bourdin, B.	115	Finneiser, K.	128	Jung, B.	66
Bourquard, T.	110	Fischer, B.	109		
Boyd, M.	13	Foret, F.	137	Kaden, Th.A.	54, 55
Brand, G.	75	Frank, M.	7	Kaderli, S.	66
Brändle, M.	73	Franz, A.	119	Kandler, H.	88
Braun, A.M.	32	Frey, U.	96	Karger, B.L.	137
Breutel, C.	84	Fritsch, E.	75	Karlin, K.D.	66
Brücher, E.	100	Fröhlich, C.	51	Kastenholz, F.	130
Büchi, F.N.	29, 114	Furet, E.	34	Kausch, H.H.	27
Buechler, D.	24			Keese, R.	118
Bugnon, P.	98	Garcia-Garibay, M.	32	Keppler, B.	62
Bulliard, Ch.	146	Gauss, Ch.	88	Kilo, M.	51
Burger, U.	136	Geier, G.	69, 70	Kissner, R.	69
Bürgi, H.-B.	41	Gerber, P.	118	Koch, G.	134
Bürgi, T.	92	Gerfin, T.	77, 82	Koch, P.	65
Bürgi, Th.	41	Gervasio, G.	96	Koessler, J.L.	139
		Ghisletta, M.	6	Köhler, K.	52, 100
Calzaferri, G.	73	Giese, B.	23, 37	Koller, A.	75
Cao, R.	57	Giusti, G.	70	Konrad, C.	91
Cardellina II, J.H.	13	Gloor, A.	101	Köppel, R.A.	51
Carrupt, P.-A.	33	Goll, W.	91	Kosztics, I.	74
Chapiro, A.	114	González, G.	100	Kötz, R.	106, 150
Chen, D.	56	Gossauer, A.	21	Kouwenhoven, H.W.	102, 127, 141
Chottard, J.-C.	98	Gotti, A.	101, 127	Kradolfer, T.	6
Clardy, J.	13	Gourdet, S.	128	Kratky, Ch.	20
Comba, P.	59, 60, 61, 62, 63, 64, 91	Graf, M.	104	Kräutler, B.	20
Comparone, A.	55	Gramberg, D.	122	Kruse, N.	26, 149
Consiglio, G.	86	Grätzel, M.	31, 39	Kubel, F.	3
Cragg, G.M.	13	Grell, E.	130	Kündig, E.P.	15, 115, 116, 117
Croci, M.	30	Gremaud, G.	124	Küstners, E.	112

Lang, F.-R.	76	Plakhotnik, T.	30	Tintelnot-Blomley, M.	142
Lang, M.	142	Plappert, E.C.	78	Togni, A.	49, 83, 84
Lavaux, J.	128	Plappert, L.	82	Tsai, R.-S.	33
Lebedev, Y.S.	100	Pombo-Villar, E.	24	Tschumper, A.	141
Lehmann, Ch.	14	Portmann, A.	112	Turro, N.J.	32
Leipoldt, J.G.	97	Powell, D.H.	100		
Lerf, C.	50	Pregosin, P.S.	46, 47, 48, 49	Vauthey, E.	28
Leutwyler, S.	41, 147	Prins, R.	101, 102, 103, 127, 141, 149	Veghini, D.	87, 88
Liang, G.	56	Püntener, K.	46	Venanzi, L.M.	80, 85
Liu, R.	15			Vergani, D.	127
Lorenzi, G.P.	121	Qiongzhong, J.	85	Vionnet, J.-P.	25
Lottaz, P.A.	136	Quinkert, G.	130	Vogel, P.	22, 126
Lu, Z.-H.	17			Vögtle, F.	7
Ludi, A.	57	Radinov, R.N.	12		
Luther, St.	60	Ramondenc, Y.	20	Waals, A. v.d.	118
		Renaud, P.	25, 110	Walder, L.	11
Maciejewski, M.	53	Renn, A.	30	Wang, Y.	104
Mäcke, H.R.	65	Rétey, J.	133	Weber, H.-P.	24
Maeder, M.	98	Rheinwald, G.	43, 44	Weber, J.	34, 71, 113
Marendaz, J.-L.	74	Ripa, A.	15	Wei, N.	66
Marti, P.E.	53	Robinson, J.A.	19, 122	Weigand, W.	45
Marty, M.	16	Robl, C.	45	Wendeborn, S.	10
Maskus, M.	11	Roduner, E.	143	Wetterich, F.	37
Matt, P. von	134	Roodt, A.	97	Wild, U.P.	30
McMahon, J.	13	Rösel, J.	142	Winnik, F.M.	32
Medici, L.	103	Rothe-Streit, P.	9	Wokaun, A.	51
Mehadji, C.	40	Rüegger, H.	48		
Meister, G.	43	Ruffieux, V.	72	Xu, L.H.	117
Merbach, A.E.	96, 97, 98, 99, 100	Ruiz, M.	24		
Meyer, H.	144			Yu, G.	27
Meyer zu Altenschildesche, H.	68	Salzmann, R.	47		
Micskei, K.	100	Santiago, J.	74	Zbinden, P.	99
Minder, B.	113	Sauter, G.	11	Zelevsky, A. von	7, 52, 100
Miras, M.C.	150	Savary, F.	34	Zhou, D.-L.	11
Moser, H.	129	Scandella, L.	149	Zhou, Q.-L.	125
Moser, J.	31	Schär, M.	129	Zhu, F.	107
Moser, J.-E.	39	Scherer, G.G.	29, 114	Zuberbühler, A.D.	66, 98
Mosimann, H.	126	Schläpfer, C.W.	50, 52, 73	Zürcher, W.	129
Moulet, B.	96	Schmalle, H.W.	94, 95, 107	Zwahlen, C.	96
Muhr, H.J.	93	Schmatloch, V.	26	Zwicky, C.	103
Müller, B.	48	Schmid, V.	135		
Müller, K.	14	Schneuwly, P.	94		
Müller, O.	137	Schnyder, A.	84		
Murata, Y.	13	Schnyder, B.	106		
		Schubert, C.	133		
Neier, R.	16, 119	Schumacher, A.	149		
Nesper, R.	68, 105	Schütz, M.	41		
Netscher, Th.	132	Schwalm, O.	113		
Nguyen, T.Q.	27	Schwenninger, R.	20		
Nickl, J.	52	Seel, Ch.	7		
Niedermann, M.	75	Seiler, P.	18		
Nock, B.	65	Sepiol, J.	30		
Nonella, M.	38, 108	Shapiro, G.	24		
Novák, P.	105	Sickmüller, A.	64		
Novotortsev, V.M.	90	Sigel, H.	56		
Nüesch, F.	39	Skouroumounis, G.K.	123		
		Solladié-Cavallo, A.	139		
Obrecht, D.	14	Song, B.	56		
Oppolzer, W.	12	Stamm, Th.	141		
Oswald, H.R.	94	Stebler, S.	59		
Ottaviani, M.F.	32, 100	Steck, A.	111		
Owens, L.	120	Steiner, J.R.	13		
		Stoeckli-Evans, H.	43, 44, 104		
Pan, W.	32	Storck, B.	54		
Pannell L.K.	13	Ströhle, M.	60		
Pariat, Y.	137	Stypinski, B.	81		
Parsons, I.C.	13	Sülü, M.	80		
Patzelt, H.	19	Sun, X.	121		
Pfaltz, A.	125, 134	Süss-Fink, G.	43, 44		
Phan, T.	20				
Philp, D.	18	Tabacchi, R.	123, 124		
Pieles, U.	129, 131	Testa, B.	33		
Pirotta, M.	30	Thiel, W.	35		
Pitsch, S.	10	Thilgen, C.	120		
Pittet, P.A.	99	Thommen, M.	118		

Chimia 47 (1993) 302–306
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Insect Juvenile Hormone Mimics: A Chemical Metamorphosis from Terpenoid Esters to Aryloxy-Dioxolanes

Friedrich Karrer, Hartmut Kayser, Hans Peter Buser, and Gerardo M. Ramos Tombo*

Abstract. The 1,3-dioxolane derivative **5** is a potent juvenile hormone mimic. The stereoselective synthesis of its stereoisomers **6–9** was based on the chiral glycerol derivative **12**. Three different approaches to this central compound **12** were investigated: using chiral building blocks, enantioselective catalytic hydrogenation, and stereoselective crystallization. The latter is the most suitable for large scale synthesis. *In vivo* testing of the different stereoisomers on *Nauphoeta cinerea* showed that the juvenoid activity is mainly associated with the (2*R*,4*S*)-**6** isomer.

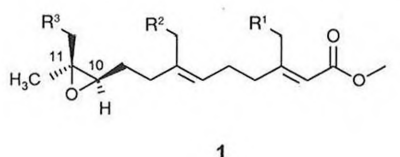
The nonselective synthesis of **5** [3f] involves the reaction of 4-(3-fluorophenoxy)phenol (**10**) [5] with glycidol (**11**) catalyzed by a quaternary ammonium salt. Acid-catalyzed acetalization of the obtained diol **12** with propanal affords a 1:1 mixture of the *cis* and *trans* diastereoisomeric acetals **5** [6] which were separated by chromatography on silica gel. Testing the *cis*- and *trans*-racemates showed that activity as insect growth regulator was mainly associated with the racemate *cis*-**5**. In order to determine the influence of the absolute configuration [7] on the biological activity, an enantioselective entry to the *cis*-stereoisomers (2*R*,4*S*)-**6** and (2*S*,4*R*)-**7** was needed [8].

The chiral glycerol derivative (2*R*)-**12** was the central compound in the chosen approach to the target structures. Three different enantioselective syntheses of (2*R*)-**12** were investigated: a classical chiral building block approach, an enantioselective catalytic approach [9], and a non-conventional stereoselective crystallization approach [9].

Introduction

Since their discovery in the late 60's [1a–c], the insect juvenile hormones (JH's, **1**) drew the attention of many research laboratories at universities and in industry [1d–g]. Besides intensive work on the synthesis and the biological activity of the natural JH's efforts were concentrated on the development of mimics possessing an increased chemical and metabolic stability as well as a pronounced biological activity and selectivity [2]. A major research breakthrough was achieved by the replacement of the, for practical purposes unstable epoxy-containing sesquiterpene unit in the natural JH's **1** by a phenoxyphenoxy moiety (**2**) [3]. Further modifications led to **3** and the commercially successful compound **4** [4]. Milestones of this development are illustrated by the *Formulae 1–5*.

In the present article we describe the synthesis of a very potent 4-phenoxy-phenoxy JH-mimic, 2-ethyl-4-[4-(3-fluorophenoxy)phenoxy]methyl-1,3-dioxolane (**5**), as well as the influence of the stereochemistry on the biological activity of its stereoisomers **6–9** as insect growth regulators.

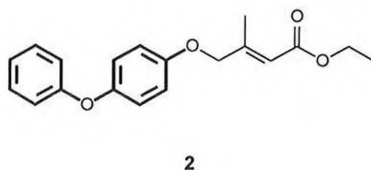


natural JH's

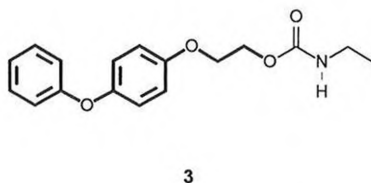
(1967) [1][2]

R¹ – R³ = H or CH₃

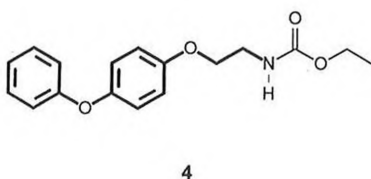
abs. configuration: (10*R*, 11*S*)



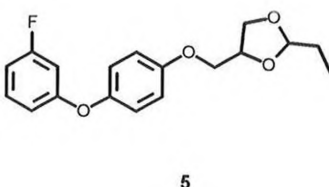
(1972) [3a,b]



(1975) [3a,c]

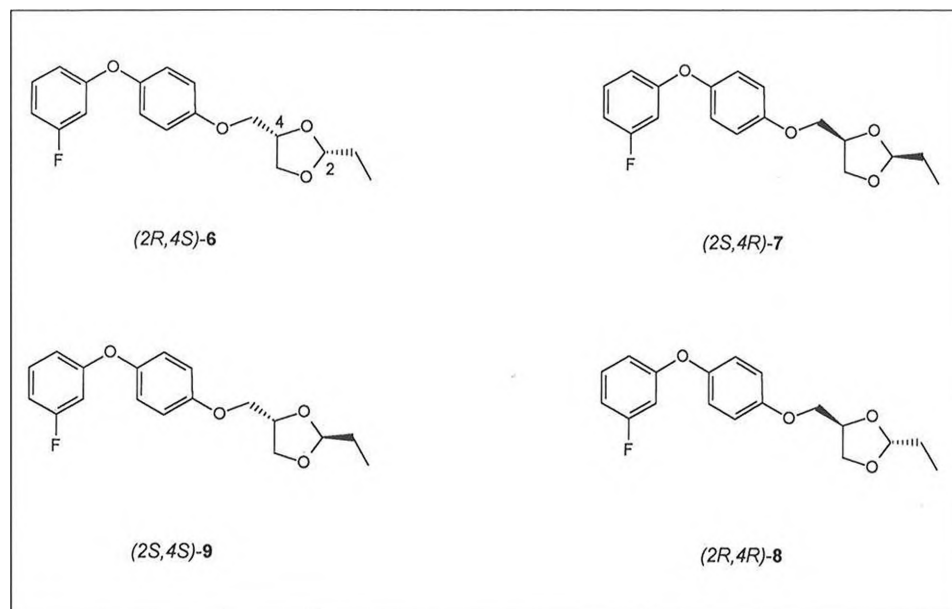


(1978) [4a,b]

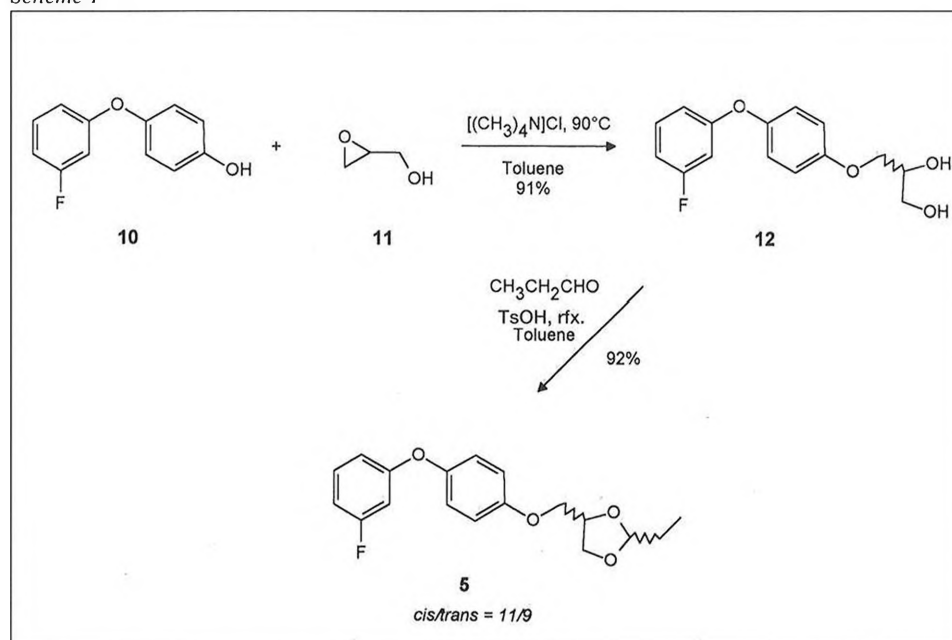


(1986) [3f]

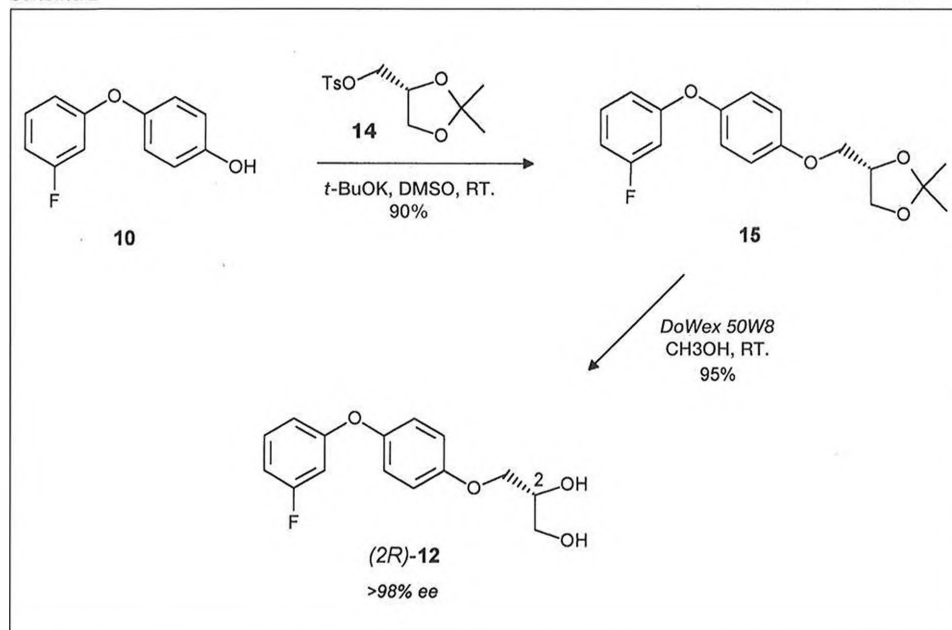
*Correspondence: G.M. Ramos Tombo
 R&D Plant Protection
 Ciba-Geigy Ltd.
 CH-4002 Basel



Scheme 1



Scheme 2



The 'Chiral-Pool' Approach (Scheme 2)

The base-mediated substitution of the tosylate by the phenoxy-phenoxy group of **10** in the commercially available C₃-chiral building block **14** afforded, after acid-catalyzed methanolysis of the resulting dimethyldioxolane **15**, the desired diol (2R)-**12** in 85% overall yield and *e.e.* >98%. The first step of this very straightforward process is very sensitive to the base and solvent used. For instance, the use of NaH in DMF decreases the yield of this substitution to 40–50%.

Enantioselective Catalytic Hydrogenation (Scheme 3)

The enantioselective catalytic hydrogenation of functionalized ketones to the corresponding highly enantiomerically pure hydroxy compounds has made impressive progress in recent years [10].

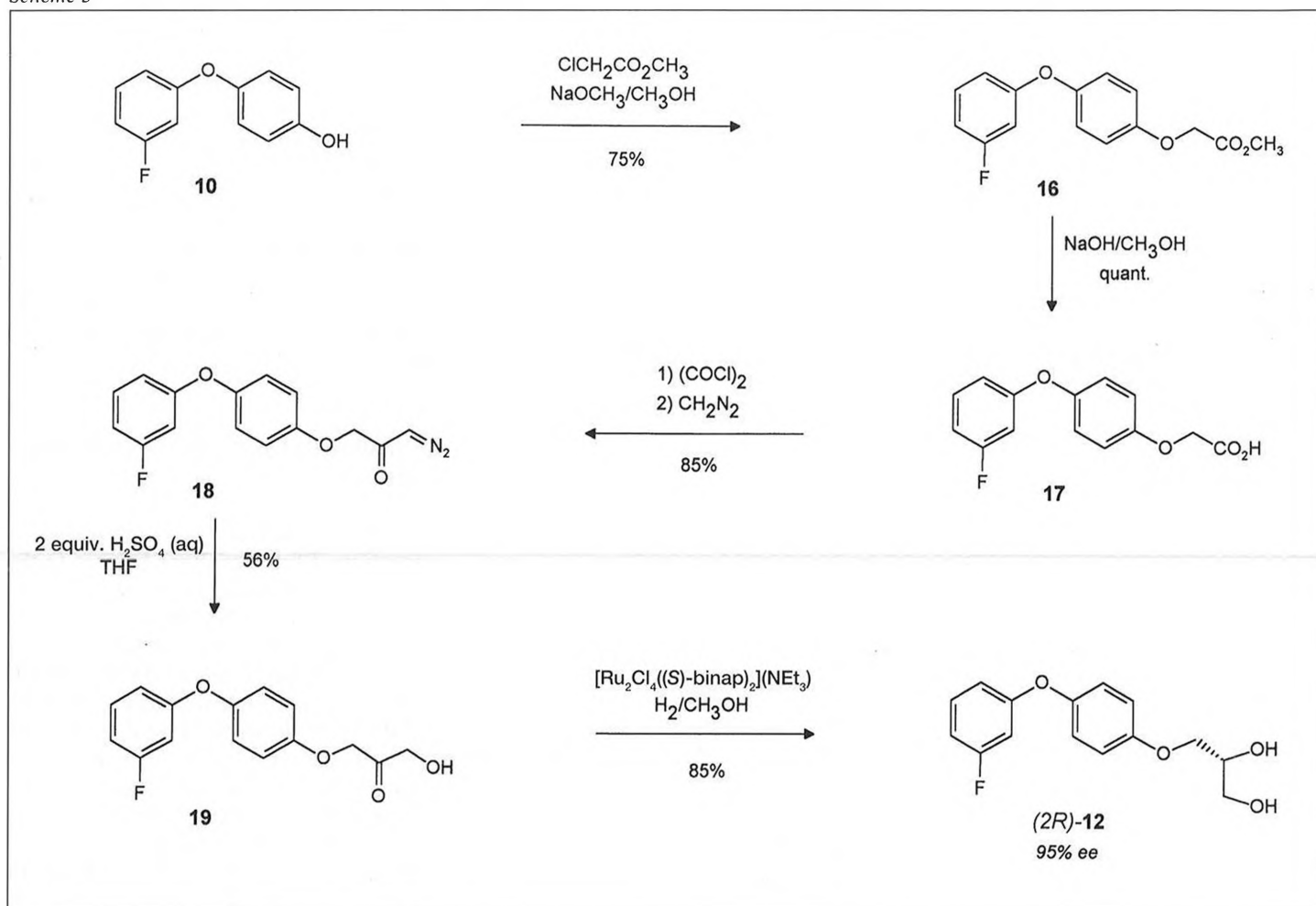
The α -hydroxy-ketone **19** was considered as a suitable substrate to be hydrogenated to (2R)-**12** using Ru-binap catalysts [10]. It was synthesized in the following straightforward manner. Treatment of 4-(3-fluorophenoxy)phenol (**10**) [5] with methyl chloroacetate in the presence of base afforded the methyl-aryloxy-acetate **16** [11] in 75% yield. The latter was converted into the α -diazoketone **18** (via **17**) using standard procedures [12]. Treatment of **18** with aqueous H₂SO₄ in THF led to the desired α -hydroxy ketone **19** in a moderate yield [13]. The key step, the enantioselective hydrogenation of **19** to the diol (2R)-**12**, proceeded smoothly in high chemical and optical yields (85%, *e.e.* >95%) [9] with [Ru₂Cl₄(S)-binapP₂](NEt₃) [14] as catalyst.

Stereoselective Crystallization (Scheme 4)

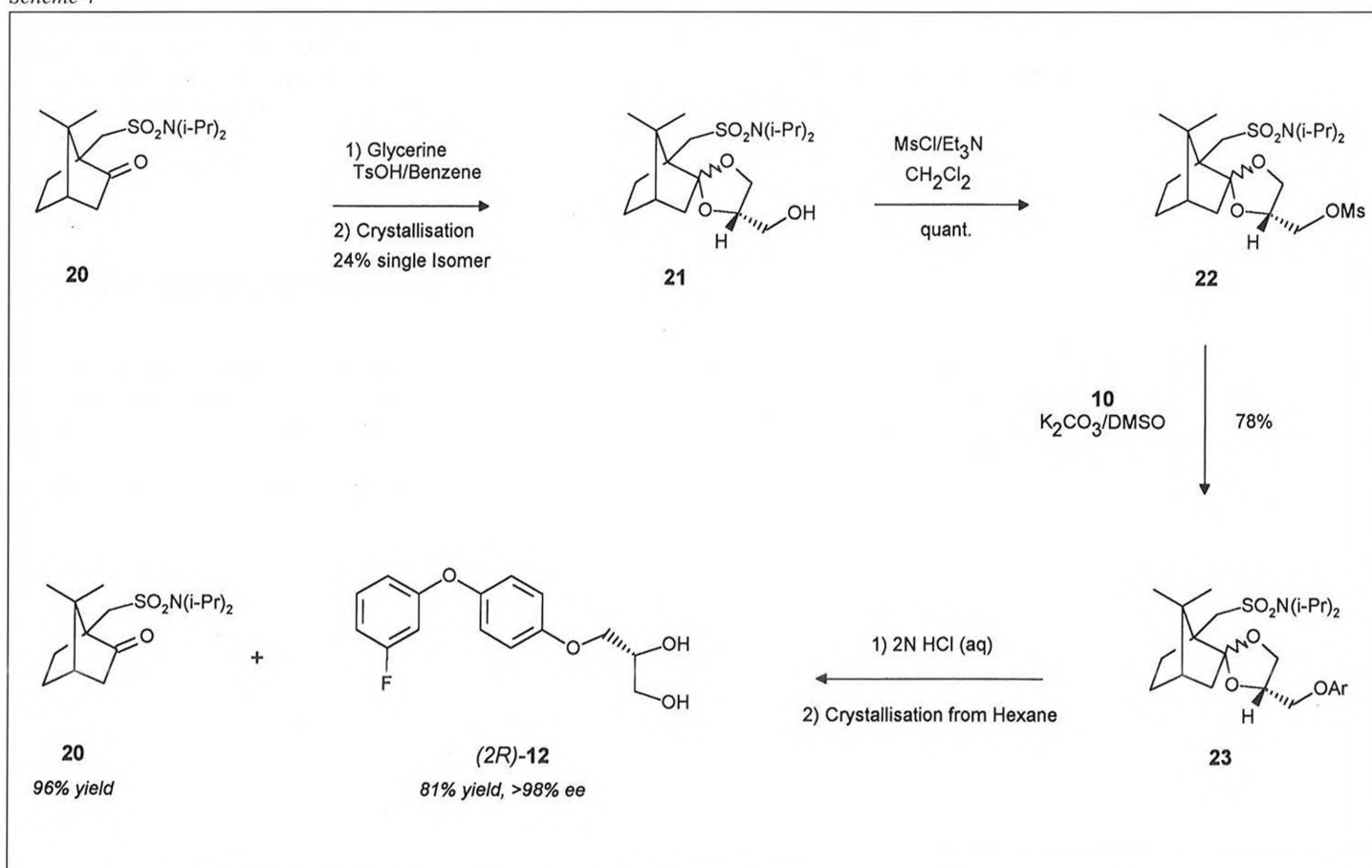
After having established two practicable laboratory scale approaches to the diol (2R)-**12**, we turned our attention to the preparation of enantiomerically enriched propanediol derivatives using *N,N*-diisopropyl-10-camphorsulfonamide as chiral auxiliary [15], a method well-suited for scale-up.

In order to obtain the required (2R)-configuration in the target molecule, the (1R)-camphor-10-sulfonamide **20** [16] was used as starting material. In analogy to described procedures [15], one diastereoisomeric acetal **21** was formed preferentially (38% and 59% based on conversion, resp.) upon acetalization of (1R)-**20** with glycerol under acid catalysis. The acetal **21** was isolated in diastereoisomerically

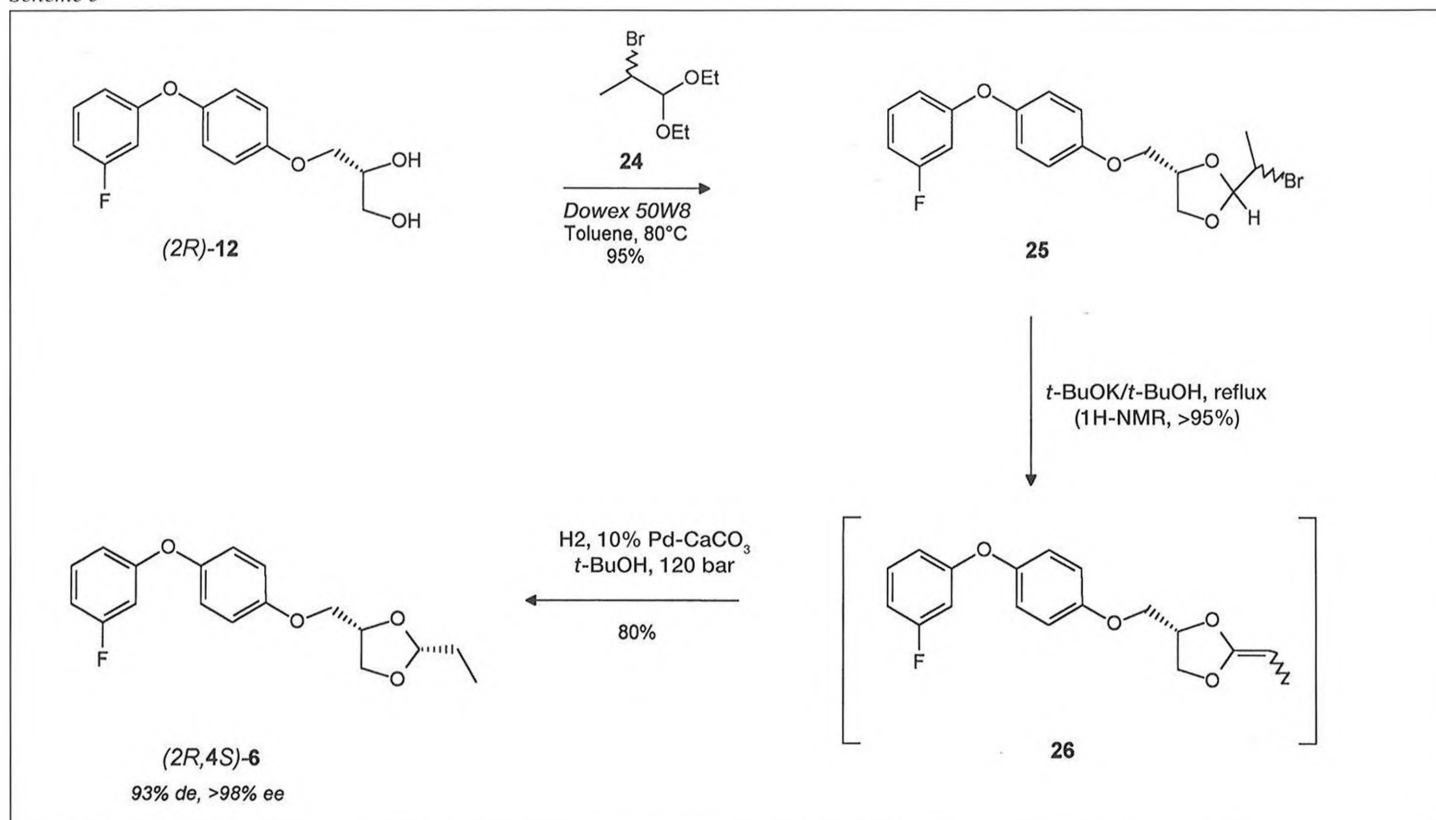
Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



pure, crystalline form. In spite of extensive optimization attempts, full conversion of **(1R)-20** could never be achieved. However, the mixture of the three minor diastereoisomeric acetals could be equilibrated under the above acetalization conditions to a mixture of all four diastereoisomers containing again *ca.* 60% of the desired crystalline isomer **21**. The free hydroxy group in **21** was substituted by 4-(3-fluorophenoxy)phenol [5] using standard procedures [9]. Hydrolysis of the aryl

ether **23** to the diol **(2R)-12** and the auxiliary **20** was carried out using aqueous acid in CH_3OH . From the crude mixture of the two reaction products the diol **(2R)-12** was isolated in high chemical and optical yields (81%, *e.e.* >98%) by crystallization from hexane. The chiral auxiliary **(1R)-20** was recovered from the mother liquors in almost quantitative yield [9].

The described approach to the diol **(2R)-12** fulfills the requirements for a large-scale process, assuming the acetalization

step can be brought to high efficiency either through full conversion or by recycling of the minor isomeric products.

At this stage of the work, small isomerically pure samples of all four isomers **6–9** for laboratory scale biological testing were obtained by acetalization of enantiomerically pure **(2R)-** or **(2S)-12** with propanal, and subsequent chromatographic separation of the *cis*- and *trans*-stereoisomers on silica gel. In order to obtain preparative amounts of the desired *cis*-

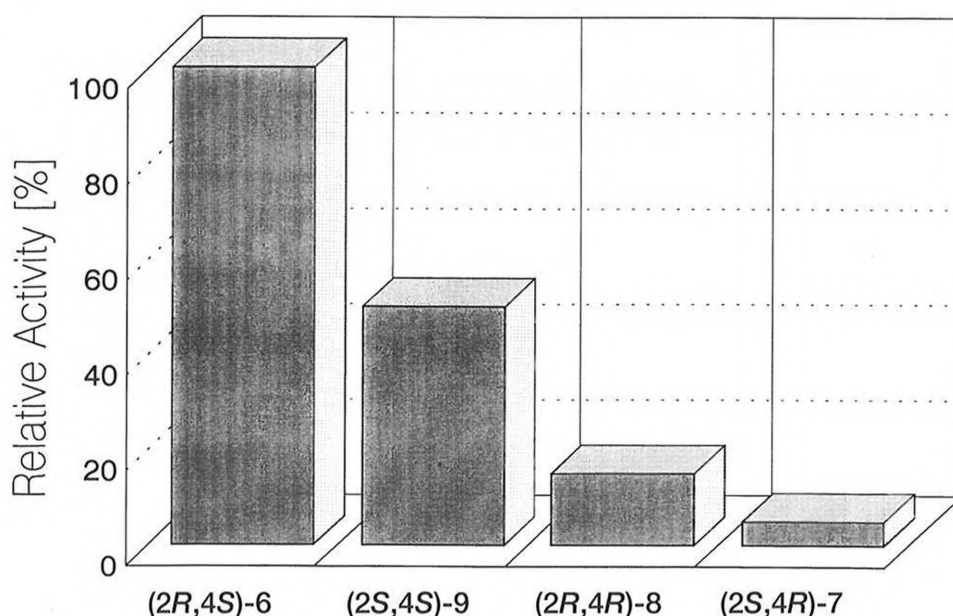


Figure. In vivo activity of the di-oxolane stereoisomers against *Nauphoeta cinerea*

stereoisomers in the target disubstituted dioxolanes, we focused our efforts on irreversible, stereoselective dioxolane formation.

Ketene-acetal Hydrogenation (Scheme 5)

The face-selective heterogeneous catalyzed hydrogenation of an appropriate ketene-acetal proved to be the best solution to this problem. Acid-catalyzed trans-acetalization of α -bromo-propionaldehyde-diethylacetal (**24**) [17] with the diol (2*R*)-**12** afforded the bromoethyl-dioxolane **25** in good yield. Elimination of HBr with *t*-BuOK in *t*-BuOH and *in situ* hydrogenation of the ketene acetal **26** using 10% Pd/CaCO₃ as catalyst gave the desired *cis*-2,4-disubstituted 1,3-dioxolane **6** in gram-scale, in 80% yield with d.e. = 93%.

In vivo Juvenoid Activity (Fig.)

The biological activity as juvenoids of the isomers of the dioxolane **5** was assessed *in vivo* on the cockroach *Nauphoeta cinerea* on the basis of differences in size, shape, and coloration of various body parts (e.g. wings) which are known to be under the control of juvenile hormone [18]. The different isomers were injected in olive oil solution into pre-adult stages (nymphes). The evaluation of the juvenoid activity was based on five different morphological characteristics, each of which were quantified using a scoring system.

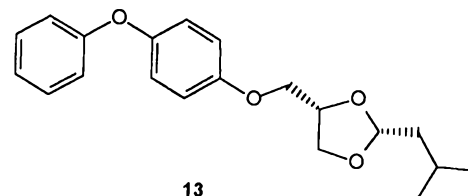
According to the observed morphological effects, the studied dioxolanes clearly act as juvenoids. In the low-dose range (<0.5 μ g/insect), this activity is even superior to that of natural juvenile hormone III. This is probably due to a higher metabolic stability of the synthetic compound. The relative activities of the four stereoisomers of **5** are summarized in the Figure.

Apparently, the configuration at C(4) of the dioxolane ring is of major relevance for the biological activity of the isomers of **5**. In this context, it was also demonstrated, that there is no epimerization at C(2) at biological pH values.

The *in vivo* biological activity is mediated by the juvenile hormone receptor,

which has a high preference for the natural (10*R*)-isomer of juvenile hormone compared to the (10*S*)-isomer [18]. It is interesting to note that, in a competition assay with the radiolabeled natural juvenile hormone the hormone carrier protein in the insect's hemolymph did not at all bind any of the isomers of the juvenoid dioxolane **5**.

Received: July 12, 1993



- [1] a) H. Röller, J. S. Bjerke, *Life Sci.* **1965**, *4*, 1617; b) H. Röller, K. H. Dahm, C. C. Sweely, B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 190; c) K. J. Judy, D. A. Schooley, L. L. Dunham, M. S. Hall, B. J. Bergot, J. B. Sidall, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1970**, *70*, 1509; d) K. H. Dahm, B. M. Trost, H. Röller, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5292; e) P. Loew, W. S. Johnson, *ibid.* **1971**, *93*, 3765; f) E. J. Corey, *Bull. Soc. Entomol. Suisse* **1971**, *44*, 87; g) D. J. Faulkner, M. R. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3766.
- [2] a) C. A. Henrick, in 'Insecticide Mode of Action', Ed. J. R. Coats, Academic Press, San Diego, 1982, p. 315; b) K. Sláma, in 'Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology', Eds. G. A. Kerkut and L. I. Gilbert, Pergamon Press, Oxford, 1985, Vol. 11, p. 357; c) C. A. Henrick, G. B. Staal, J. B. Sidall, *J. Agric. Food Chem.* **1973**, *21*, 354; d) K. Sláma, M. Zaoral, *Science* **1970**, *170*, 92; e) W. S. Bowess, *ibid.* **1968**, *161*, 895; f) *ibid.* **1969**, *164*, 323.
- [3] a) F. Karrer, S. Farooq, in 'Regulation of Insect Development and Behaviour', Eds. F. Sehnal, A. Zabza, J. J. Menn, and B. Cymborowski, Wrocław Tech. Univ. Press, Wrocław, 1981, Part I, p. 289; b) F. Karrer, U.S. Pat. 4.069.344 and 4.172.146 (10.5.1972), *Ciba-Geigy Ltd.*; c) F. Karrer, U.S. Pat. 4.080.470 (22.8.1975), *Ciba-Geigy Ltd.*; d) C. A. Henrick, in 'Insect Chemical Ecology', Ed. I. Hrdý, Academia Prague and SPB Acad. Publ., The Hague, 1991, p. 429; e) F. Karrer, R. Scheurer, A. Herzog, '3rd Int. Congr. Pestic. Chem.', Helsinki, 1974, Abstr. No. 378; f) F. Karrer, U.S. Pat. 4.971.981 (19.1.1987), *Ciba-Geigy Ltd.*
- [4] a) U. Fischer, F. Schneider, R. Zurflüh, U.S. Pat. 4.215.139 (17.3.1978), *F. Hoffmann-La Roche AG*; b) P. Masner, S. Dorn, W. Vogel, M. Kälin, O. Graf, E. Günthart, in 'Regulation of Insect Development and Behavior', Eds. F. Sehnal, A. Zabza, J. J. Menn, and B. Cymborowski, Wrocław Tech. Univ. Press, Wrocław, 1981, Part II, p. 809.
- [5] a) R. Zurflüh, P. Urech, EP072.475 (1982), *F. Hoffmann-La Roche AG*; b) H. Meerwein, in 'Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie', Ed. E. Müller, Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Band VI/3, p. 85, 145.
- [6] The configuration in this series of 2,4-disubstituted 1,3-dioxolanes was determined by X-ray structural analysis of the crystalline derivative **13** [7]. The correlation to other compounds in this series was then performed by ¹³C-NMR analysis.
- [7] G. Rihs, *Ciba-Geigy Ltd.*, Basel, unpublished results.
- [8] Below, the synthetic work will be described for the (2*R*)-aryloxy-glycerol series. All the discussed reactions were also performed with the corresponding (2*S*)-isomer with almost identical chemical and optical yields. The e.e.'s were determined by HPLC chromatography on a *Chiralcel-OD* (Daicel) column: hexane/2-propanol, 1ml/min, UV-detection at 230 nm.
- [9] H. P. Buser, F. Spindler, submitted to *Tetrahedron Asymmetry* **1993**.
- [10] a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345; b) M. Kitamura, T. Okhuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Otha, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629.
- [11] B. Shivarama Holla, B. Kalluraya, S. C. Nath, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 549.
- [12] a) H. M. Fales, T. M. Jaoumi, J. F. Babashak, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 2302; b) L. Long, Jr., A. Burger, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 852; B. Eistert, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 185.
- [13] J. H. Burkhalter, J. Sam, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 187.
- [14] a) T. Ikariya, Y. Ishii, H. Kawano, T. Arai, M. Saburi, S. Yoshikawa, S. Akutagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 922; b) H. Kawano, T. Ikariya, Y. Ishii, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1571; c) D. Taber, L. Silverberg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4227.
- [15] C.-Y. Hsu, Y.-S. Lin, B.-J. Uang, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*, 219.
- [16] W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5885.
- [17] H. A. Davis, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2321.
- [18] H. Kindle, M. Winistörfer, B. Lanzrein, K. Mori, *Experientia* **1985**, *45*, 356.

Chimia 47 (1993) 307–312

© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft

ISSN 0009–4293

Gedenk-Symposium zu Ehren von Professor *Silvio Fallab*

Einleitung

Thomas A. Kaden, Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

Mit dem am 27. Mai 1993 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel abgehaltenen Gedenk-Symposium zu Ehren von Prof. *Silvio Fallab*, der am 23. Februar 1993 verstarb, wurde seine Tätigkeit als Lehrer und Forscher gewürdigt.

Silvio Fallab startete seine wissenschaftliche Laufbahn als Doktorand bei Prof. *Hans Erlenmeyer*. Danach war er Postdoktorand am MIT in Boston, wo er neben seiner Arbeit, die eher in organischer Richtung zielte, den ersten Kontakt mit der damals dort entwickelten Computertechnologie erlebte, die ihn dann während seines ganzen Lebens faszinierte. Zurück in Basel habilitierte er sich 1955 in anorganischer und analytischer Chemie. 1960 folgte die Ernennung zum a.o. Professor und 1966 die zum o. Professor. Nach dem Tode vom Prof. *Erlenmeyer* wurde er Vorsteher des Instituts für Anorganische Chemie, das er während eines Vierteljahrhunderts mit grossem Können und Geschick geleitet hat. 1970 übernahm *Silvio* die Aufgaben und Pflichten des Dekans der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät und 1989 wurde er bei der Gründung des Departements Chemie zum ersten Vorsteher gewählt.

Die Arbeitsgebiete von *Silvio* sind breit gefächert. Im Zentrum stand die Koordinationschemie, mit einem speziellen Interesse für die Korrelation zwischen Reaktivität und Struktur der Komplexe. Dabei hat *Silvio* immer wieder versucht, die Resultate auf molekularer Ebene zu deuten und damit eine tiefere Einsicht in die natürlichen Zusammenhänge zu gewinnen. Als Messmethoden hatte er die Spektrophotometrie, die Polarographie, die Potentiometrie und die Kinetik gewählt. Seine Faszination für Computer führte dazu, dass dieses Hilfsmittel schon sehr früh im Labor auftauchte und zunächst für kinetische Probleme, dann für Rechnungen zu 'molecular modelling' eingesetzt wurde.



Das wissenschaftliche Werk von *Silvio Fallab* ist in über hundert Publikationen dokumentiert. Sein Interesse galt der Reaktivität von O₂ mit Metallkomplexen, sowohl vom kinetischen Standpunkt der Autoxidationsgeschwindigkeit, wie auch von der thermodynamischen Fragestellung der reversiblen Koordination von O₂ an einem Metall-Zentrum. Zur Abklärung dieser Problematik wurden in Zusammenarbeit mit der von ihm gegründeten Abteilung für Röntgen-Kristallographie eine grosse Anzahl binuklearer Co^{II}-O₂-Komplexe gemessen. Daneben begann *Silvio* 'molecular modelling' einzusetzen, um die beobachteten Strukturen besser zu verstehen. Solche Studien führte *Silvio*, solange es ihm die Krankheit erlaubte,

weiter und perfektionierte seine Programme.

Während seiner Tätigkeit als Lehrer und Forscher hat sich *Silvio* auch um den akademischen Nachwuchs gekümmert. So sind aus seiner Schule neun Dozentinnen und Dozenten hervorgegangen. Die grösste Gruppe finden wir, wie erwartet, in Basel am Institut (PD Dr. *M. Zehnder*, Prof. *A. Zuberbühler*, Prof. *Th. Kaden*) und im Kantonspital (Prof. *H. Mäcke*), aber auch in Neuchâtel (Prof. *K. Bernauer*), in Zürich (Prof. *D. Vonderschmitt*, Prof. *K. Wüthrich*), in Heidelberg (Prof. *P. Comba*), und sogar in Australien (Dr. *M. Maeder*) haben sich einige niedergelassen. Zum Gedenk-Symposium sind alle seine Schüler zusammengekommen, um den Einfluss und die Ausstrahlung, die *Silvio* auf die Chemie der nachfolgenden Generation ausgeübt hat, durch Vorträge über ihre Forschungsgebiete aufzuzeichnen. Ausserdem hat sich Prof. *Luigi M. Venanzi* von der ETH-Zürich als Gastreferent spontan für einen einleitenden Vortrag zur Verfügung gestellt.

(Autoreferat)

Homogene Katalyse mit kationischen Übergangsmetall-Komplexen als Lewis-Säuren

Luigi M. Venanzi, Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zürich

Kationische Übergangsmetall-Komplexe, die labile Liganden enthalten, zeigen deutliche Lewis-Säure-Eigenschaften und werden zunehmend als Katalysatoren für eine Vielzahl von organischen Reaktionen eingesetzt.

Kürzliche Entwicklungen haben gezeigt, dass Kationen wie z.B. $[\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) und $[\text{M}(\text{MeCN})_2(\text{diphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; diphos = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) aktive Katalysatoren für die Bildung von Acetalen und Ketalen sind [1][2]. Sie sind nicht nur aktiver als protonige Säuren, sie sind auch zur Funktionalisierung von Säure-empfindlichen Substraten besonders geeignet.

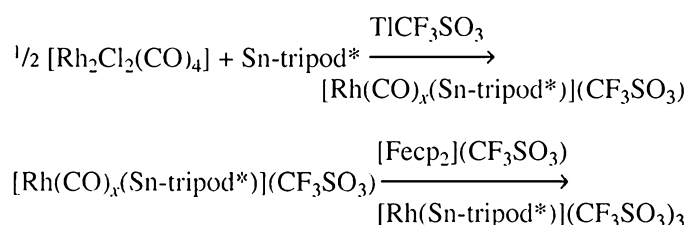
Es ist nun gezeigt worden [3], dass auch die Ru^{II} -Komplexe $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{etp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (etp = $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$), ebenso wie $[\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{etp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ wirkungsvolle Katalysatoren für die oben genannte Reaktion sind. Ihre Aktivität nimmt wie folgt ab: $[\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 > [\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{etp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 > [\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 > [\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{etp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Die Lewis-Säure-Eigenschaften von Kationen der oben genannten Typen können verstärkt werden, wenn man Komplexe mit triphos-artigen Liganden benützt, welche ($m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$)-Gruppen als terminale Substituenten enthalten, wie z.B. $\text{CF}_3(\text{triphos})$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2)_3$. So kann der Komplex $[\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{CF}_3\text{-triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ als Katalysator für die Funktionalisierung von Diaryl-ketonen eingesetzt werden.

Ausserdem sind die kationischen Ru- und Rh-Komplexe sehr aktive Katalysatoren für die Tetrahydropyranisierung von sperrigen Alkoholen, z.B. $t\text{-BuOH}$ oder Cholesterol [3].

NMR-Studien haben gezeigt, dass sowohl Alkohol- wie Carbonyl-Verbindungen vor der Acetalbildung an das Metallzentrum koordinieren, was für die grössere Lewis-Säure-Aktivität des Metallzentrums spricht.

Um chirale Lewis-Säure-artige, kationische Metallkomplexe herzustellen, wurden verschiedene optisch aktive tripodale Liganden dargestellt. Zwei optisch reine Verbindungen wurden erhalten, und zwar $\text{RRR-CH}_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{P}(t\text{-Bu})\text{Ph}]_3$ [4] und $\text{RRR-BuSn}(\text{CH}_2\text{PPh}, o\text{-An})_3\text{Sn-tripod}^*$ [4]. Die Rh^{III} -Komplexe der letzteren sind durch die folgende Reaktionssequenz zugänglich:



Diese Rh^{I} -Verbindungen können zu den entsprechenden kationischen Rh^{III} -Spezies $[\text{Rh}(\text{Sn-tripod}^*)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ oxidiert werden. Diese sind aktive Katalysatoren für die Acetalisierungs- und *trans*-Acetalisierungsreaktionen wie auch für die Hydrierung einer Vielzahl von pro-chiralen funktionalisierten Alkenen mit akzeptablen bis guten Enantioselektivitäten.

(Autoreferat)

- [1] J. Ott, G.M. Ramos Tombo, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang, T.R. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6151.
- [2] J. Ott, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang, T.R. Ward, G.M. Ramos Tombo, *New J. Chem.* **1990**, 14, 495.
- [3] S. Ma, L.M. Venanzi, *Tetrahedron Lett.*, in press.
- [4] R.T. Ward, L.M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, G.M. Ramos Tombo, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 983.

Sauerstoff-Additionsprodukte von Co^{III} - und Rh^{III} -Chelaten – ein Rückblick

Margareta Zehnder, Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

Co^{III} - und Rh^{III} -Chelate mit mehreren N-Donorgruppen im Koordinationsverband binden eine Disauerstoffgruppe in der Peroxo- oder in der Superoxoform. In der Co-Chemie sind es vor allem die zweikernigen Vertreter, welche die Disauerstoffgruppe als Brückenliganden zwischen zwei oktaedrischen Metall-Zentren koordiniert haben. Die Peroxokomplexe dieses Typus weisen die bemerkenswerte Eigenschaft auf, dass sie den koordinativ gebundenen Sauerstoff *via* oxidative Addition addieren und diesen im sauren pH-Bereich auch wieder abgeben, indem sie in ihre Ausgangsprodukte Co^{II} -Chelat und molekularen Sau-

erstoff zerfallen. Mit diesen binuklearen μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexen hat sich *Silvio Fallab* mehr als ein Jahrzehnt eingehend beschäftigt. Dabei hatte er sich zum Ziel gemacht, einen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zu finden. Im Arbeitsteam von *Silvio Fallab*, das sich mit dieser Thematik befasst hat, war es meine Aufgabe, definierte, kristalline Ausgangsprodukte für die reaktionskinetischen Studien herzustellen und deren Röntgen-Strukturen zu bestimmen. Dazu sei ein einfaches Beispiel hier angeführt:

Die Oxygenierungsreaktion des Bis(ethylendiamin)kobalt(II)-Ions in schwach alkalischer, wässriger Lösung liefert doppelt verbrückte Kationen in einem Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 von $\lambda\lambda/\delta\delta$ und $\lambda\delta$, das durch fraktionierte Kristallisation weitgehend, jedoch nicht sauber getrennt werden kann.

Die reine Herstellung gelingt über einen mühseligen Umweg. Ausgehend von Bis(ethylendiamin)-carbonato-kobalt(III)-Ion, das zur Bis(ethylendiamin)-mono-aquo-mono-hydroxo-Stufe hydrolysiert wird, setzt man mit H_2O_2 um und erhält auf diese Weise reines $\lambda\lambda/\delta\delta$ -Isomer. Die Herstellung des $\lambda\delta$ -Isomer, dessen Punktgruppen-Symmetrie von der racemischen Form

verschieden ist, erfolgt über $\lambda\delta$ -Bis(ethylendiamin)- μ -dihydroxodikobalt(III) ebenfalls durch Umsetzung mit H_2O_2 , wobei offensichtlich eine direkte Substitution an einer OH-Brücke des Ausgangsproduktes stattfindet. Dieses Kation ist wesentlich instabiler als das $\lambda\lambda/\delta\delta$ -Isomer. Röntgen-Strukturen von beiden Isomeren bestätigen diesen Sachverhalt (S. Fallab, M. Zehnder, U. Thewalt, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1491).

Das Isomerengemisch zeigt beim Zerfall zu Co^{II} und O_2 im reaktionskinetischen Verlauf zwei exponentielle Phasen, die den beiden Komponenten $\lambda\lambda/\delta\delta$ und $\lambda\delta$ zugeordnet werden können. Die beiden auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_1 = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

(Autoreferat)

Quasireversible Kupfer-Disauerstoff Wechselwirkungen

Andreas D. Zuberbühler, Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

Reaktionen mit molekularem Sauerstoff sind in der Natur gleichermassen wichtig für die Oxidation und Oxygenierung organischer Substrate wie als Energiequelle für die meisten Lebensprozesse in höheren Lebewesen. Kupferproteine finden sich in allen Klassen von Metalloproteinen, die diese Prozesse steuern und die quasireversible Wechselwirkung zwischen Disauerstoff und dem Metallzentrum wird in vielen Fällen als der erste Schritt der Reaktionskette postuliert. Im Gegensatz zu den von S. Fallab intensiv untersuchten Peroxokobaltkomplexen sind allerdings Nachweis und Charakterisierung von Sauerstoffaddukten an niedermolekulares Cu^{I} erstmals mit den binuklearen Komplexen **1** und später auch mit den Liganden **2** gelungen. Tieftemperatur-‘stopped-flow’-Messungen haben erlaubt, die Kinetik dieser Wechselwirkung zu studieren. Aus den Aktivierungsparametern der Bildung und des Zerfalls wurden auch die Gleichgewichte in Form von Reaktionsenthalpien und -entropi-

en bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich stichwortartig folgendermassen zusammenfassen:

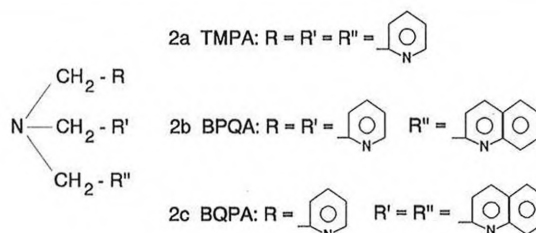
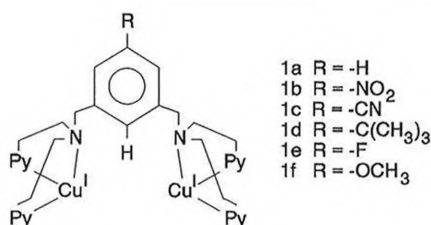
1) Die Aktivierungsenergien für die Bildung der μ -Peroxo-komplexe sind für die Liganden vom Typ **1** sehr niedrig, rund 10 kJ/mol, für die Liganden vom Typ **2** sogar negativ. Dies ist zurückzuführen auf die ungünstige Temperaturabhängigkeit eines vorgelagerten Gleichgewichts, in dem O_2 nur an ein einziges Cu-Ion gebunden ist.

2) Die Reaktionsenthalpien für die Adduktbildung liegen mit -50 bis -80 kJmol^{-1} absolut im Bereich der biologischen Sauerstoffträger. Wegen ungünstiger Reaktionsentropien um $-200 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sind die niedermolekularen Sauerstoffträger bei Zimmertemperatur und Normaldruck dennoch thermodynamisch instabil.

3) Sowohl für die kinetischen wie für die thermodynamischen Parameter wird generell eine Tendenz zur Kompensation beobachtet, d.h. günstige Enthalpien sind gekoppelt mit relativ ungünstigen Entropien und umgekehrt.

4) Mit den Liganden vom Typ **1** wird die pseudoreversible Adduktbildung durch eine spezifische Hydroxylierungsreaktion des Benzolrings in Position 2 konkurrenziert. Die von den Substituenten in 4 Position abhängige Aktivierungsenthalpie deutet auf einen elektrophilen Angriff der Peroxogruppe, doch ist die Grösse des Substituenteneinflusses eher unerwartet klein.

(Autoreferat)



Anwendungen von molekularem Modellieren in der Koordinationschemie

Peter Comba, Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg

Eine wichtige Folge der Born-Oppenheimer-Approximation ist, dass die wesentlichen Eigenschaften von chemischen Verbindungen von deren Struktur abhängen. ‘Molecular Mechanics’ (MM) und ‘Angular Overlap’ Model (AOM) Rechnungen

sind einfache und (gerade auch darum) erfolgreiche Methoden zur Berechnung und Interpretation von strukturellen Besonderheiten, thermodynamischen Eigenschaften (Isomeren- und Konformerengleichgewichte) und elektronischen Parametern (Spektroskopie, Magnetismus) von Übergangsmetallverbindungen. Auch Reaktivitäten und Elektronentransferreaktionen (Redoxgleichgewichte und Elektronentransfergeschwindigkeiten) liegen im Prinzip im Bereich dieser Modelle.

Bei Übergangsmetallverbindungen hängt die Koordinationsgeometrie einerseits stark von den Liganden und deren Struktur ab (Winkel und Bindungslängen um Metallzentren sind im Vergleich zur Geometrie organischer Moleküle relativ weich), andererseits wird sie durch die Elektronenstruktur der Metallzentren beeinflusst. Strukturen von Übergangsmetallverbindun-

gen sind daher ausserordentlich reichhaltig und die Parameterisierung der Metallzentren ist entsprechend komplex.

Wir setzen MM zur Berechnung von relativen Stabilitäten von Übergangsmetallkomplexen ein. Dies erlaubt es einerseits Metallionenselektivitäten von Liganden zu bestimmen, andererseits kann die Stereoselektivität der Koordination von Liganden an Metallzentren vorausgesagt werden. Dies erlaubt ein effizientes Design von Liganden mit spezifischen thermodynamischen Eigenschaften mit befriedigender Genauigkeit: Bei stereoselektivem Ligandenaustausch an chiralen Übergangsmetall-Fragmenten, welcher für Racemattrennungen von Lewis-Basen verwendet werden kann, beobachten wir generell eine Abweichung zwischen Rechnung und Experiment von $< 5\%$.

Bei der Berechnung von Strukturen führt die Vielfalt von Isomeren und Konformeren oft zum Problem, dass verschiedene Strukturen energetisch ähnlich sind. Zur Bestimmung von Lösungsstrukturen sind daher zusätzlich zu den Rechnungen experimentelle Daten (UV-, VIS-, NIR-, NMR-, ESR-Spektroskopie und Magnetismus) nötig. Wir verwenden Kombinationen von MM mit AOM Rechnungen und Spektrensimulationen zur Strukturbestimmung in Lösung. Die gleichen Methoden können auch zum Design von Verbindungen mit spezifischen, spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften eingesetzt werden.

(Autoreferat)

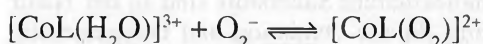
Kinetik, ein ungewöhnliches analytisches Instrument

Marcel Maeder, Department of Chemistry, University of Newcastle, Australien

Analytische Methoden, welche auf kinetischen Messungen beruhen, erfreuen sich steigender Beliebtheit. Derartige Untersuchungen resultieren prinzipiell in Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsamplituden, oder Amplitudenspektren wenn Mehrkanaldetektoren (z.B. Dioden-Array) eingesetzt werden. Diese Resultate erlauben eine qualitative wie auch eine quantitative Analyse.

Beispiele klassischer kinetischer Analysen sind die Bestimmung von Gemischen von Aminosäuren (*Anal. Chim. Acta* **1985**, 173, 23–32, 43–49) oder die quantitative Analyse von kinetisch labilen Isomerengemischen (*Chimia* **1984**, 38, 269–

80). Die kinetische Untersuchung der Reaktivität von molekularem Sauerstoff mit einem Co^{II} -Komplex $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\text{L} = 1,5,8,11,15$ -pentaazapentadecan) erlaubte die indirekte Bestimmung des Gleichgewichtes ($K = 10^{12} \text{ M}^{-1}$)



Relaxationsmethoden können zur Endpunktsbestimmung in Titrationen eingesetzt werden. Diese Messungen erlauben nicht nur eine zuverlässige Endpunktsanzeige sondern auch eine detaillierte kinetische Analyse des Gleichgewichtes (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 20–49).

Zukunftsträchtige Chromatographiedetektoren basieren auf Zeit und Wellenlängen aufgelöster Emissionsspektroskopie. Es ist damit möglich, auch stark überlappende chromatographische Peak-Systeme unbekannter Substanzgemische aufzulösen. Kenntnis der Lebenszeiten und Emissionsspektren ermöglicht eine qualitative wie auch quantitative Analyse.

(Autoreferat)

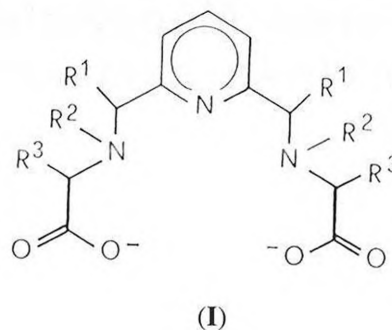
Stereochemie, Kinetik und Mechanismus bei Elektronentransfer-Reaktionen: Ein Vergleich zwischen Metallkomplexen und Metalloproteinen

Klaus Bernauer, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

Die Messung der kinetischen Stereoselektivität des Elektronentransfers zwischen den optisch aktiven Metallkomplexen $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{I})]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{I})]$ lässt auf einen inner-sphere Mechanismus schliessen, in welchem das Elektron über die koordinierte (COO^-)-Gruppe übertragen wird. Die Kinetik des Elektronentransfers zwischen Enantiomeren dieser Komplexverbindungen und den Metalloproteinen Plastocyanin, Cytochrom c und $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Ferredoxin zeigt eine zum Teil sehr ausgeprägte Kompensation zwischen Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie. Das

Ausmass dieser Kompensation kann als Mass für die Annäherung der Reagenzien an die Protein-Oberfläche im Übergangszustand interpretiert werden. Einzählige, elektronenleitende Liganden, wie z.B. Imidazol, ermöglichen einen Elektronentransfer über eine grössere Distanz, dabei geht die chirale Erkennung verloren. Stereoselektivität und molekulare Erkennung weisen darauf hin, dass der Elektronentransfer nicht notwendigerweise an der stereochemisch günstigsten Stelle stattfindet.

(Autoreferat)



Metallkomplexe funktionalisierter Makrocyclen

Thomas A. Kaden, Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

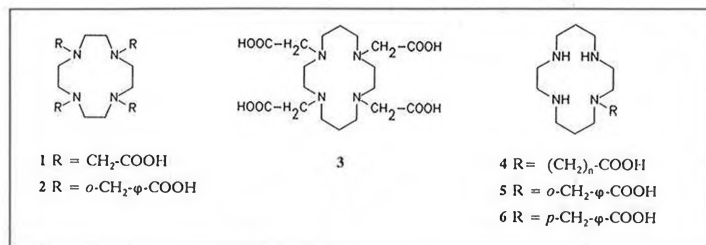
Die Komplexbildungseigenschaften funktionalisierter Tetraazamacrocyclen sind in den letzten zehn Jahren eingehend untersucht worden [1]. Die tetra-*N*-substituierten Derivate **1–3** mit acht Donorgruppen verwenden in den meisten Übergangsmetallionenkomplexen sechs oder gar nur fünf davon. So bildet **1** mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} *cis*-oktaedrische Derivate, in welchen vier N- und zwei Carboxylat-O-Atome koordinieren [2]. Die restlichen zwei Carboxylatgruppen zeigen vom Metallion weg und sind nicht involviert. Im Cu^{2+} -Komplex von **2** ist das Metallion pentakoordiniert und durch die vier N-Atome und ein Carboxylat gebunden, während die restlichen drei Carboxylatfunktionen nicht gebraucht werden [3]. Der Unterschied zwischen den Komplexen mit **1** und **2** dürfte sterisch bedingt sein.

Da das 12-gliedrige Ringgerüst von **1** und **2** zu klein ist, um ein Metall-Ion im Zentrum zu koordinieren, ist in allen diesen Komplexen der Makrozyklus gefaltet und das Metallion befindet sich ausserhalb der besten Ebene durch die vier N-Atome. Bei Ligand **3** mit einem 14-Ring hat das Metallion hingegen genügend Platz, um im Zentrum des Makrozyklus zu sitzen, und

dementsprechend entsteht eine *trans*-oktaedrische Geometrie mit vier N-Atomen in der Äquatorialebene und zwei *trans*-ständigen apikalen Carboxylatgruppen [4].

Vom komplexchemischen Standpunkt aus sind die mono-*N*-substituierten Tetraazacycloalkane einfacher, denn die Zahl der Donorgruppen ist kleiner als die Koordinationszahl des Metallions. Eine Studie in der Serie der Cu^{2+} Komplexe mit **4** zum Effekt der Kettenlänge auf die Koordinationstendenz der endständigen Carboxylatgruppe ergab, dass die Acetat- und Propionat-Seitenketten von **4**, $n = 1$ und **4**, $n = 2$ axial am Cu^{2+} koordinieren, während die Butyratgruppe (**4**, $n = 3$) dies nicht tut, im Einklang mit der bekannten Tatsache, dass fünfer- und sechser Chelatringe im Vergleich zu den grösseren besonders stabil sind [5]. Wird als Seitenkette eine *o*- oder eine *p*-Tolylsäure (**5**, **6**) eingebaut, so beobachtet man nur beim *o*-Derivat Koordination. Die Tatsache, dass im Cu^{2+} Komplex mit **6** die Carboxylatgruppe nicht bindet, erlaubt diese mit Aminen unter den typischen Reaktionsbedingungen der Peptidsynthese zu Amidn umzusetzen [6]. In Analogie dazu kann auch ein Protein oder ein monoklonaler Antikörper verwendet werden, so dass modifizierte Proteine entstehen, die im Falle der monoklonalen Antikörper in der Nuklearmedizin zur Diagnose und Therapie von Tumoren Anwendung finden [7].

(Autoreferat)



- [1] Th.A. Kaden, *Topics Curr. Chem.* **1984**, 121, 157.
- [2] A. Riesen, M. Zehnder, Th.A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 2067; *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, 47, 531.
- [3] U. Brunner, M. Neuburger, M. Zehnder, Th.A. Kaden, *Supramol. Chem.*, in press.
- [4] A. Riesen, M. Zehnder, Th.A. Kaden, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1988**, 44, 1740.
- [5] M. Studer, Th.A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 2081.
- [6] M. Studer, Th.A. Kaden, H. Mäcke, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 149.
- [7] Th.A. Kaden, *Nachr. Chem. Technik* **1990**, 38, 728; P. Smith-Jones, R. Fridrich, Th.A. Kaden, I. Nowak-Hofer, K. Siebold, D. Tschudin, H.R. Mäcke, *J. Bioconjugate Chem.* **1991**, 2, 415.

Koordinationschemische Aspekte des Einsatzes von biologischen Sonden zur Tumorsuche

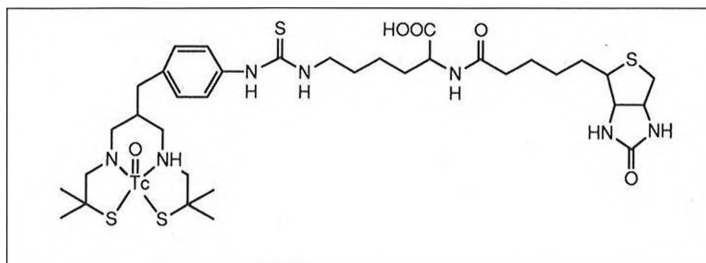
Helmuth Mäcke, Institut für Nuklearmedizin, Kantonsspital Basel

Der erfolgreiche Einsatz von chemischen Substanzen beim Tumor-Targeting hängt im wesentlichen davon ab, wie spezifisch solche Substanzen Tumorzellen (bzw. Moleküle auf Tumorzelloberflächen) erkennen oder in Tumorzellen gelangen können. Zielmoleküle an Tumorzelloberflächen können bestimmte Rezeptoren oder Antigene wie z.B. das carcinoembryogene

Antigen (CEA) sein. Ein Biomolekül, das der molekularen Erkennung dient, besteht aus einem erkennenden und einem signalgebenden Teil. Letzterer ist im einfachsten Falle ein Metallkomplex, der ein Gammastrahlen emittierendes Radionuklid enthält. Radionuclide, die klinisch von Bedeutung sind, sind vor allem Technetium-99m, Indium-111 und Gallium-67 für die Diagnose, sowie Rhenium-186, Yttrium-90 und Kupfer-67 für die Therapie. Diese metallischen Radionuclide werden *via* bifunktionelle Chelatbildner an die Biomoleküle gekoppelt. Wichtige Kriterien für eine erfolgreiche Kopplung der bifunktionellen Liganden und anschliessende Markierung sind die folgenden:

1) Erhalt der biologischen Aktivität (Immunkompetenz) des Biomoleküls als Folge der chemischen Modifikation. 2) Schnelle Komplexbildungskinetik unter milden Bedingungen. 3) Hohe kinetische Stabilität der Konjugate unter physiologischen Bedingungen. Ein typisches Beispiel eines Konjugates, das für Tc und Re geeignet ist, ist **1**. Es ist ein Derivat von Biotin, das den Rezeptor Avidin mit hoher Affinität ($K_D = 10^{-15}$ M) erkennt. Avidin kann durch Kopplung an einen 'tumorspezifischen' monoklonalen Antikörper an die Tumorzelle gebracht werden. Die Lysin-Brücke dient der Erhöhung der Hydrophilie und dem Schutz der Amidbildung vor enzymatischem Abbau *in vivo*. Dieses Prinzip wurde erfolgreich bei mehreren Patienten zur Diagnose eines Hirntumors eingesetzt.

(Autoreferat)



Zweidimensionale Elektrophorese

Dieter J. Vonderschmitt, Universitätsspital Zürich

Elektrophoretische Methoden geniessen beim Analytiker im allgemeinen kein grosses Ansehen. Die Wanderung von Ionen in diversen Trägern ist wegen der Inhomogenität des elektrischen Feldes in der Matrix und wegen einer Reihe von anderen schwer kontrollierbaren Faktoren (Temperatur, pH, *etc.*) wenig reproduzierbar. Erst trägerfreie Verfahren wie die Kapillar-Isotachophorese oder Zonenelektrophorese finden eine gewisse Akzeptanz.

Das Problem der Auftrennung einer sehr grossen Zahl ($n > 1000$) verschiedener Proteine ist anders als mit elektrophoretischen Methoden kaum lösbar. Die Schätzungen der Zahl der durch das menschliche Genom codierten Proteine gehen weit auseinander. Zählt man zu den primär exprimierten die durch posttranslationale Änderungen entstehenden Proteine dazu, so scheint die Zahl von rund 100 000 Proteinen durchaus realistisch. Obwohl jede individuelle Zelle das gesamte Genom enthält, wird

nur ein Teil der möglichen Proteine pro Zelle exprimiert. Die Proteine befinden sich zudem in verschiedenen Kompartimenten der Zelle (Membran, Zytosol, Kern, *etc.*). Die Zahl der nachweisbaren Proteine in einer bestimmten Zellfraktion liegt deshalb im Rahmen von 1000 oder wenigen Tausend Proteinen.

In der zwei-dimensionalen Polyacrylamid-Gelelektrophorese werden die Proteine in der ersten Dimension nach ihrem isoelektrischen Punkt in einem zylindrischen Gel durch Isoelektrofokussierung aufgetrennt. Dieses wird nach erfolgter Trennung mit Natriumlauryl-sulfat (SDS) und Mercaptoethanol behandelt und in ein Plattengel eingebettet, wo senkrecht zur ersten Dimension eine SDS-zonenelektrophoretische Trennung nach Molekulargewicht stattfindet. Die derart aufgetrennten Proteine werden durch eine Silberfärbung sichtbar gemacht und das Proteinmuster kann über einen Scanner mit einem entsprechenden Computerprogramm erkannt und ausgewertet werden.

Diese Methode wurde angewandt um Proteinmuster des Zytoskeletts verschiedener Tumor-Zelllinien zu vergleichen. Durch multivariate Analysen können ähnliche Muster zu 'clusters' vereint werden, welche verschiedenen Tumortypen (kleinzelliges Lungenkarzinom, Mesotheliom) entsprechen. Damit lässt sich der morphologisch erkennbare Unterschied auf eine molekulare Ebene projizieren.

(Autoreferat)

Von Metallkomplexen zur Proteinstruktur-Ermittlung

Kurt Wüthrich, Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH-Hönggerberg, Zürich

Nach Abschluss der Dissertation führte ich noch während einem Jahr in der Arbeitsgruppe von Prof. Fallab EPR-Studien an Vanadyl-Komplexen durch [1], die dann die Grundlage bildeten für NMR-Messungen über die Austauschraten von H_2O -Molekülen aus der ersten Koordinationssphäre dieses Metallions. Die in der Folge an der University of California in Berkeley durchgeführten NMR-Messungen ergaben Verweilzeiten der H_2O -Moleküle im ms bis μs -Bereich für die äquatorialen Koordinationsstellen und im ps-Bereich für die axiale Bindungsstelle [2]. Heute sind wir in der Lage, die Verweilzeiten des an Proteine gebundenen Hydratationswassers mit NMR-Methoden zu messen. Dabei können zwei qualitativ verschiedene Arten von Hydratationsstellen unterschieden werden, die wohl zufälligerweise sehr ähnliche Verweilzeiten aufweisen wie die Koordinationsstellen am Vanadylion: Hydrat- H_2O -Moleküle im Innern eines Proteins sind charakterisiert durch Verweilzeiten im ms bis μs -Bereich, Oberflächenhydratwasser durch Verweilzeiten im ps-Bereich [3]. Die vor 25 Jahren mit anorganischen Salzlösungen gesammelten Erfahrungen haben ganz wesentlich zur erst im Laufe der letzten vier Jahre erfolgten Entwicklung von NMR-Experimenten für Hydratationsstudien von Proteinen beigetragen.

Studien über die Hydratation von Proteinen gehören zur NMR-Methodik zur Ermittlung von dreidimensionalen Proteinstrukturen in Lösung, die heute bereits breite Anwendung findet. Bei der Entwicklung dieser Methodik haben Metalloproteine eine we-

sentliche Rolle gespielt. In der Anfangsphase war besonders wichtig, dass die Häm-Gruppe in Hämoproteinen eine kleine Zahl von Resonanzlinien im 1H -NMR-Spektrum aus dem üblichen Spektralbereich heraus verschob. Beobachtungen an den resultierenden gut aufgelösten Resonanzlinien ermöglichten bereits mit den von 1970–78 zur Verfügung stehenden NMR-Experimenten direkte Untersuchungen über die Spinphysik im Inneren von biologischen Makromolekülen. So wurden insbesondere viele der für die spätere methodische Weiterentwicklung massgebenden grundlegenden Beobachtungen am Cytochrom *c* gemacht [4]. 1986 war dann mit dem Metallothionein ein Metalloprotein unter den ersten Proteinen, für die eine komplette NMR-Struktur ermittelt wurde. Allerdings wich die NMR-Struktur erheblich von der röntgenographisch ermittelten Einkristallstruktur desselben Metallothioneins ab. In der Folge zeigte sich, dass die Kristallstruktur fehlerhaft ermittelt worden war, und eine 1991 abgeschlossene neue Kristallstrukturermittlung ergab gute Übereinstimmung mit der NMR-Struktur in Lösung [5]. Dieses Ergebnis hat ganz wesentlich zur Akzeptanz der Proteinstrukturermittlung mittels NMR beigetragen. Die hier beschriebenen Beispiele zeigen, dass die während einigen Jahren Forschungsarbeit in anorganischer Chemie gesammelten Erfahrungen eine wichtige Basis für meine weitere Tätigkeit auf dem Gebiet der Strukturbiochemie darstellten. Mit grossem Dank erinnere ich mich speziell an meine Ausbildungsjahre im Arbeitskreis von Herrn Prof. Fallab.

(Autoreferat)

[1] K. Wüthrich, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 779.

[2] K. Wüthrich, R.E. Connick, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1377.

[3] G. Otting, E. Liepinsh, K. Wüthrich, *Science* **1991**, 254, 974.

[4] S.L. Gordon, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7094.

[5] W. Braun, M. Vášák, A.H. Robbins, C.D. Stout, G. Wagner, J.H.R. Kägi, K. Wüthrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, 89, 10124.

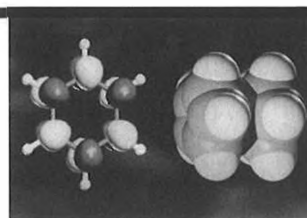
COMPUTATIONAL CHEMISTRY COLUMN

Column Editors:

Prof. Dr. J. Weber, University of Geneva

Prof. Dr. H. Huber, University of Basel

Dr. H. P. Weber, Sandoz AG, Basel



Chimia 47 (1993) 313

© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft

ISSN 0009-4293

Editors' Note

In our last Column (*Chimia* 1993, 47, 57), we have presented a short account of a rather new and promising technique in quantum chemistry known as density functional theory (DFT). In addition to several 'standard' applications dealing with the structures and properties of a broad range of systems, we mentioned that DFT plays

an important role in molecular dynamics (MD) simulations through the so-called first-principles MD scheme developed recently by Car and Parrinello. It was, therefore, our intention to come back to this technique and to present it in some detail in a further Column. In the meantime, an excellent introductory account

reporting in general terms the basis of the first-principles MD methodology, and some carefully chosen applications as well, has been published in the *Speedup Journal*, and it was our opinion that this article would perfectly meet this goal. We decided, therefore, to reproduce it here, where it is reprinted, with permission of the *Speedup Society* and G. Galli, A. Selloni, and R. Car, from the *Speedup Journal* volume 6, number 2, page 24, 1992. The editors are grateful to the *Speedup Society* and to the authors for having given this permission.

Chimia 47 (1993) 313-316

© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft

ISSN 0009-4293

First-Principles Molecular Dynamics: A Tool for Microscopic Modelling of Materials

Giulia Galli^{a)}, Annabella Selloni^{b)}, and Roberto Car^{a)c)*}

Abstract. First-principles molecular dynamics simulations allow to move atoms under the action of forces that are derived directly from the instantaneous electronic ground-state. We illustrate this approach by reviewing three recent applications to surfaces, amorphous and liquid systems.

Molecular Dynamics (MD) simulations consist in solving numerically *Newton's* equations of motion for an ensemble of atoms, usually ranging from a few tens up to several thousands; these equations are solved with iterative techniques for appropriately long time intervals, lasting from a few picoseconds up to a few nanoseconds, and equilibrium statistical averages are computed as temporal averages over the observation time. If the interaction be-

tween atoms is represented with realistic potentials, MD techniques allow to model the complex dynamical behavior of many-body systems like materials and molecules, provided the relevant spatial and temporal correlations are contained within the finite size and time of the simulation. Numerical experiments based on MD are very useful, since they make accessible details of the atomic structure and dynamics that would not otherwise be

available in real experiments. In addition, simulated annealing/quenching procedures provide a very flexible and effective optimization scheme to computer generate low-energy structural models for a variety of systems. MD techniques constitute indeed one of the most powerful tools for chemical design by computer.

In MD simulations, one assumes the validity of the *Born-Oppenheimer* (BO) adiabatic approximation, according to which the electrons adjust instantaneously to the motion of the nuclei. As a consequence the electrons are in the instantaneous ground-state at each atomic configuration. The electronic ground-state energy as a function of the nuclear configurations constitutes the so-called BO potential energy surface $\Phi(\{R_i\})$, where $\{R_i\}$ denotes a nuclear configuration, *i.e.*, a set of nuclear coordinates R_i . $\Phi(\{R_i\})$ acts as the po-

*Correspondence: Prof. Dr. R. Car

^{a)} Institut Romand de Recherche Numérique en Physique des Matériaux (IRRMA), EPFL-Ecublens CH-1015 Lausanne

^{b)} Department of Physical Chemistry University of Geneva CH-1211 Geneva 4

^{c)} Department of Condensed Matter Physics University of Geneva CH-1211 Geneva 4

tential energy for the nuclear motion, which is usually assumed to obey classical mechanics. The above two assumptions are satisfied for a very large class of systems of interest in material science. A crucial issue in MD simulations is modelling the BO potential energy surface with sufficient chemical accuracy. Although many systems have successfully been investigated with empirical potentials (*i.e.*, potentials with an assumed functional form, fitted to a set of experimental data), it is difficult to find empirical interactions that work for different states of matter aggregation and for a wide class of materials. A more accurate and realistic approach consists in deriving the interatomic potential-energy surface directly from first-principles, *i.e.*, from the electronic groundstate. Efficient techniques for solving approximately the difficult problem of interacting electrons in the field of nuclei are available, based on density functional theory. According to this approach, the quantum many-body problem of interacting electrons is recast into a set of self-consistent single-particle *Schrödinger* equations, which may be solved numerically. The resulting energy surfaces are remarkably accurate in a wide range of applications.

In MD simulations, the interatomic potential is needed at all the explored instantaneous nuclear configurations, which are usually of the order of several thousands or more. Since the solution of self-consistent *Schrödinger* equations is a demanding task already for a single nuclear configuration, until recently potential-energy surfaces derived from density functional theory have been far too demanding for direct use in MD simulations. This situation has changed with the introduction by Car and Parrinello (CP) of an approach that efficiently combines density functional and MD methods [1].

In the CP scheme one considers a fictitious classical dynamical system whose degrees of freedom are the nuclear coordinates (R_i) as well as the expansion coefficients (C_i) of the occupied one-electron wave-functions in some appropriate basis. In the coupled electron-nucleus parameter space, the potential-energy surface is given by the energy functional of density functional theory, *i.e.* $E(\{a\})$ where $\{a\}$ denotes the combined set of R_i 's and C_i 's. The BO potential energy surface $\Phi(\{R_i\})$ corresponds to the minimum of $E(\{R_i\}, \{C_i\})$ with respect to $\{C_i\}$ at fixed $\{R_i\}$. Within the CP approach the α parameters can be considered as the coordinates of some particles in an extended fictitious configuration space. The derivatives of $-E$ with respect to the particle coordinates define the forces F_a acting on the particles. As usual, the response to applied forces is

characterized by masses m_a associated to the particles. A dynamics is then defined in terms of appropriate equations of motion. For instance *Newton's* equations

$$m_a \ddot{a} = F_a \quad (1)$$

define a conservative dynamics in the extended fictitious configuration space. One advantage of this scheme is that it allows simultaneously relaxation of both nuclear and electronic coordinates. In combination with simulated quenching/annealing techniques, this approach constitutes a flexible and efficient tool for local as well as global optimization of complex energy surfaces. Of course, different dynamics can be used to explore the parameter space and may be more efficient than *Eqn. 1* under special circumstances. In particular, dissipative dynamics, an extreme case of which is given by steepest descent, may be convenient for optimization purposes. We stress that, when all degrees of freedom are allowed to relax simultaneously, no particular constraints are imposed on the symmetry of the system, as it is often the case with more traditional quantum-chemistry methods.

In general the forces F_i acting on the nuclei (see *Eqn. 1*) are different from physical BO forces, because the C_i values at which they are calculated do not correspond to the instantaneous electronic ground-state. However, by suitably adjusting the masses m_i associated to the electronic degrees of freedom (*i.e.*, by choosing $m_i \ll M_i$, the frequencies associated to the fictitious wave-function dynamics (ω_i) can be made much larger than those associated to the dynamics of the nuclear coordinates (ω_i), whose masses are equal to the physical masses M_i of the atoms. The condition $\omega_i \gg \omega_i$ defines a classical adiabatic regime in which fast electronic degrees of freedom adjust very rapidly to slow nuclear dynamics. Correspondingly, nuclear trajectories, initially lying on the BO surface, deviate from it very little during a time large enough to compute meaningful statistical averages. Therefore, *Eqn. 1* becomes very useful to generate correct physical atomic trajectories at finite temperature. This constitutes an efficient first-principles MD scheme, not requiring a separate self-consistent electronic structure minimization at each nuclear configuration. A distinctive feature of this approach is that the subtle interplay between atomic motion and evolution of chemical bonds can be followed directly by a single numerical simulation.

In most practical implementations of first-principles MD techniques, the occupied electronic states are partitioned into

core and valence states. The valence electrons, which are responsible for chemical bonding, are treated explicitly while the core electrons together with the nuclei are treated as classical ions. Then the core-valence interaction can be accurately represented by an effective (pseudo-) potential that, in many cases, is sufficiently smooth to make plane wave expansions for the electronic orbitals advantageous. As a consequence numerically efficient fast-Fourier transform techniques can be adopted. Notice that the MD equations of motion (*Eq. 1*) are well suited for both vector and parallel machines, since the updating of the coordinates of any given particle depends only on the particle velocity and on the force acting on it. The use of plane waves implies periodic boundary conditions, *i.e.*, the MD box is periodically repeated to infinity. For systems lacking periodicity, such as liquid or amorphous materials, finite clusters, surfaces and interfaces, periodic boundary conditions can still be adopted provided the MD box is large enough that the imposed periodicity does not affect the relevant properties of the system.

Since its formulation seven years ago, the CP method has been used to study a variety of systems. First-principles MD simulations [1] are now performed in many laboratories, and there is a growing list of accomplishments in solving problems for real materials which were inaccessible until a few years ago. These include physical properties of disordered systems in their liquid and amorphous states, the investigation of processes relevant to semiconductor technology, the study of atomic clusters, of surface reconstructions and of chemisorption phenomena. Nowadays, simulations of systems involving 400–500 electrons and requiring observation times up to few tens of picoseconds are feasible with supercomputers. The use of parallel machines has very recently allowed to perform relaxation studies for systems with up to 1000–2000 electrons [2][3].

To show how first-principles MD methodologies work, we have chosen to review three recent applications. The first concerns the study of hydrogen etching of the silicon (Si) (100) surface, which is an important issue in surface science. The second regards the study of amorphous silicon carbide (a-SiC): this investigation illustrates the crucial role of a realistic description of the chemical bonds in describing the microscopic structure of amorphous semiconducting alloys. We finally discuss the study of liquid copper (l-Cu), which has been the first application of first-principles MD techniques to *d*-electron metals.

Hydrogen Etching of the Si (100) Surface

A process of great current interest in surface physics is atomic corrosion, or etching, which may occur when an element present in gaseous phase reacts with the surface atoms. For instance, when atomic hydrogen interacts with the silicon surface, stable silane (SiH_4) molecules may be formed and desorbed from the surface. The rate of this reaction, which occurs at large H exposures, is found to be particularly high for the Si(100) surface, presumably due to the prominent Si backbonds on this surface [4–6]. On the (100) terraces the etching process is likely to be initiated by the rupture of one of the Si–Si backbonds, leading to the formation of an adsorbed silicon trihydride ($\text{SiH}_3(a)$) species, and subsequently (after breaking of another silicon bond) of gaseous SiH_4 .

Recently, the CP method has been used to investigate the process of silicon backbond breaking [7]. In these calculations, periodically repeated systems containing up to 144 Si and 98 H atoms were treated, and the determination of optimal structures was achieved *via* simultaneous relaxation of ionic and electronic degrees of freedom. As a first step, the adsorption of an excess H-atom on a hydrogenated Si(100) surface consisting of an ordered '3 x 1' arrangement (see *e.g.*, [4]) of monohydride and dihydride units was considered. Among a number of possible H-adsorption sites, antibonding (AB) sites of the bonds between 2nd and 3rd layer atoms, close to the 2nd layer atoms, were found to be energetically favored. The calculated fully relaxed structure of a H-atom in such an AB₂ site is shown in Fig. 1.

The presence of a H-atom at the AB₂ site weakens the bonds of the neighboring Si-atom, which can, therefore, be attacked very effectively by other H-atoms approaching the surface. This has been explicitly seen in a numerical simulation where, starting from the state in Fig. 1, the adsorption of a second excess hydrogen was considered. This second H-atom was let approach the surface close to the Si surface dimer atom on the left of the H-atom in the AB₂ site. A radical change of the local atomic structure started immediately to develop, accompanied by corresponding changes in the bonding configuration. The resulting fully relaxed structure is shown in Fig. 2. Here it appears clearly that the dimer backbond is broken, and has been replaced by two SiH units formed by the Si dimer and 2nd layer atoms with the two excess H-atoms. The strong displacements of the various atoms involved in the reaction from their

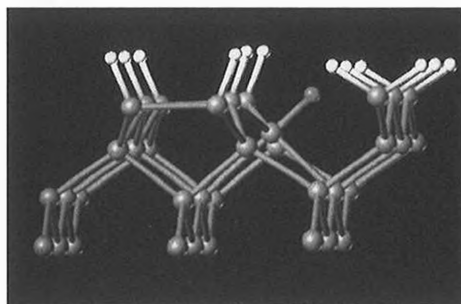


Fig. 1. *Equilibrium atomic configuration for an excess H-atom adsorbed on the hydrogenated Si(100) 3 x 1 surface.* Dark and white spheres are used to represent Si- and H-atoms of Si(100) 3 x 1, respectively, with the exception of the excess H-atom represented in the center as a dark sphere. Atoms of the topmost four layers and three (3 x 1) surface unit cells are shown.

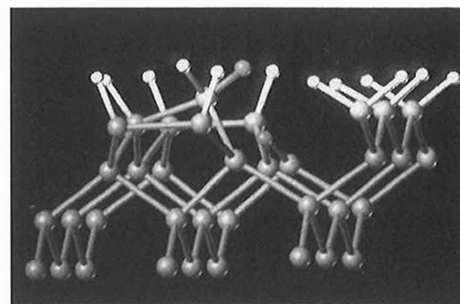


Fig. 2. *Equilibrium atomic configuration after a second H-atom (also shown as a dark sphere on the top) has reached the surface (see text).* The breaking of one of the backbonds connecting a surface Si-atom to the second layer is apparent.

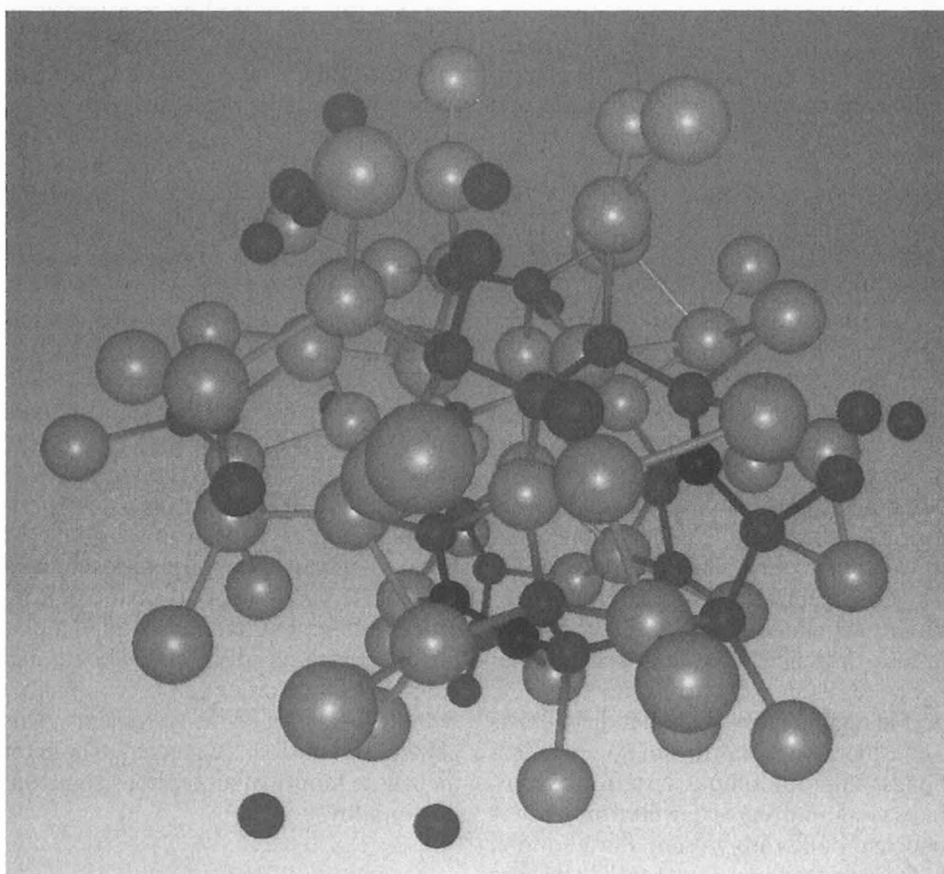


Fig. 3. *Ball-and-stick model for an atomic configuration of a-SiC.* Grey spheres denote Si-atoms, whereas dark spheres indicate fourfold and threefold coordinated C-atoms. The clustering of C sites is apparent.

original positions are also evident. Thus, the picture which emerges from these calculations is that the H-induced rupture of Si–Si backbonds is a twostep process as shown in Figs. 1 and 2, *i.e.*, the state with one H-atom adsorbed at AB₂ acts as a precursor to the bond breaking reaction.

Short-Range Order in Amorphous Semiconducting Alloys: a-SiC

Amorphous semiconducting alloys are potentially useful as high temperature semiconductors in or close to engines, tur-

bines, and reactors and in the technology of solar cells and photovoltaic devices. This widespread technological interest has motivated many experimental investigations and several theoretical studies in the last decade. Of particular interest and complexity are the materials like amorphous silicon carbide (a-SiC), composed of species whose chemical behavior is radically different. It is well known that C can have different bonding configurations, such as sp (*e.g.*, in hydrocarbons), sp² (*e.g.*, in graphite) and sp³ (*e.g.*, in diamond), giving rise to crystals and disordered solids with a great diversity of properties, where-

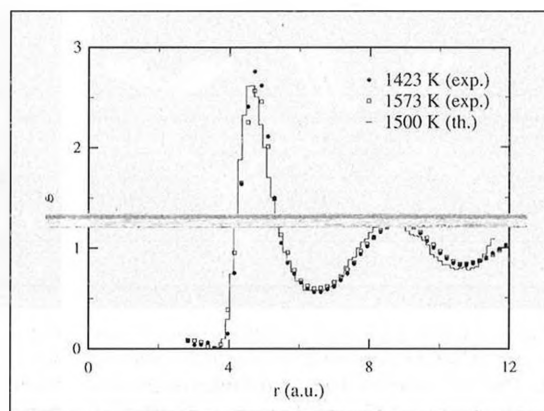


Fig. 4. Radial pair correlation function for *l*-Cu. The histogram is obtained from the MD simulation of [11]. Experimental data are taken from [13]. The temperatures corresponding to MD simulation and experiments are reported in the inset. From [11].

as Si usually prefers fourfold sp^3 coordination at low temperature and pressure. Different experiments have led to controversial interpretations concerning the microscopic structure of a-SiC. Some authors describe the material as not chemically ordered, with both homonuclear and heteronuclear bonds, whereas others characterize the system as highly ordered, with a predominance of Si-C bonds, as found in the corresponding crystal. The latter interpretation is apparently supported by X-ray diffraction experiments.

The study of an equimolar a-SiC by first-principles MD has allowed to probe its microscopic structure and given pieces of information about the material which are complementary to experiment. Several a-SiC networks have been generated in computer experiments by quenching from the melt. The resulting microscopic structures turned out to be qualitatively the same irrespective of different initial conditions and numerical details of the simulations. A typical snapshot of a computer generated a-SiC network is shown in Fig. 3. It is immediately clear that there exists a considerable proportion of homonuclear bonds in the amorphous system, quite unlike crystalline (c-) SiC, where only heteronuclear bonds are present. Furthermore, both three-fold and four-fold C sites are found in the computer generated samples. C-atoms tend to form chain like structures, surrounded by distorted Si-C and Si-Si tetrahedral networks, where Si atoms gives rise to strongly distorted diamond-like sites.

The picture of a-SiC which emerges from the calculation is consistent with many experimental data; in particular the presence of sp^2 -C constituting a kind of polymeric network with C=C bonds, has recently been detected in ESR experiments [8]. In addition, X-ray scattering intensities constructed using the atomic coordinates of the computer-generated network are in good agreement with those obtained from real experiments. In particular, they show a prominent feature corresponding to the Si-C bond in c-SiC and a

weak shoulder corresponding to the C-C bonds. These findings were sometimes interpreted as a signature of chemical order in a-SiC, thus leading to a structural model rather different from that found in the simulation, where *ca.* half of C bonds were found to be homonuclear. However, as pointed out in [9], in X-ray scattering experiments Si is weighted more than twice as much as C by its atomic scattering factor and thus C-C characteristic distances give rise only to weak features in these experiments.

In summary, the results of the first-principles computer simulation just discussed show that a-SiC has a structure more complex than previously understood: It can be classified neither as chemically ordered nor as a random network. These results and their comparison with experimental findings indicate that a detailed analysis of *each* atomic species is crucial to the understanding of the material properties: different structural models implying different kinds of chemical bonds and coordination disorder can be compatible with the same set of measurements. This general conclusion is expected to hold for the whole family of amorphous semiconductor alloys.

Liquid Transition Metals: *l*-Cu

In noble and transition metals the *d* orbitals play an important role in the bonding properties and must be included among the valence wave functions in an accurate description. The localized nature of the *d* orbitals, particularly the 3*d*, requires a very large number of basis functions in a plane wave expansion. This has until recently prevented large scale first-principles MD simulations of noble and transition elements. Recent algorithmic advances [10–12] have allowed to overcome this difficulty and made it possible to simulate a *d*-bonded liquid metal, such as *l*-Cu [11].

Liquid Cu has been simulated by a system of 50 Cu-atoms in a periodically repeated simple cubic box. The density of

Cu-atoms has been taken to be the experimental one at the melting temperature ($\rho = 7.97 \text{ g/cm}^3$ at $T_M = 1356$). During a run of 2 ps various quantities could be measured, such as the pair correlation function, the self-diffusion coefficient, and the electronic density of states. The pair correlation function gives the average particle distribution measured as a function of distance from a tagged atom.

Experimentally it can be extracted from the scattering intensities obtained from X-ray or neutron diffraction data. In Fig. 4 the computed pair correlation function of *l*-Cu is compared with experiment, showing excellent overall agreement. It should be stressed that the only pieces of empirical information used to set up the computer experiment are the atomic number for Cu and the macroscopic density. This illustrates the kind of accuracy and the predictive power that can be achieved with such simulations.

This study of liquid Cu shows that nowadays it is possible to perform first-principles MD of extended *d*-bonded systems, and opens a way to the study of complex materials, such as transition-metal clusters and surfaces, amorphous transition metals, as well as all possible combinations with other elements.

Some of the calculations reported here have been performed on the NEC-SX3 supercomputer of the Centro Svizzero di Calcolo Scientifico (CSCS, Manno). Two of us (G.G. and R.C.) acknowledge support from the Swiss National Science Foundation grant No. 21-31144.91. We also wish to thank A. Testa for his help in the preparation of the graphic work.

- [1] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471.
- [2] I. Stich, M.C. Payne, R.D. King-Smith, J.-S. Lin, L.J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1351.
- [3] K.D. Brommer, M. Needels, B.E. Larson, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1355.
- [4] J.J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3325.
- [5] C.C. Cheng, J.T. Yares, Jr., *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 4041.
- [6] Z.H. Lu, K. Griffiths, P.R. Norton, T.K. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1343.
- [7] A. Vittadini, A. Selloni, R. Car, M. Casarin, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 4348.
- [8] O. Chauvet, L. Zuppiroli, J. Ardonneau, I. Solomon, Y.C. Wang, R.F. Davis, *Mat. Sci. Forum* **1992**, 83–87 (Proc. Int. Conf. Defects Semicond., 16th, 1991, Pt. 3), 1201.
- [9] F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, C.M. Bertoni, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3044.
- [10] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7892.
- [11] A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 1982.
- [12] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 6796.
- [13] Y. Waseda, 'The Structure of Non-Crystalline Materials', McGraw-Hill, New-York, 1980.

LESERFORUM

Die Redaktion der *Chimia* freut sich über Zuschriften (Leserbriefe) und nimmt solche gerne entgegen, beansprucht aber das Recht, diese vor einer Veröffentlichung an zuständige Personen und/oder Institutionen zur Stellungnahme weiterzuleiten sowie Kürzungen vorzunehmen als auch Zuschriften nicht zu publizieren.

Leserbrief: 'Und wo bleibt die Berufsausbildung?'

Das Chemiestudium hat sich in den letzten Jahrzehnten stark gewandelt. Von einem Laborpraxis-orientierten Ausbildungsgang ist die Chemie zu einer vermehrt theoretisch-spekulativen Wissenschaft aufgerückt. Der Diplomabsolvent von heute hat ein breites Basiswissen, das von quantenmechanischen Grundlagen über statistische Thermodynamik und Reaktionsmechanismen bis zur Interpretation instrumentalanalytischer Resultate unbekannter Verbindungen reicht, gepaart mit einer gehörigen Portion an Stoffwissen. Aber selber machen kann er die Verbindungen wohl kaum mehr.

Man hat eben den Aspekt 'Berufsschule' zu Anfang der 70er Jahre mit Absicht aus der Ausbildung der Hochschulchemiker gestrichen, im Sinne einer Aufgabenteilung zwischen Hochschule und Industrie; die erstere sollte sich vermehrt um das theoretische Verständnis kümmern und der letzteren die Aspekte der Anwendung und der Machbarkeit überlassen. Ob dieser Entscheid vernünftig und fruchtbar war, wird retrospektiv je länger je mehr in Frage gestellt.

Drei Aspekte sind besonders symptomatisch für die aufgezeichnete Entwicklung an der Hochschule: 1) die Verkürzung und Vereinfachung der Laborausbildung; 2) der Verzicht auf Experimentalvorlesungen und 3) ein mangelndes Literaturstudium.

Die mangelnde Literaturkenntnis bei den Wissenschaftsabsolventen wird je länger je auffälliger. Eine breite Übersicht über den aktuellen Stand des weltweit Geleisteten fehlt. So kommt es manchmal vor, dass jemand die Welt noch einmal erfindet, d.h. etwas schon Bekanntes wiederentdeckt. Eine bessere Literaturkenntnis könnte solche Frustrationen verhindern und würde zudem äusserst befruchtend auf den Innovationsgeist wirken (die grossen Erfinder haben alle viel Zeit in

Bibliotheken zugebracht). Denn wenn die Akademiker sich nicht mehr über Wissenschaft informieren, wer sollte es sonst noch tun?

Es ist nicht einfach, einen Ausweg aus dieser Lage zu finden, insbesondere weil die Universitäten meistens andere Kriterien bei der Besetzung der Professuren anwenden als ein Berufsverband das tun würde. Aber ich denke, dass gerade ein Berufsverband wie die Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft eine moralische Verpflichtung hat, für die Qualität der Chemikerausbildung einzutreten. Möglichkeiten dazu gibt es viele. Die NSCG könnte z.B. einen *Spezialistentitel*

'Synthesechemiker NSCG', 'Instrumentalanalytiker NSCG', 'Technischer Chemiker NSCG' etc. vergeben, nach dem Vorbild der FMH bei den Ärzten. Die eigentliche Berufsausbildung würde damit auf die Zeit nach dem Diplom (Doktorat, Postdoc) relegiert, und der Kandidat auf den Titel NSCG müsste sich über 5 Jahre Berufspraxis in anerkannten Laboren, die bezüglich Einrichtung, Kenntnis des aktuellen Standes der Technik und Qualität der geleisteten Arbeit den NSCG-Standard erfüllen, ausweisen können.

Edgar Müller
Lausanne

1. Stellungnahme zum Leserbrief von Dr. Edgar Müller

1. Es stimmt, zumindest für die ETH (durchschnittliche Studienzeit bis zum Diplom 8 Semester), nicht aber für die anderen Schweizer Universitäten, dass die praktische Ausbildung während des Chemiestudiums zu kurz kommt.

2. Über 95% unserer Studenten, die das Diplom erreichen, beginnen anschliessend eine 3- bis 4-jährige Doktorarbeit, welche mehr oder weniger ausschliesslich experimentell ist. Danach gehen die meisten noch für ein bis zwei Jahre als Postdoktoranden ins Ausland, wiederum, um experimentelle Arbeiten durchzuführen. Schweizer Postdoktoranden sind gerade wegen ihrer Fähigkeiten zum Experimentieren, vor allem in den USA, gesuchte Kandidaten für das Postdoktorat.

3. Es stimmt nicht, dass es keine Experimental-Vorlesungen mehr gibt: Herr

Prof. *Diederich* führt im Organisch-Chemischen Teil der Allgemeinen Chemie-Vorlesung Experimente zu Demonstrationszwecken vor.

4. Für die in der Forschung aktiven und eifrig publizierenden Arbeitsgruppen der ETH an der Abteilung für Chemie werden wöchentlich Literaturseminare abgehalten, wir haben bis zu fünf Vortragende aus aller Herren Ländern pro Woche während des Semesters auf Besuch! Ohne laufend die Literatur zu studieren könnte ein Doktorand nicht zu einer Dissertation gelangen.

Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
der ETH-Zürich

2. Stellungnahme zum Leserbrief von Dr. Edgar Müller

Herr Dr. *Edgar Müller* vertritt die Meinung, dass die Laborpraxis im Studium zu kurz komme, und die Chemie an den Hochschulen zu einer theoretisch-spekulativen Wissenschaft verkommen sei. Wir nehmen zu einigen seiner Kritikpunkte kurz Stellung.

Es stimmt, das Chemiestudium hat sich in den letzten Jahrzehnten stark gewandelt. Der Stoff, der bewältigt werden muss, ist heute wesentlich umfangreicher. Neue Gebiete, wie z.B. die Quantenchemie, die Spektroskopie oder die bioorganische Chemie, sind dazugekommen. Während früher bis zum Diplom ein einheitliches Grundwissen vermittelt wurde, ermöglichen es die heutigen Studienpläne, eine gewisse Auswahl zu treffen und Schwerpunkte zu setzen. Die für eine erfolgreiche Berufstätigkeit notwendigen theoretischen und praktischen Grundlagen werden aber nach wie vor allen Absolventen in den obligatorischen Vorlesungen und Praktika vermittelt.

Die Anpassung der Studienpläne an die heutigen Anforderungen erfolgte aber keineswegs durch eine 'Verkürzung und Vereinfachung der *Laborausbildung*'. Genau wie früher beanspruchen die chemischen Praktika, die in jedem Semester bis zum Diplom stattfinden, etwa die Hälfte der obligatorischen Wochenstunden. Die praktische Ausbildung wird auch nicht einfacher, sondern immer anspruchsvoller, vielseitiger und umfangreicher. Der heutige Student übt sich nicht nur, wie früher, vor allem in der Durchführung von Analysen und in der Herstellung von Präparaten. Er führt z.B. auch apparativ aufwendige physikalisch-chemische Experimente durch und charakterisiert die von ihm hergestellten Präparate mit modernen spektroskopischen und chromatographischen Methoden.

Auch wir bedauern, dass *Experimentsalvorlesungen* zu einer Seltenheit gewor-

den sind, und wehren uns dagegen, dass die Zahl der dafür benötigten Dozenten- und Mittelbaustellen aus Kostengründen reduziert wird.

Es mag sein, dass Minimalisten ihr Studium praktisch ausschliesslich auf Grund der Digests von Vorlesungen und Lehrbüchern absolvieren. Eine Dissertation ohne intensives Studium der Originalliteratur zumindest auf einigen Fachgebieten ist jedoch undenkbar. Nicht umsonst ist eine mehrjährige praktische Dissertation heute integraler Bestandteil der Ausbildung eines Hochschulchemikers.

Das 'Bereitstellen von Materialien und Substanzen' ist eine, aber beileibe nicht die einzige Hauptaufgabe des modernen Industriechemikers. Er muss sein Projekt im Gesamtrahmen überblicken und im Team mit den Spezialisten anderer Fachgebiete (z.B. Materialwissenschaftler, Physiker, Elektroingenieure, Biologen, Biochemiker, Mediziner) fruchtbar zusammenarbeiten können. Voraussetzung zu dieser interdisziplinären Aufgabe ist eine solide Kenntnis der theoretischen Grundlagen des eigenen Fachgebiets.

Wir möchten hier keineswegs den Eindruck erwecken, dass das Chemiestudium an den Schweizer Hochschulen nicht verbesserungsfähig wäre. Wir glauben aber, dass unsere Studenten, wie ihre Kollegen vor 50 Jahren, eine solide und zeitgemässe Ausbildung in Theorie und Praxis erhalten, die sich im internationalen Vergleich durchaus sehen lassen kann.

Prof. Dr. A. Pfaltz
Institut für Organische Chemie der
Universität Basel
Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie z.Zt.
Vorsteher Departement Chemie der
Universität Basel

3. Stellungnahme zum Leserbrief von Dr. Edgar Müller

Die Frage der Verleihung von Spezialistentiteln durch die Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft bedarf einer genaueren Prüfung durch den Vorstand der NSCG. Immerhin sei darauf hingewiesen, dass der FMH-Titel insbesondere für die selbständige Erwerbstätigkeit der Ärzte von Bedeutung ist, während sich eine Spezialqualifikation für Chemiker

vorwiegend an potentielle Arbeitgeber richten würde und kaum einen Einfluss auf die Verbesserung der Qualität der Chemikerausbildung hätte.

Dr. K. Heusler
Präsident der NSCG

Wissenschaftliche Auszeichnungen der NEUEN SCHWEIZERISCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

Ausschreibung für die Verleihung 1994

Distinctions scientifiques de la NOUVELLE SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE

Mise au concours pour 1994

Paracelsus-Preis

Der *Paracelsus*-Preis kann Wissenschaftlern, die im internationalen Vergleich Hervorragendes in der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Chemie geleistet haben, zuerkannt werden.

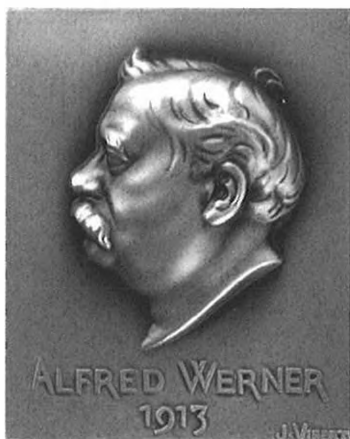


Prix Paracelse

Le prix *Paracelse* est attribué à des scientifiques qui ont effectué des travaux de recherche exceptionnels et reconnus sur le plan international dans le domaine de la chimie.

Werner-Preis

Der *Werner*-Preis kann an Nachwuchswissenschaftler, die an einer schweizerischen Hochschule, an einem Forschungsinstitut oder in einer industriellen Unternehmung tätig sind, für eine ausgezeichnete Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Chemie verliehen werden.



Prix Werner

Le prix *Werner* est décerné à des jeunes chercheurs rattachés à une institution suisse (haute école ou institut de recherche), ou à une industrie de notre pays, pour les travaux de recherche de haut niveau dans le domaine de la chimie.

Dr.-Max-Lüthi-Auszeichnung

Die *Dr.-Max-Lüthi*-Auszeichnung kann für ausgezeichnete Diplomarbeiten verliehen werden, die an Chemieabteilungen von höheren technischen Lehranstalten der Schweiz ausgeführt werden.

Anträge der Abteilungsvorsteher der Chemieabteilungen müssen **bis Ende Dezember 1993** an den Geschäftsführer der NSCG eingereicht sein.



Prix Dr.-Max-Lüthi

Le prix *Dr.-Max-Lüthi* est attribué à l'auteur d'un travail de diplôme de qualité exceptionnelle effectué dans le département de chimie d'une école technique suisse.

Les propositions des directeurs de départements de chimie des écoles techniques suisses doivent être soumises à l'administrateur de la NSSC **avant la fin décembre 1993**.

Preis des ehemaligen Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis des ehemaligen Schweizerischen Chemiker-Verbandes kann für hervorragende Arbeiten auf einem Gebiet der industriellen oder angewandten Chemie an ein Arbeitsteam oder einen Einzelnen verliehen werden. Die Arbeit soll in der Regel in der Schweiz oder im Ausland von einem Arbeitsteam mit Beteiligung von Schweizer Bürgern ausgeführt worden sein.

Vorschläge und Bewerbungen müssen mit den notwendigen Unterlagen und der Begründung des Antrags **bis Ende Oktober 1993** an den Geschäftsführer der NSCG eingereicht sein.

Prix de l'ancienne Association Suisse des Chimistes

Le prix de l'ancienne Association Suisse des Chimistes est décerné à un chercheur ou à un groupe de chercheurs pour des travaux de haut niveau dans le domaine de la chimie industrielle ou appliquée. En règle générale, les travaux de recherche doivent avoir été effectués en Suisse ou à l'étranger par un groupe de chercheurs avec participation de citoyens suisses.

Propositions et candidatures doivent être adressées à l'administrateur de la NSSC avec un dossier complet et un exposé des motifs **avant la fin octobre 1993**.

NEUE SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
NOUVELLE SOCIÉTÉ SUISSE
DE CHIMIE

Dr. K. Heusler
Präsident/Président

Dr. K. Gubler
Geschäftsführer/Administrateur

NACHRUF

Professor Dr. Hans Martin Nitschmann zum Gedenken

‘Etwas machen, das man brauchen kann’. Dieser einfache und klare Satz findet sich in einer frühen, persönlichen Aufzeichnung von ‘Nitsch’, wie er liebe- aber auch respektvoll von Studenten und Kollegen genannt wurde. Er war damals als junger Assistent im Institut für Anorganische Chemie unter *Kohl schütter* tätig, und seine erste selbständige Arbeit (1935) war der Entwicklung eines anorganischen Pigmentes ($\text{FeOOH } \alpha^-$) für die *IG-Farbenindustrie* gewidmet. Der leuchtende Ocker-Farbstoff wurde von dieser Firma nach dem Krieg grosstechnisch hergestellt. Dieser anwendungsorientierten Forschung ist *Nitschmann* bis zu seiner Emeritierung treu geblieben, wie das seine weiteren Lebensstationen zeigen.

1936 wechselte *Nitschmann* zu Prof. *Signer* an das Institut für Organische Chemie und wendete sich auf Vorschlag des Polymerchemikers *Signer* den Proteinen zu (zuerst dem Casein, dann den Blutproteinen und zuletzt der Gelatine). Er begründete damit eine Schule und ein Zentrum der Proteinchemie in Bern, die zunehmend auch international Anerkennung fanden und auch heute noch finden.

Die ausgedehnten Arbeiten über Casein (1936–45) gipfelten in der Entwicklung eines Spinnverfahrens zur Herstellung einer mit Formaldehyd quervernetzten Caseinfaser, welches bei der *Kunstseidefabrik Steckborn* in Fabrikation ging, und wo ca. 100 t dieser wollähnlichen Faser hergestellt wurden (unter anderen haben auch *Signer* und *Nitschmann* Anzüge aus diesem Material getragen). Das Aufkommen von Nylon führte jedoch zu einem abrupten Ende dieser Episode.

Die irritierende Tatsache, dass gelabtes Casein (bei der Käseherstellung) nicht spinnbar ist, führte *Nitschmann* zu einem längeren Exkurs in die Problematik der Labgerinnung der Milch (bis 1960), womit er sich in den Fünfzigerjahren mit seinen Publikationen international eine führende Rolle sicherte. Eine Reihe eminenter, ausländischer Forscher verbrachten damals Studienaufenthalte bei *Nitschmann*.

Wohl seine wichtigsten Arbeiten und auch sein internationaler Ruf beziehen sich auf die Blutproteine. Ausgangspunkt dieser Forschungsarbeiten war ein Studienaufenthalt an der Harvard-Universität in Boston bei Prof. *Cohn*, wo er sich in die Techniken

der Fraktionierung von Blutplasma-Proteinen einarbeitete (1947/48). Nach seiner Rückkehr Ende 1948 ermöglichten ihm der Bezug moderner Laboratorien im damals neu gebauten *Theodor Kocher* Institut der Universität Bern und die bald zustande gekommenen Beziehungen zum neugegründeten Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes den Aufbau einer eigenen Forschergruppe.

Erste Dissertationen unter seiner Leitung galten dem Versuch, aus den beim Blutspendedienst in grosser Menge abfallenden Erythrocyten Hämoglobin zu gewinnen und daraus Globin zu isolieren, von dem man sich ein dem Serumalbumin ähnliches, stabiles Blutprodukt erhoffte. Weitere Arbeiten hatten zum Ziel, die eher verschwenderischen, auf amerikanische Verhältnisse abgestimmten, *Cohn*’schen Plasmafraktionierverfahren hinsichtlich Ausbeuten, Hilfsstoff- und Zeitökonomie zu verbessern. Dafür standen *Nitschmann* nach 1953 Nationalfondskredite zur Verfügung, der erste trug die Nr. 31! Originelle Varianten führten zu Produkten, die mindestens zeitweilig Eingang in den klinischen Gebrauch fanden (erstes PPL nach Plasma Totalentsalzung mit Ionenaustauschern). Daneben wurde jedoch stets wieder zu den fünf *Cohn*’schen Fraktionierungsparametern zurückgekehrt (pH, Ionenstärke, Temperatur, Ethanolkonzentration und Proteinkonzentration). Die mit seinen Mitarbeitern erarbeiteten Fraktionierungsbedingungen fanden Eingang in die in immer grösseren Massstäben ausgeübten Prozesse (heute Mio. kg/Jahr) und sind im wesentlichen noch jetzt Grundlage für weltweit angewandte Verfahren.

Nachdem die von *Nitschmann* aufgebaute Plasma-Fraktionierstation im Zentrallaboratorium SRK schon lange den Umfang einer im Nebenamt leitbaren Anlage gesprengt hatte, legte er 1957 die unmittelbare Leitung nieder, blieb jedoch als Consultant noch lange Jahre in engem Kontakt mit dem Fabrikationsbetrieb. Das Wachstum der von ihm initiierten Institution zu einem industriellen Unternehmen verfolgen zu können, war ihm stets eine Genugtuung.

Eine wesentliche Reihe von Arbeiten in den folgenden Jahren war dem Bemühen um eine sichere, stabile Plasmaersatzlösung gewidmet. Zusammen mit einer langen Rei-



he von Doktoranden und Assistenten entwickelte er eine modifizierte Gelatine, die im Zentrallaboratorium hergestellt, erst unter dem Namen *Physiogel* vertrieben wurde, später von der Industrie übernommen, patentiert und als *Gelofusin*® auf den Markt kam.

Dass das Schweizerische Rote Kreuz sein Zentrallaboratorium als *non-profit*-Organisation betrieb, kam dem Wesen von *Hans Nitschmann* immer besonders entgegen; gerne arbeitete er daher in leitenden Gremien des Blutspendedienstes mit.

Ein bleibendes Verdienst kommt *Hans Nitschmann* als Wegbereiter eines Biochemiestudiums an der phil. nat. Fakultät unserer Universität zu, und ebenso erwähnenswert ist seine Präsidentschaft bei der Naturforschenden Gesellschaft (1958) und sein Dekanat (1968).

Das Bild von *Nitschmanns* Persönlichkeit wäre unvollständig, würde man seine Qualitäten als Lehrer und Mensch unerwähnt lassen. Für Studenten und Kollegen war ‘Nitsch’ Vorbild eines bescheidenen, unbestechlichen, äusserst selbstkritischen Wissenschaftlers, welcher seiner Lehrtätigkeit mit grosser Verantwortung und menschlicher Wärme nachging. Seine Vorlesungen zeichneten sich durch eine besondere Klarheit der Formulierung und Originalität der Anschauung aus. Seine eher bedächtige Redeweise hätten gar vermuten lassen, er – der ursprüngliche Schlesier – sei ein waschechter Berner. Offensichtlich hat ihn Bern nachhaltig geprägt. Geboren wurde er in Südafrika, wo sein Vater als Missionar der Herrnhuter Brüdergemeinde tätig war. Mit sieben Jahren kam er nach Bern, das er seither nicht mehr verliess.

Seine Strenge im wissenschaftlichen Denken forderte seinen Studenten Respekt und Ehrfurcht ab, wobei er durchaus für freundschaftliche und kameradschaftliche Beziehungen offen blieb. Manche seiner

Schüler und Schülerinnen erinnern sich an gemeinsame Velofahrten in Berns Umgebung oder an Ski- und Klettertouren in den Bergen.

Einen Ausgleich zur wissenschaftlichen Strenge und Ratio fand *Nitschmann* im Bereich des Schönen, von dem er sich faszinieren liess, wo immer es ihm begegnete – sei es eine schöne Fischerin an Spaniens Gestaden oder die Bilder der Malerin *Hildi Brunschwiler*. Sein den chemischen Instituten gestiftetes 'Magische Tor' manifestiert in schönster Weise seine Begeisterung für die Kunst, die er übrigens als Fotograf in frühen Jahren selber pflegte.

Mit seiner unbestechlichen Art zu denken nahm er in politischer Hinsicht Stellung für die Freiwirtschaftslehre *Silvio Gesells*, die er streng hinterfragte und verteidigte. Sein stark intellektuell ausgerichtetes Denken war es wohl, das ihn verhinderte, politisch breiter wirksam zu werden. Dafür stand ihm ein Wirkungskreis offen, der ihm fachlich näher lag – die Redaktion der *Chimia*, dem Organ des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV), die er von 1960 bis 1984 kompetent und mit viel Umsicht betreute.

Im freundschaftlichen Gespräch erfuhren wir auch von *Nitschmanns* philosophischen und gelegentlich auch theologischen

Neigungen. Er orientierte sich stark an *Sigmund Freuds* Werken, namentlich an 'Die Zukunft einer Illusion'. In späteren Jahren revidierte er allerdings seine kategorischen Auffassungen und akzeptierte schliesslich 'Transzendenz' als durchaus gültigen Begriff.

Sein oft unerbittliches Denken wurde jedoch überstrahlt von einer tiefen Menschlichkeit, die letztlich das Erinnerungsbild von *Hans Nitschmann* bestimmen wird und in welcher alle, die ihn kannten, ihm verbunden bleiben werden.

E. Baumgartner, P. Kistler, P. Zahler

In memoriam *Joseph Portmann*

Unerwartet und jäh wurde *Sepp* am 19. Juni 1993 vom Tod ereilt. Alle, die wir ihn kannten, als nimmermüden Schaffer und stets hilfsbereiten Kollegen, sind tief betroffen von seinem Hinschied.

Sepp Portmann wurde auf Betreiben des damaligen Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, *Paul Rhyner*, 1983 in den Vorstand des SchV gewählt. In verschiedenen Funktionen, wie der *Chimia*- und der Weiterbildungskommission, hat *Sepp* seine Schaffenskraft und sein Können für das Wohl des alten SchV eingesetzt. Ab 1989 war *Sepp* zusätzlich noch Vizepräsident des SchV und hat mich als Präsident während den aufwendigen Fusionsverhandlungen wirksam entlastet.

Nach dem Zusammenschluss des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zur Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hat *Sepp Portmann* bereitwillig und ohne zögern eine neue Herausforderung angenommen: Zusammen mit *Luzius Senti* hat er die neugegründete Sektion Industrielle Chemie aufgebaut. Als Verantwortlicher für die Weiterbildung in dieser Sektion hat er – wie auch schon im SchV – hoch interessante Themata zur Diskussion gebracht. Seine Seminare über 'Total Quality Management', über das magische Dreieck 'Marketing, Forschung, Produktion' und das an der Frühjahrstagung der NSCG in Zürich gehaltene Nachfolgeseminar über 'Total Quality Management' sind uns allen in lebhafter und bester Erinnerung. Leider ist es jetzt *Sepp Portmann* nicht mehr vergönnt, sein letztes Werk zu präsentieren: am 20. Oktober 1993 wird im Rahmen der IL-MAC in Basel das Symposium 'Produktionsstandort Schweiz' mit namhaften Referenten aus der Schweiz stattfinden. Bezeich-

nend für *Sepp* ist es, dass diese Veranstaltung perfekt organisiert und fertig da steht. Der Nachfolger kann beruhigt einsteigen.

Wir alle stehen fassungslos da, vor einer grossen Lücke, die *Sepp Portmann* hinterlässt. Wir werden seinen Einsatz für die Chemische Gesellschaft, für die industriellen Chemiker und für unsere Schweizer Chemie als Ganzes in ehrendem Andenken behalten.

Dr. Walter Graf
Vizepräsident NSCG und Leiter des
Ressorts Tagungen, Veranstaltungen
und Weiterbildung

Joseph Portmann ist am 19. Juni gestorben. Sein Tod hat auch den Vorstand der Sektion für Industrielle Chemie der NSCG in tiefe Trauer gestürzt. *Joseph Portmann* war Vizepräsident dieser Sektion und seine Hilfsbereitschaft und Arbeitskraft haben viel zum Erfolg dieser jungen Sektion beigetragen.

Sepp Portmann war schon Mitglied des alten Chemiker-Verbandes (SchV) und dort haben wir uns befreundet. Seine ruhige, aber kraftvolle, mit Humor durchsetzte Art machte es ihm leicht Freundschaften zu schliessen. Auf ihn konnte man zählen.

Als ich *Sepp Portmann* zum erstenmal telefonierte, fragte ich ihn zuerst, was ihm leichter sei, französisch oder deutsch zu sprechen. Es sei ihm einerlei antwortete er zu meiner Freude. *Sepp* war einer der sich bewusst war, wie wichtig es für die Schweiz ist zwischen Allemanen und Welschen Brücken zu schlagen. Dies ist der Grund, warum *Sepp* der zweisprachigen Universitätsstadt Fribourg für unsere Seminare immer den Vorzug gegeben hat. Heute, wo das Wort



'Röstigraben' zum Modewort geworden ist, werden wir ihn auch in unserer Sektion als verbindende Kraft zwischen deutsch-, französisch- und italienischsprachigen Kollegen vermissen.

Nicht nur über die Sprachgrenze verstand es *Sepp Portmann* Brücken zu schlagen. Das erste Seminar, das er in Fribourg organisiert hat – Forschung, Marketing und Produktion – brachte Chemiker aus verschiedenen Arbeitsgebieten zusammen. Da haben Produktionschemiker, Marketingspezialisten, Ingenieure usw. festgestellt, dass alle ihre Probleme zusammenhängen, und dass einer allein sie nicht lösen kann.

Sepp Portmann war immer bestrebt, von seinem Technikum aus Kontakte mit der Industrie zu pflegen. So ist es ihm auch stets gelungen, die besten Referenten zu verpflichten. Der grosse Erfolg, den diese Seminare gehabt haben, sind fast ausschliesslich ihm zu verdanken. Seine einfache, unkomplizierte Art verwehrte es ihm aber auch nicht, bei seinen Kollegen im Vorstand Rat einzuholen.

Wir werden es sehr schwer haben die Lücke, die er hinterlässt, wieder zu füllen.

H. Luzius Senti, Dr. phil.
Präsident der Sektion 'Industrielle Chemie' der NSCG

INFORMATION

28th Euchem Stereochemistry Conference Bürgenstock, May 2–8, 1993

As in previous years, the programme for the 28th Euchem Stereochemistry Conference this year was highly varied. The President, *W. Oppolzer* (Université de Genève) assisted by the rest of the organising committee, had put together a programme ranging from structural studies on organometallic species right through to detailed studies of the pathways of protein folding. The main theme, however, as befits a conference dedicated to advances in stereochemistry, was the use of organometallic reagents in stereocontrolled synthesis. The conference was held at the Bürgenstock hotel complex, perched high up above the Vierwaldstätter See, with a magnificent view that was, unfortunately, obscured by a thick mist for the majority of the week! The participants were drawn from a range of European academic and industrial laboratories, including a number of young European lecturers from both Western and Eastern Europe, sponsored by the European Science Foundation.

The first day reflected the main theme of the conference, with the opening lecture being given by *L. Hegedus* (Colorado State University, USA). His photochemically generated chromium-coordinated ketenes allow an unusual construction of amino acids to be made. By using ketenes substituted with chiral oxazines or oxazolidinones, unusual amino acids were formed in high enantiomeric excess. The uses of this methodology were demonstrated by the synthesis of oxacephems and labelled amino acids, and then by showing how this could be adapted for solid-phase peptide synthesis. *J. E. Bäckvall* (University of Uppsala, Sweden) then presented his recent work on stereocontrolled palladium-catalysed reactions. The diastereoselectivity of the palladium-catalysed addition of heteroatoms to dienes can be regulated by the choice of counter-ion and ligand on the palladium; enzymatic resolution can then be used to give useful chiral building blocks. This simple and elegant methodology can be used intramolecularly to produce a variety of heterocycles and spirocycles, and the synthesis of some alkaloids and terpenes was described to illustrate this.



W. Oppolzer

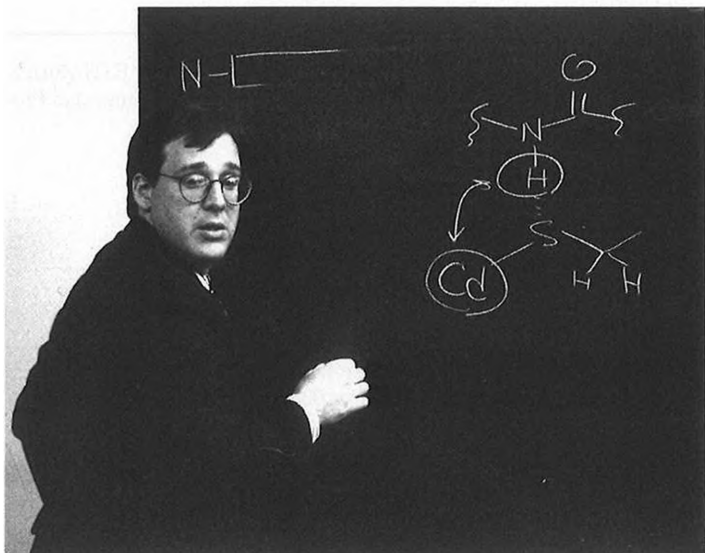
This theme was continued in the evening, with lectures on organocuprate reactions given by *G. van Koten* (Utrecht University, The Netherlands) and *B. H. Lipshutz* (University of California, Santa Barbara,

USA). In both of these lectures, the question of the structure of organocuprates, and its effect on their reactivity, was addressed. In the first lecture, the structures of organocuprates were studied by X-ray methods: the insights gained from this study enabled ligands to be designed for chiral *Michael* reactions to be carried out using catalytic amounts of copper. In the second lecture the nature of the well-known *Gilman's* reagent was reevaluated, and copper-mediated biaryl and three-component couplings examined.

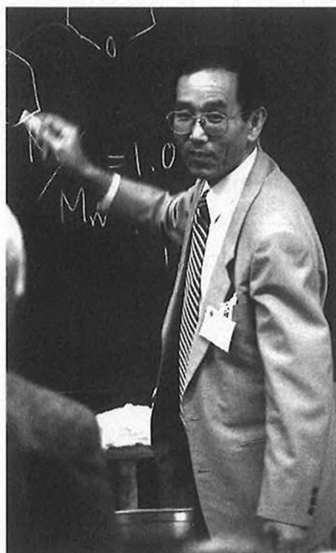
On the second day the focus shifted to molecular recognition in biological and bioorganic systems. *W. L. Jorgensen* (Yale University, USA) set the scene by describing his theoretical studies in molecular recognition. Based on *ab initio* calculations of the reaction trajectory, he showed that the acceleration of cycloaddition reactions in organic solvents is not just a hydrophobic effect but results from the stabilisation of induced charge polarisation during the reaction. He then demonstrated the effects of competing attractive and repulsive secondary interactions in

determining the stability of bioorganic complexes such as DNA base pairs and artificial analogues. *P. B. Sigler* (Howard Hughes Medical Institute, Yale University, USA) then described high-resolution X-ray studies of protein-DNA complexes. In the *trp* repressor-operator complex, contacts between the protein and the DNA were shown to be mediated by hydrogen bonds to highly ordered water molecules. This phenomenon has now been observed in other systems, such as the crystal structure of the DNA binding domain of the E2 protein of papillomavirus complexed with its target DNA.

In the evening, the theme of DNA recognition was continued by *G. L. Verdine* (Harvard University, USA). He described work aimed at elucidating the mechanism of action of DNA cytosine C-5 methyl transferase, using a combination of synthetic oligonucleotides with modified bases designed to trap the enzyme, and molecular biology techniques. Work on the structure and function of the domains of another DNA-modifying protein, Ada, was then presented.



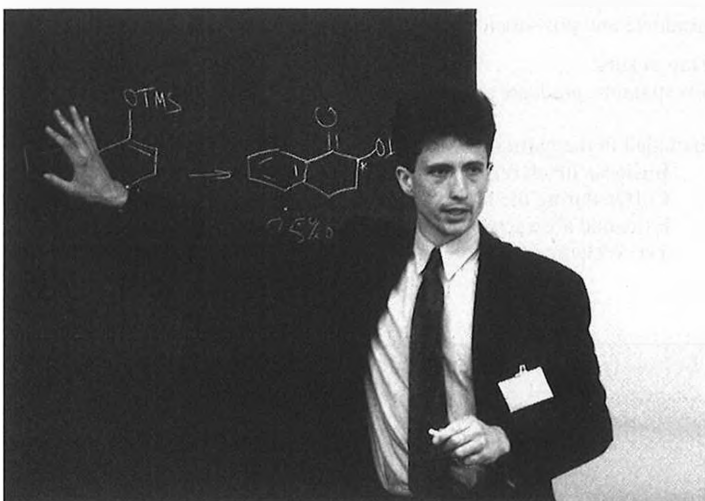
G.L. Verdine



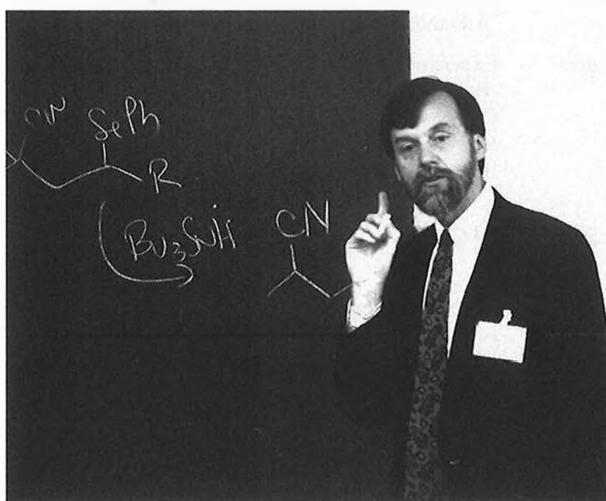
Y. Ito



G. Stork



E.N. Jacobsen



D.P. Curran

On Wednesday the lectures returned to the area of synthetic methodology. Y. Ito (Kyoto University, Japan) described his research on the insertion reactions of samarium into isonitriles. These insertion reactions result in samarium-substituted imines, which can then be used to produce further functionalised di- and tri-carbonyl compounds, and polymerised using palladium catalysis to produce helical structures. This was followed by a lecture from E. N. Jacobsen (University of Illinois, USA) in which he described asymmetric catalytic oxidation of unfunctionalised alkenes using chiral salen complexes. High enantiomeric excesses and good yields can be achieved with these complexes; the mechanism (a 'side-on' approach of the alkene, followed by a stepwise oxygen transfer) was discussed, as was the selectivity for different types of alkenes. We were then shown how structurally related copper complexes could be used for aziridination.

In the evening, the focus shifted again, this time from chemistry to music! By popular request, the string

trio who performed at Bürgenstock last year were invited to make a second appearance, and we were treated to an excellent concert of chamber music by Bach, Beethoven, and Händel.

On Thursday C.-H. Wong (Scripps Research Institute, La Jolla, USA) described the use of enzymes in the synthesis of a number of biological targets. A range of glycosidase inhibitors were synthesised using enzymatic methods, and enzymatic glycosylation methods were used to access complex oligosaccharides, particularly sialyl Le^x, on which conformational studies were then carried out. A. R. Fersht (Cambridge University, U.K.) then demonstrated how, using a combination of techniques to determine the kinetics of the folding/unfolding transitions of wild-type proteins, mutant proteins and small fragments, and the thermodynamic stability of these species, the folding pathway for the protein barnase could be worked out. In the evening, H. G. von Schnering (Max-Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany) described 'The curvature of

chemical structures' in a most stimulating and indeed colourful presentation.

The final day was again dedicated to synthetic methodology. D. P. Curran (University of Pittsburgh, USA) described some of the solutions to the tricky issue of stereochemical control in radical reactions that have been discovered in his laboratory. Using related polar reactions as the starting point, chiral auxiliaries were used to control acyclic radical reactions. Substrate control of radical reactivity was then discussed, looking at potential transition states based on related polar reaction, and then group-selective radical reactions were briefly described. A. Dondoni (Università di Ferrara, Italy) then showed how his thiazole-based formylation methodology could be used to synthesise higher carbohydrate homologues, amino acids, peptide isosteres, amino sugars and C-disaccharides, all with a high degree of stereocontrol. Organozinc reagents have many advantages for selective organic reactions, as they are able to tolerate a wide range of functionality and can

be coupled under mild conditions; P. Knochel (Universität Marburg, Germany) described stereoselective reactions of such organozinc reagents, which gave access to functional motifs which had previously been hard to obtain.

On the final evening, G. Stork (Columbia University, New York, USA) described research on the synthesis of strychnine and quinine, from the earliest attempts in the 1930's to his recent work. The symposium was then brought to a close with the greatest éclat by K. Müller (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, Switzerland) whose lecture drew together the scientific strands of the conference with insights that few of the participants would have dreamt of.

The 29th Euechem Conference on Stereochemistry will take place from May 1st to May 7th, 1994 at the Bürgenstock. The president will be Prof. D. N. Reinhoudt (University of Twente, The Netherlands).

Alethea B. Tabor, University of Edinburgh, U.K.

**Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
Nouvelle Société Suisse de Chimie
New Swiss Chemical Society**

**11th International Macromolecular Symposium
Polymers and Light**

Polymer Gruppe der Schweiz/Polymer Group of Switzerland

September 15–17, 1993, Interlaken (Switzerland)

Wednesday, September 15, 1993

14.00–14.10 Opening

Fundamentals

Prof. M.S. Wrighton	Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 'Polymers and Light: Challenge and Perspectives'
Dr. C.G. Wilson	IBM Almaden Research Center, San Jose 'Advances in Organic Photoimaging Systems'
Prof. D. Haarer	Experimentalphysik, Universität Bayreuth 'Polymers and Light: Linear and Nonlinear Light-Chromophore Interactions'
Vernissage	Hildegard Tolkmitt, Düsseldorf 'Intuitive Polymers – Light and Color in Sculpture'

Thursday, September 16, 1993

Polymerization

Dr. N. Böhler	Ciba-Geigy AG, Fribourg 'New Materials by Photopolymerization'
Prof. Ch. Decker	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Laboratoire de Photochimie des Polymères 'Photoinitiated Curing of Multifunctional Polymers'
Dr. W. Kanig	BASF Lacke und Farben AG, Münster-Hilltrup 'Radiation Curing in Coatings'
Dr. M. Sebald	Siemens AG, Erlangen 'Photolithography at the Limits of Optical Resolution'

Degradation

Dr. H. Zweifel	Ciba-Geigy AG, Basel 'Degradation of Polymers by Photooxidation'
Dr. R. Wolf	Sandoz AG, Hünigues 'Stabilisation of Polymers against Photodegradation'
Prof. H. van den Bergh	EPFL, Département génie rurale 'Phototherapy and Photodetection of Cancer'
Dr. St. Fodor	Affymax, Palo Alto 'Photodegradation as Technical Opportunity'

Friday, September 17, 1993

Optics

Prof. J.H. Wendorff	Physikalische Chemie, Philipps-Universität, Marburg 'Polymers for Optical Components'
PD Dr. M. Dettenmaier	Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz 'Effect of Structure on the Scattering Losses of Polymer Optical Fibre Materials'
Prof. P. Günter	Laboratorium für Nichtlineare Optik, ETH-Zürich 'Nonlinear Optics in Organic Materials'
Dr. G.R. Möhlmann	AKZO Electronics Products b.v., Arnhem 'NLO-Polymers and Their Applications in Devices'

More Applications

Prof. U.P. Wild	Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zürich 'Spectral Hole-Burning: Information Storage and Processing'
PD Dr. H. Kiess	Paul Scherrer Institut, Zürich 'Polymers for Solar Energy'
14.30	Closing remarks

Registration

Secretary's Office for NSCG-Symposia
Institute of Organic Chemistry, University of Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland
Tel. 031 65 43 11, Fax 031 65 80 57 or 031 65 44 99

Participation Fees

The participation fee for full-time attendance on September 15, 16, and 17, 1993 is	Sfr.	500.–
Reduced participation fee for members of the NSCG and PGS	Sfr.	450.–
The participation fee for students, graduate and post-doctoral students	Sfr.	50.–
Day tickets:	Sfr.	280.–
for students, graduate and post-doctoral students	Sfr.	40.–
Included in the participation fees are:		
Business lunch on September 17, 1993		
Coffee during the breaks		
Extended abstracts		
The Welcome Cocktail on September 15, 1993		

**Schweizerisches Komitee für Chemie
Comité Suisse de la Chimie**

**Federation of European Chemical Societies (FECS)
Annual Report for 1992**

1. Summary

1992 brought a growth in the number of Member Societies and relationships of FECS.

Slovenian Chemical Society was admitted to full membership of the Society and contact had been re-established with the member societies in Luxembourg and Cyprus. At the end of 1992, the Federation had 38 members from 29 different countries.

Dr. W. Fritzsche handed over the Presidency to Dr. R. Darms.

New Statutes were accepted by the General Assembly and the General Directives for Working Parties were modified in line with them.

Several high-level scientific conferences were sponsored throughout Europe.

The Information Booklet on FECS, its Societies and WPs had been distributed among Member Societies.

2. Officers

The 23rd General Assembly (Warsaw, Poland on 22 June 1992) elected four new Council members; at the end of the year Council had the following elected members:

Dr. R. Darms (President)	Swiss Committee of Chemistry
Mr. E.J. de Ryck van der Gracht	The Royal Netherlands Chemical Society
Dr. F.A. Battig	Austrian Chemical Society
Prof. I. Rasines	Spanish Royal Society of Chemistry
Prof. J.B. Donnet	Société Française de Chimie
Prof. F. Hensel	Gesellschaft Deutscher Chemiker
Dr. L. Skattebøl	Norwegian Chemical Society
Prof. A. Zamojski	Polish Chemical Society

3. Meetings

The Council met twice, on 5–6 March in Vienna, Austria (17 officers present) and on 21–22 June in Warsaw, Poland (10 officers present).

The General Assembly was organized by the Polish Chemical Society in Warsaw, Poland on 22 June (20 delegates present).

4. Sponsorships

A total of 9 FECS-sponsored events took place in 1992.

5. FECS Lecture

The 1992 FECS Lecture was given by Dr. *Cruzada* of Spain at a meeting in Genova, Italy.

6. FECS Awards

In 1992 two Awards had been given: the first for service to the Federation posthumously to Dr. *V. Chvalovsky*, and the second to Dr. *U. Hofacker*.

7. Relations with other Organizations

7.1. IUPAC. The good cooperation between IUPAC and FECS has continued.

7.2. FACS. In accordance with the agreement in 1991 between FECS and FACS the FECS GA minutes and the WP Annual Reports will continue to be sent to FACS.

FACS will make a proposal to the Federation to hold a joint FACS/FECS lecture and possibly an 'Eurasia' conference.

7.3. ECCC. Good progress has been made with the plans to launch the designation 'European Chemist'.

ECCC has started to develop a new research report for the European Commission on the potential for chemistry research to contribute to the solution of environmental problems.

8. Working Parties

Summary reports of Working Parties are as follows:

8.1. WP Analytical Chemistry

Membership: 35 societies from 30 countries, 5 observers.

The annual meeting of the WP was in Prague, Czech Republic, on 30 August 1992, in connection with the 2nd FECHEM Conference on Education in Analytical Chemistry.

Main activities:

- Conferences: EUROENVIRONMENT '92 (held in Budapest, 10–14 May, 1992)
Euroanalysis (preparations for the conference to be held in Edinburgh, 1993).
- Education: 2nd FECHEM Conference on Education in Analytical Chemistry (August 31–September 1, 1992, Prague) The 'WPAC-EUROCURRICULUM' was accepted as a guideline for the harmonization of undergraduate studies in analytical chemistry at European universities. An editorial team was formed for a new WPAC-supported TEXTBOOK ON ANALYTICAL CHEMISTRY.
- Accreditation, Quality Control: A Study Group 'Quality Assurance' aims at the harmonization of laboratory and personal accreditation systems for all Europe.

8.2. WP Chemical Education

Membership: 25 delegates, 3 permanent guests

The annual meeting of the WP was held on August 28, 1992, in Montpellier, at the close of the 1st ERICE.

Main activities:

- Conferences: First European Congress on Research in Chemical Educa-

tion (1st ERICE), Montpellier, France, August 25–28, 1992.

2nd ERICE, Pisa, Italy, September 11–14, 1993.

- Second edition of the handbook 'Education and Training in Chemistry in Europe'.
- Report made by Prof. *Kecki* (Poland) on an expert seminar held in Jablonna in 1988.

8.3. WP Chemistry and the Environment

Membership: 22 representatives from 18 countries

Two meetings of the WP have been arranged: the first one in connection with EUROENVIRONMENT '92, held in Budapest, on May 10–14, the second one in Istanbul, by invitation of the Turkish Chemical Society.

Main activities:

- Conferences:
 - International Conference EUROENVIRONMENT '92, Budapest, Hungary, May 10–14, 1992.
This was an interdisciplinary FECS-Conference on Environmental Issues, organized by four WPs of FECS (WPAC, WPCE, WPCCH, WPEC).
 - The papers presented will be published in a special Issue of Elsevier's 'The Science of Environment'.
- Symposium on Chemistry and Environment, Istanbul, Turkey, October 26, 1992. An overview was given about R&D in the field of water treatment done at Boğaziçi University in Istanbul.
- Organization work in collaboration with CEFIC of the 4th International Conference of WPCE 'The Challenge of Waste', Vienna, Austria, August 23–25, 1993.

8.4. WP Chemistry in the Conservation of the Cultural Heritage

Membership: 19 societies from 18 countries

The annual meeting was held on October 8 in Viterbo on the occasion of the 3rd International Conference on 'Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of the Works of Art'.

Main activities:

The Working Groups Stone, Paintings and Metals on their meetings had been formulated forms to be used in the collection of informations on materials and procedures used in conservation activities in the various fields.

8.5. WP Computational Chemistry

Membership: 14 delegates from 12 countries

The annual meeting was held in Bologna, Italy, on April 13, 1992.

Main activity:

Organization work of the First European Conference on Computational Chemistry: State of the Art, Nancy, France, May 23–27, 1994.

8.6. WP Electrochemistry

Membership: 18 Societies from 17 countries

Activities:

- Preparation of the next meeting, which will be held in Berlin on September 7th, 1993. This meeting will take place on the occasion of the annual meeting of the 'International Society of Electrochemistry' and the annual meeting of the 'Fachgruppe Angewandte Elektrochemie' of the Gesellschaft Deutscher Chemiker.
WPEC should operate complementarily to the International Society of Electrochemistry and it should concentrate on complementary fields, e.g. the co-ordination of electrochemical research.
- WPEC booklet with a survey of Electrochemical Research Centers seems to be quite useful. The WP intends to prepare a corresponding flexible disk which can be delivered to all the national representatives for the distribution in their countries.

8.7. WP Food Chemistry

Membership: 39 representatives from 23 countries

The annual meeting of the WP was in Vienna, Austria in September 1992.

Activities:

- Organization Symposia
Chemical Reactions in Foods II. (Prague, Czech Republic, September 23–25, 1992).

Euro Residue II. (Veldhoven, The Netherlands, May 3–5, 1993).
 Bioavailability II. (Karlsruhe-Ettingen, Germany, May 9–12, 1993).
 Euro Food Chem II. (Valencia, Spain, September 20–22, 1993).
 Bioactive Substances in Food of Plant Origin (Olsztyn, Poland, September 1994).

– The WP has extensive cooperation with several Scientific Societies.

8.8. WP History of Chemistry

Membership: 27 delegates from 23 countries, 11 interested persons from 6 countries

Activities:

- Preparations of the two-year meeting in August 1993 during the XIXth International Congress of History of Science in Zaragoza, Spain.
- Preparation of the second edition of 'A Guide of European Museums and Expositions on Chemistry'.

8.9. WP Organometallic Chemistry

Membership: 23 delegates from 23 countries

The annual meeting of the WP was held on July 11, 1992 in Warsaw, Poland.

Activities:

- Conferences:
 - XVth International Conference on Organometallic Chemistry, Warsaw, Poland, August 9–14, 1992.
- 211 active participants from 18 countries attended the Conference. 5 plenary lectures, 9 session lectures, 78 oral communications and 107 posters were presented. It was very well organized and could be regarded as a big success.
- Preparations to the Xth FEChem Conference on Organometallic Chemistry, Agia-Pelagia, Crete, Greece, on September 5–10, 1993.

8.10. WP Professional Affairs

Membership: 15 delegates from 13 countries

Two Meetings were held during the year – on April 27 in Ischia, Italy and on October 29 in Segovia, Spain.

Activities:

- Interface papers
 - Interaction of Chemistry with other disciplines was taken to further stage.
 - Development of an interface paper on Cultural Heritage.
- Terms of reference produced by the WP were approved by the Council of the Federation.
- Proposals for future activities through collaboration with other WP-s and by way of a model code of practice.

8.11. FECS Network on Chemistry and Developing Countries

The report of a major international conference on Chemistry and Developing Countries, held in London in April 1991, is now available. The conference was organized by the Royal Society of Chemistry as part of the 150th Anniversary meetings in 1991. The report, which comprises the proceedings of the conference, including all the main papers and a summary of the discussions and recommendations, may be obtained from the Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London, W1V 0BN, price 5,00 GBP.

Schweizerisches Komitee für Chemie an der ilmac 93 Comité Suisse de la Chimie (CSC) à l'ilmac 93

Bereits zum vierten Mal veranstaltet das Comité Suisse de la Chimie (CSC) an der ILMAC unter dem Motto 'Eine Chemiestunde, die man nicht vergisst', besondere Vorträge.

Die fachübergreifende Thematik will wiederum in erster Linie junge Menschen, die in der Ausbildung stehen (Berufslehre, Gymnasium, HTL, Hochschule), und ihre Lehrer erreichen.

Programm

Chemie in Zusammenarbeit mit anderen Naturwissenschaften

Nobelpreisträger berichten über ihre Arbeiten.

Dienstag, 19.10.1993, 15.00 Uhr, Kongresszentrum, Messe Basel.

Tagungsleiter: Prof. A. Pfaltz

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

Dr. J. Georg Bednorz (Nobelpreis Physik 1987)

IBM Forschungslaboratorium Zürich

'Hoch-Temperatur-Supraleitung – eine Herausforderung an Wissenschaft und Technologie'

Prof. Richard Ernst (Nobelpreis Chemie 1992)

Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum, Zürich

'Die Faszination der Kernresonanz in Physik, Chemie, Biologie und Medizin'

Dozenten, Assistenten (Universitäten, ETH, HTL), die eine Gruppe (Doktoranden, Studenten) formieren können, erhalten Gratiskarten für den Besuch der Fachmesse ILMAC 93 (19.–22.10.1993) an einem beliebigen Tag. Aus organisatorischen Gründen ist dafür allerdings eine schriftliche Anmeldung zur Teilnahme an die folgende Adresse bis zum 17. September 1993 unter Angabe der Teilnehmerzahl und einer Empfangsadresse für den Versand erforderlich:

Für das CSC: Dr. A. Fürst, KfO, F. Hoffmann-La Roche AG, 71/113, Postfach, 4002 Basel

Weiterbildung

Biotechnologie für Chemiker und Ingenieure

Die Abteilung für Chemie des Technikums Winterthur Ingenieurschule bietet zum fünften Mal ein einjähriges Nachdiplomstudium an:

Das Studium dauert zwei Semester à 19 Wochen mit je 30 Wochenstunden. Es wird vom 3.1.1994 bis ca. 30.11.1994 durchgeführt.

Ausbildungsziel ist die theoretische und praktische Einführung in die Biotechnologie und deren Anwendung in den Gebieten

Detaillierte Unterlagen sind bei der Kanzlei, Telefon 052 267 71 71, erhältlich.

Der Kursleiter Prof. Dr. G. Wolf führt mit allen Bewerbern ein Eintrittsgespräch durch. Sie erreichen ihn unter folgenden Nummern:

Schule: 052 267 73 23/64

Privat: von 19.00–21.30 Uhr
01 915 29 79

Bioverfahrenstechnik, Analytik und Ökologie.

Der Kurs richtet sich an Chemiker und Ingenieure, die sich für praktische Anwendungen biotechnologischer Verfahren interessieren, sowie an weitere Interessenten mit geeigneter Vorbildung und Praxis.

Die Studiengebühren betragen Fr. 2500.– pro Semester, d.h. Fr. 5000.– für das ganze Nachdiplomstudium.

Die Teilnehmerzahl ist auf 12 Personen beschränkt. Für Teilgebiete werden auch Hörer aufgenommen.

Weiterbildungsmöglichkeit zum Master of Science in Biotechnology.

Das Nachdiplomstudium ist Bestandteil eines europäischen Kurses der zu einem Master of Science in Biotechnology führen kann.

Teilnehmer, die die Prüfungen bestehen, erhalten zusätzlich zum TWI-Ausweis, ein Diplom der University of Teesside (GB). Dazu gibt es die Möglichkeit, innerhalb eines weiteren Studienjahres in England, einen Master of Science in Biotechnology zu erwerben.

News

165 Forschungsprojekte in den Schwerpunktprogrammen des Nationalfonds

Gemeinsame Anstrengungen in Schlüsseltechnologien

In 165 Forschungsprojekten der neuen Schwerpunktprogramme (SPP) 'Biotechnologie', 'Informatik' und 'Umwelt' sind in den vergangenen Monaten die Forschungs-

arbeiten angelaufen. Weitere Forschungsvorhaben dieser drei vom Schweiz. Nationalfonds durchgeführten Schwerpunktprogramme starten in diesem Jahr. Ende 1993 wird der Abschluss erster Projekte erwartet. Mit insgesamt sechs Schwerpunktprogrammen – drei

weitere werden vom ETH-Rat durchgeführt – fördert der Bund orientierte Forschung, um die Wettbewerbsfähigkeit des Forschungs- und Arbeitsplatzes Schweiz in Schlüsseltechnologien zu erhalten. Die erste Forschungsperiode dauert bis Ende 1995. Die drei Schwerpunktprogramme des Schweiz. Nationalfonds sind mit einem Rahmenkredit in Höhe von 118,8 Mio. Franken ausgestattet.

Die Schwerpunktprogramme verknüpfen bestehende Aktivitäten und lösen Impulse für den Aufbau neuer Wissensgebiete aus. Sie fördern die Zusammenarbeit von Forscherinnen

und Forschern und die Kontakte zwischen Hochschulen und der Wirtschaft. Geforscht wird an den Eidgenössischen Technischen Hochschulen in Zürich und Lausanne, diversen Eidgenössischen Forschungsanstalten, an Universitäten, Höheren Technischen Lehranstalten und in Industriebetrieben. Der Aufgabe der wissenschaftlichen Nachwuchsförderung kommt in den SPP ein besonderer Stellenwert zu. So bietet das SPP Biotechnologie mit einem speziellen Aus- und Weiterbildungsprogramm jungen Wissenschaftlern u.a. Forschungsaufenthalte im Ausland an.

Veranstaltungen

10th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-10)

Interlaken, Switzerland
July 24–29, 1994

Scientific Program

The IPS conferences are held every two years with the goal of outlining the latest developments in the field of photochemical conversion and storage of solar energy. The tenth conference in this line will cover following areas:

- Photoinduced electron transfer processes
- Photocatalysis in heterogeneous and homogeneous systems
- Photoelectrochemistry
- Photosynthesis in biological and biomimetic systems
- Quantumchemical studies of molecules on surfaces under the influence of light
- Thermodynamic aspects of quantum solar energy conversion

- Photochemistry at elevated temperatures, quantum processes
- Environmental applications of photocatalytic systems
- Materials for photoenergy conversion and photochemical engineering

The topics will be presented in plenary and invited lectures, workshops, and poster sessions.

Information

If you are interested in receiving further information on IPS-10, please write to:

The Secretariat IPS-10
Prof. Dr. G. Calzaferri
Institute of Inorganic and Physical Chemistry
University of Berne
Freiestrasse 3
CH-3000 Berne 9

9. PSI-Minisymposium 'Elektrochemische Energiespeicherung'

Auditorium Zentralgebäude/B 21 PSI West, Villigen
23. September 1993, 10.30–16.15 Uhr

Vorläufiges Programm

- | | |
|-------------|--|
| 10.30 | Begrüssung, O. Haas, Paul Scherrer Institut, Sektion Elektrochemie |
| 10.35–10.55 | N. Dinh-Lan, Service Industriels de Genève, SIG
'Experience of SIG with a 200 kW PAFC' |
| 10.55–11.25 | R. Diethelm, Sulzer Innotech AG, Winterthur
'Stand der Entwicklung der Sulzer-Festoxid-Brennstoffzelle' |
| 11.25–11.55 | K. Joon, Netherlands Energy Research Foundation ECN, Petten, Holland
'Molten Carbonate Fuel Cell – Research and Development at ECN' |
| 11.55–12.25 | G.G. Scherer, Paul Scherrer Institut, Villigen
'Membranentwicklung für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen' |
| 12.45–14.15 | Mittagessen |

- | | |
|-------------|--|
| 14.15–14.45 | A. Steck, Ballard Advanced Materials Inc., Vancouver, Canada
'Ballard's Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle' |
| 14.45–15.15 | Dr. Mantegazza, S.E.R.E., Milano (noch nicht bestätigter Vortrag)
'Research and Development at S.E.R.E. for a Low-cost Polymer Electrolyte Fuel Cell' |
| 15.15–15.45 | Kaffeepause |
| 15.45–16.15 | Ir.H. van den Broek, Elenco, Mol, Belgien
'Elencos Entwicklung einer alkalischen Brennstoffzelle' |
| 16.15 | Schlussbemerkungen |

29th ESF-EUCHEM Conference on Stereochemistry, Bürgenstock

Bürgenstock, Switzerland, May 1–7, 1994

President: Prof. D.N. Reinholdt
Department of Chemical Technology
University of Twente
NL-7500 AE Enschede

Secretariat: Prof. A. Pfaltz
Institute of Organic Chemistry
University of Basel
St. Johannis-Ring 19
CH-4056 Basel

Roche Seminar on Pharmaceutical Research

Topic: Multiple Ways to Interfere with the Immune Response

Arranged by the Departments IV of Chemistry, V of Pharmacy, and XA of Biology of the Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Switzerland, Auditorium CHN A31, Universitätstrasse 16, ETH-Zürich

October 21, 1993

- | | |
|-------|---|
| 10.00 | Prof. Dr. Helmut Fenner, Roche Basel, Switzerland
'Novel Therapeutic Strategies in Autoimmune Diseases' |
| 11.00 | Dr. Michael Steinmetz, Roche Nutley, N.J., USA
'Mechanism-Based Drug Discovery in Chronic Inflammatory and Autoimmune Diseases: What is Happening at Roche?' |
| 14.00 | Dr. Francesco Sinigaglia, Roche Milano, Italy
'Discovering Peptide Ligands for MHC Class II Molecules Using M13 Display Epitope Libraries' |
| 15.00 | Dr. Paul Burn, Roche Basel, Switzerland
'Regulators and Targets of src-like Protein Tyrosine Kinases in T-Cell Signal Transduction' |
| 16.00 | Dr. Trevor Hallam, Roche Welwyn, UK
'Ca ²⁺ -Signaling and PKC Stimulation; Functional Significance in T-Cell Activation' |

October 22, 1993

- | | |
|-------|---|
| 10.00 | Dr. René Devos, Roche Laboratories Gent, Belgium
'The Interleukin-5 Receptor Complex a Target for Blocking the Eosinophilia Associated with Chronic Allergic Diseases' |
| 11.00 | Dr. Gary Olson, Roche Nutley, N.J., USA
'Mimicking Peptide and Protein Architecture with Non-Peptide Molecules' |

Neue Mitglieder

Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft

Bänziger, Markus, 4053 Basel
Baumgartner, Markus R.,
8942 Oberrieden
Bertschy, Hugo, Dr.,
H-1025 Budapest
Jenny, Titus A., Prof. Dr.,
1752 Villars-sur-Glâne
Küsters, Ernst, Dr.,
D-7849 Eschbach

Lauper, Stephan,
1644 Avry-devant-Pont
Pelletier, Michel, 1211 Genève 4
Speckamp, Nico, Prof. Dr.,
NL-1018 WS Amsterdam
Thiel, W., Prof. Dr., 8057 Zürich
Wessig, Pablo, Dr., D-10249 Berlin

Preise**Ruzicka-Preis 1993**

Aus dem Fonds für den Ruzicka-Preis wird in der Regel alljährlich einer jungen Forscherin oder einem jungen Forscher für eine hervorragende veröffentlichte Arbeit auf dem Gebiet der allgemeinen Chemie, die im Ausland ausgeführt worden ist, ein Preis verliehen.

Vorschläge für Kandidatinnen und Kandidaten, die das 40. Altersjahr nicht überschritten haben, können bis spätestens 30. September 1993 (Eingang bei der ETH) beim Vizepräsidenten für den Bereich Forschung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Rämistrasse 101, CH-8092 Zürich eingereicht werden.

Ruzicka-Prize 1993

The Ruzicka-Prize is awarded each year to a young scientist for his/her outstanding, published contribution in the field of general chemistry, achieved in Switzerland or by a Swiss citizen abroad.

Proposals for candidates (age limit: 40 years) may be submitted until September 30, 1993 (date of arrival) to the Vice-President of Research at the Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Zentrum, Rämistrasse 101, CH-8092 Zürich.

Bücher**Bei der Redaktion eingetroffene Bücher**

D. Steinborn
'Symmetrie und Struktur in der Chemie'
VCH, Weinheim – New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993

E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow
'Phase Transfer Catalysis'
(3rd, revised and enlarged edition)
VCH, Weinheim – New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993

H. Friebolin
'Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy'
(2nd, enlarged edition)
VCH, Weinheim – New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993

B.K. Keppler, Editor
'Metal Complexes in Cancer Chemotherapy'
VCH, Weinheim – New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993

K. Krohn, H.A. Kirst, H. Maag, Editors
'Antibiotics and Antiviral Compounds'
VCH, Weinheim – New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993

R. Hoffmann, V. Torrence
'Chemistry Imagined'
Smithsonian Institution Press, Washington and London, 1993

Der CHIMIA-Leserdienst zu Ihrem Vorteil

CHIMIA-Leserdienst 7/8 – 93

Chimia-Report (Talon 1 Jahr gültig)

Bitte senden Sie mir Unterlagen zu den angekreuzten Nummern:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Name _____

Firma _____

Strasse _____

PLZ/Ort _____

Bitte ausfüllen und einsenden

Die Beiträge der Rubrik «CHIMIA-Report» sind mit einer Kennziffer markiert.

Wenn Sie zu einem oder mehreren der auf diese Weise gekennzeichneten Informationsangebote zusätzlich Auskünfte erhalten möchten, empfiehlt sich als einfachster und billigster Weg:

1. Entsprechende Nummer(n) auf dem nebenstehenden Leserdienst-Talon anzeichnen;
2. Absender angeben;
3. Talon an untenstehende Adresse einsenden.

Ihre Anfragen werden sofort an die einzelnen Firmen weitergeleitet, die Ihnen die gewünschten Auskünfte gerne zur Verfügung stellen werden. Wir würden uns freuen, wenn Sie unseren Leserdienst benutzen!

CHIMIA-Leserdienst
ofa Zeitschriften
Sägereistrasse 25
CH-8152 Glattbrugg
Telefon 01 - 809 31 11
Telefax 01 - 809 60 02

CHIMIA-REPORT

Sehr geehrte Inserenten

Bitte senden Sie Ihre Beiträge für diese Rubrik ausschliesslich an **ofaZeitschriften**, CHIMIA, Sägereistrasse 25, CH-8152 Glattbrugg.

Besten Dank!

Schutzschicht gegen aggressive Medien bis 1600°

ACTTM das neuartige Beschichtungsverfahren von *Johnson Matthey* ermöglicht das Aufbringen von Schutzschichten auf verschiedene Trägermaterialien. Die ACT-Schutzschichten aus Platin- und Platinlegierungen widerstehen chemischen Attacken flüssiger oder gasförmiger Medien bei Temperaturen bis zu 1600°.

Hier eine kleine Auswahl typischer Anwendungen für ACT-Schutzschichten:

- Sensoren-Schutzrohre, z.B. Thermoelemente
- Armaturen
- Ventile, Klappen
- Rührwerkzeuge
- Kleinbehälter.

Johnson Matthey beschichtet im Kundenauftrag solche Werkstücke für die Glas- und die chemische Industrie, wo eine grosse Korrosionsresistenz bei hohen Temperaturen erforderlich ist.

Bitte fordern Sie die ACT-Dokumentation an bei:

- Johnson Matthey & Brandenberger AG
Glattalstrasse 18
CH-8052 Zürich
Telefon 01 302 44 88
Telefax 01 302 47 01

Leserdienst Nr. 2

Ultrakompakte und leise Online-Entgaser für die HPLC

Effektives Entgasen der mobilen Phase in der Flüssigchromatographie verhindert nicht nur die Bildung von Gasblasen während Gradiententrennungen im Chromatographiesystem, sondern verbessert auch die Basislinienstabilität, das Signal-Rausch-Verhältnis, die Nachweisempfindlichkeit, insbesondere bei UV-, Fluoreszenz-, Brechungsindex- und elektrochemischer Detektion.

Die kontinuierliche Entgasung mit *OmniLab*-Entgaser erfolgt über gasdurchlässige, aber flüssigkeitsundurchlässige Kunststoffmembranschläuche, die sich in einer Vakuumkammer befinden. Die Druckdifferenz zwischen Innen- und Aussenseite der Membran bewirkt ein kontinuierliches selektives Entziehen der gelösten Gase. Die robuste, sehr leise Vakuumpumpe wird über einen Drucksensor mit Regelelektronik gesteuert. Die geregelte Online-Entgasung ist den bisherigen Methoden, wie Entgasung mit Helium oder mit Ultraschallbädern in der Effizienz weit überlegen. Die

umweltfreundliche Betriebsart und die Kostenersparnis durch den Wegfall von Helium sind zusätzliche Aspekte.

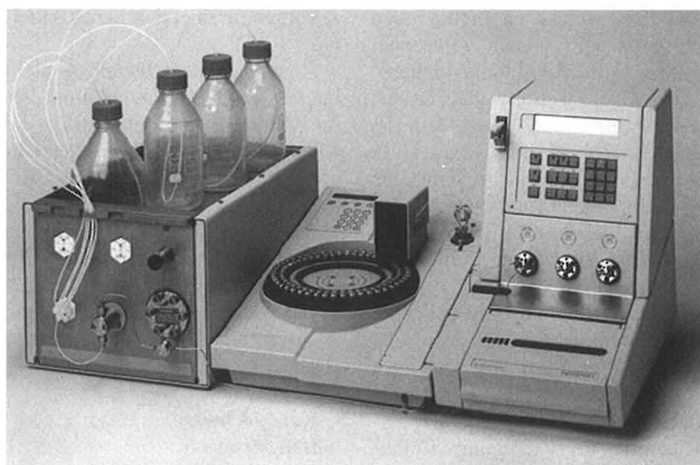
Online-Entgasungsgeräte sind erhältlich für 2, 3 und 4 Eluenten und können an jedes bestehende HPLC-System angeschlossen werden.

- OmniLab AG
Untere Bahnhofstrasse 14
CH-8932 Mettmenstetten
Telefon 01 768 22 11
Telefax 01 768 23 21

Leserdienst Nr. 3



Spark Holland bei Henry Sarasin AG



Der bekannte holländische Hersteller von Peripherie-Geräten für die HPLC wird in der Schweiz exklusiv von *Henry Sarasin AG* in Basel vertreten.

Bekannt wurde Spark Holland vor allem durch den HPLC Autosampler 'MARATHON' mit integrierter Säulenthmostatisierung. Als heiz- oder kühlbares Säulenthmostatisierungs-Gerät ist der 'MISTRAL' seit einigen Jahren auf dem Markt.

Als Ergänzung zum 'MARATHON' wird zur Zeit der neue Autosampler 'TRIATHLON' eingeführt. Dieses System ist weit mehr als ein konventioneller Autosampler. Auf Wunsch auch metallfrei, kann er Dosiervolumina von 1–1000 µl, bis zu 5 Reagenzien für

Verdünnung, pH-Einstellung und Derivatisierung handhaben, kühlen und über integrierte Schaltventile für fast alle Schaltungen oder automatische Festphasenextraktion sorgen.

Für das On-line Hochdruck-Festphasenextraktions-System 'PRO-SPEKT' sind mittlerweile schon zahlreiche HPLC-Anwendungsbeispiele vorhanden und können angefordert werden.

- Henry Sarasin AG
Laborgeräte
Aeschenvorstadt 37
Postfach
CH-4010 Basel
Telefon 061 272 52 10
Telefax 061 272 52 53

Leserdienst Nr. 4

'Kundert – ganz offen'

Mit einem Tag der offenen Tür für Presse, Nachbarn und Angehörige der Mitarbeiter feierte die *Kundert Ingenieure AG* am 4. Juni 1993 ihren Einzug ins 'Business-Center' an der Ifangstrasse 6 in Schlieren.

Die Gastgeber legten grössten Wert darauf, den Besuchern einen praktischen Einblick in die Tätigkeitsgebiete der Firma zu geben, welche mit den Begriffen 'Industrielle Verfahren und Automation'

umschrieben werden kann. Am Beispiel der Pommes-Chips-Herstellung wurde gezeigt, was diese beiden Begriffe bedeuten. Auf einem Rundgang durch die Büroräumlichkeiten konnte sich der Interessierte über jede Station informieren, die eine Kartoffel durchläuft, bis sie schliesslich knusprig und verpackt zum Kauf bereit ist. Diese einzelnen Arbeitsschritte werden von den *Kundert*-Mitarbeitern



geplant, koordiniert und realisiert. Dies gilt auch für viele andere Produkte, welche in industriellen Produktionsprozessen verarbeitet werden (z.B. Milch und Milchprodukte, Kakao, Schokolade, Zuckerwaren, Honig, Gewürze, Gemüse, Früchte, Fleisch und Geflügel). In jedem Einkaufszentrum steht eine Vielzahl von Produkten in den Regalen, bei denen die Ingenieure von *Kundert* im Hintergrund 'mitwirkten'.

Neben der Lebensmittelindustrie arbeiten die ca. 60 Mitarbeiter der *Kundert Ingenieure AG* aber auch im Chemie- und Pharmabereich. Dafür stehen ihnen modernste Arbeitsmittel zur Verfügung. 70 Personalcomputer sind in den zwei Stockwerken miteinander vernetzt, modernste Software für CAD, Tabellenkalkulation und Textverar-

beitung unterstützen ihre Leistungsfähigkeit. Grosszügige Arbeitsplätze sorgen für übersichtliches Arbeiten.

Aber auch dem technisch nicht interessierten Besucher konnte dieser Nachmittag vermitteln, dass die *Kundert Ingenieure AG* es verstanden hat, in der Planung ihrer Arbeits- und Aufenthaltsräume, die übrigens alle in den Firmenfarben gehalten sind, ihr Selbstverständnis einer innovativen Ingenieur-Firma auszudrücken und zugleich eine motivierende Arbeitsatmosphäre zu schaffen.

- *Kundert Ingenieure AG*
Ifangstrasse 6
CH-8952 Schlieren
Telefon 01 730 96 96
Telefax 01 730 98 77

Leserdienst Nr. 5

Vacuum System B-172/173

Saubere Luft

Ein Trend zur umweltfreundlichen Arbeitsweise in den Laboratorien ist überall zu erkennen. Diesem Trend entspricht unser neues Vacuum System mit Nachkondensation in hohem Masse.

Das Vacuum System B-172 vereint eine PTFE-Membranpumpe, einen Vacuum Controller und einen Nachkühler in einem innovativen Laborgerät.

Im *Büchi* Vacuum System B-172 werden dampfförmige Lösungsmittel-Reste zusätzlich in einem hochwirksamen Nachkühler kondensiert. Damit sind die Emissionen endgültig bis auf das physikalische Minimum gebannt.

Die dauerhafte und wartungsfreundliche PTFE-Membranpumpe mit einer Förderleistung von 2,4 m³/h erlaubt den Anschluss eines beliebigen Laborgerätes – z.B. Rotationsverdampfer – für ein Endvakuum von bis zu 10 mbar. Der integrierte Vacuum Controller schaltet die Pumpe automatisch aus, sobald das gewählte Vakuum erreicht ist. Denn je kürzer die Pump-

phasen, desto geringer die Emission von Lösungsmitteln.

Aus der Vakuumpumpe gelangt der Gasstrom *via* Kondensatsperre in den Intensivkühler. Der extrem lange Kühlweg und drei Expansionsgefässe zur Dekompression der Gase sorgen dafür, dass hier dampfförmige Lösungsmittel-Reste bis an die Grenze der physikalischen Möglichkeiten kondensiert und zurückgehalten werden.

Das Vacuum System ist als B-173 auch mit zwei Controllern erhältlich. Dies ermöglicht das gleichzeitige Arbeiten an zwei Destillationsgeräten.

Optimal effizient und umweltfreundlich – das neue Vacuum System B-172 von *Büchi* ist ein idealer Partner in Ihrem Labor.

- *Büchi Laboratoriums-Technik AG*
Postfach
CH-9230 Flawil
Telefon 071 84 81 81
Telefax 071 83 57 11

Leserdienst Nr. 6

Cyanid-Entgiftung mit Elektrolysezelle

Auf der IFAT '93 stellte *Heraeus Elektrochemie* das Kompaktelektrolyse-Oxidationssystem HKE-0-1000 vor, mit welchem cyanidhaltige Abwässer umweltschonend entgiftet werden können. In der Cyanid-entgiftung sind Reinigungswerte bis hinab zur Nachweisgrenze möglich. Das aus einer ungeteilten Elektrolysezelle bestehende System zersetzt die Cyanide an der Anode, indem diese letztendlich in Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser umgewandelt werden. Der AOX-Wert erhöht sich nicht, da Chlorionen bei diesem Prozess nicht zugegeben werden.

Die vorgestellte Elektrolysezelle ist Teil einer Reihe von Zelltypen, die für die verschiedensten Aufgaben der Reinigung von Spül- und Abwässern optimiert sind. Sie arbeitet im Batch-Betrieb mit einer internen Zellenvorlage von typischerweise 400 l, ihre Integration in bestehende Abwasseranlagen ist problemlos möglich. Elektrolysezelle und Umwälzpumpe sind auf den Arbeitsbehälter montiert, der ein Volumen von etwa 0,65 m³ hat.

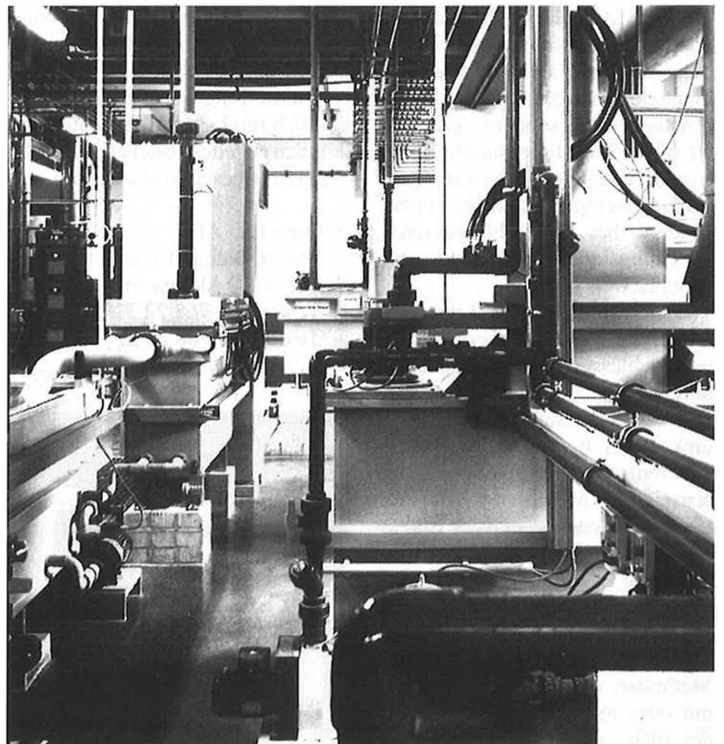
Bei der Konstruktion wurde besonderes Augenmerk auf das einfache Handling der Zelle gerichtet. Das Elektrodenpaket kann leicht aus der Zelle herausgenommen und die Zelle somit leicht gereinigt werden. Die Anoden bestehen aus edelmetallbeschichtetem Titan, das Material der Kathoden richtet sich nach dem Anwendungsfall. Die Reaktivierung der Anoden wird als Serviceleistung von *Heraeus* angeboten.

Metallhaltige, cyanidische Spül- und Abwässer entstehen bei vielen

Spülvorgängen in der Galvanotechnik. Beim Entsorgen dieser Abwässer stellen sowohl der Schwermetall- wie der Cyanidgehalt ein signifikantes Umweltproblem dar. Die übliche Abwasserentsorgung erzeugt grössere Mengen schwermetallhaltiger Schlämme, die deponiert werden müssen. Die bisherige Cyanidentgiftung ist ebenfalls problembehaftet, da bei der Entsorgung der AOX-Wert zu beachten ist. Die elektrochemische Behandlung solcher Abwässer stellt eine nahezu ideale Lösung des Umweltproblems dar. Je nachdem, wo der Anwendungsschwerpunkt der Elektrolyse gelegt wird (kathodische Metallabscheidung, Wertigkeitsänderungen von Ionen oder elektrochemische Oxidation), können einzeln oder in Kombination von Elektrolysezellen Metalle abgeschieden, Prozesslösungen regeneriert oder Cyanide entgiftet werden. Das Kompaktelektrolyse-Oxidationssystem HKE-0-1000 ist für die Verwendung bei Oxidationsprozessen optimiert, d.h. es zielt in erster Linie auf die Beseitigung von Cyaniden. Das drückt sich auch in der zulässigen Metallkonzentration aus, die nicht über 50 mg/l liegen sollte. Höhere Metallkonzentrationen können durch eine vorgeschaltete Metallablagerungszelle reduziert werden.

- *Heraeus Elektrochemie GmbH*
Werk Rodenbach
Industriestrasse 17
W-6458 Rodenbach 1
Telefon 06184/598-121
Telefax +/-181

Leserdienst Nr. 7



MeterFile – ein Datenverwaltungsprogramm für pH-, mV- und Ionenmessungen



Die Software ermöglicht eine ausführliche Dokumentation der Kalibrations- und Probenresultate (GLP). Das Programm speichert automatisch jedes Resultat in 'read-only-files', auch können die Methodenparameter jederzeit dargestellt werden. Der Datentransfer wird durch das pH/Ionen-Meter kontrolliert.

MeterFile ist sehr leicht anzuwenden. Menues und Dialogfenster führen durch das Programm. Die

Steuerung erfolgt über die Tastatur oder mit einer Maus.

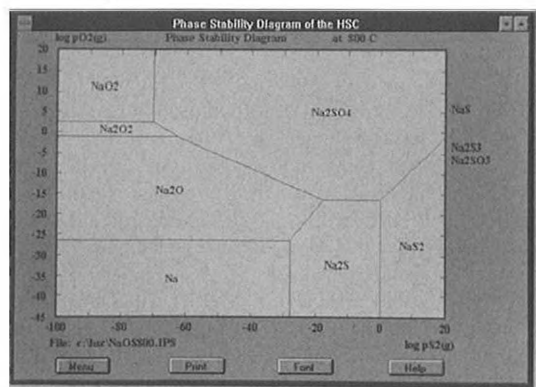
Mit diesem Programm werden die GLP Anforderungen klar getroffen.

Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an

- IG Instrumenten-Gesellschaft AG
Räffelstrasse 32
CH-8045 Zürich
Telefon 01 461 33 11

Leserdienst Nr. 8

HSC Chemistry for Windows



Die neue Version 1.1 von HSC Chemistry for Windows der finnischen Outokumpu Research OY ist um einiges schneller als die erste Version 1.0 und ein illustratives Manuel ist neu ebenfalls inbegriffen. Der Preis wurde beträchtlich gesenkt und macht es dadurch nun auch für kleinere Firmen sowie für Privatpersonen zu einem attraktiven Tool.

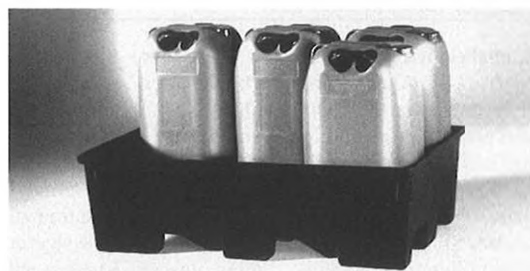
HSC Chemistry for Windows erlaubt Chemikern und Entwicklern chemische Experimente auf dem Computer durchzuführen, ohne teure Laboreinrichtungen zu benötigen und ohne zeitintensive Testarbeiten zu erledigen. HSC Chemistry ist ebenfalls für Universitäten und Schulen ein hilfreiches Tool für den Chemieunterricht.

Der wichtigste Teil von HSC Chemistry ist die Thermo-Chemische Datenbank mit 5600 Einträgen, was mehr als fünf dicken Datenbüchern entspricht. Diese Datenbank ist jedoch bedeutend anwendungsfreundlicher und die Suche einiges schneller. Bei allen sieben Berechnungsmöglichkeiten die HSC Chemistry bietet, wird automatisch diese Datenbank benutzt.

- Redacom AG
Gurzelenstrasse 6
CH-2502 Biel
Telefon 032 41 01 11
Telefax 032 41 49 49

Leserdienst Nr. 9

Die PolySafe-Palette: Sicherheit aus einem Guss



Der tägliche Umgang mit Chemikalien erfordert höchste Vorsichtsmassnahmen um Mensch und Umwelt gleichermaßen zu schützen. Besonders der Umgang mit Säuren, Laugen, Lösungsmitteln und anderen Chemikalien stellt ein enormes Gefahrenpotential dar. Um das Risiko in diesen Bereichen so gering wie möglich zu halten, wurde die PolySafe-Palette entwickelt. Die Grundidee liegt dabei in der Auffangwanne, die das Versickern von ausgetretenen Flüssigkeiten im Boden – und damit die Kontamination von wertvollem Grundwasser – verhindern soll.

Die Praxis

Bereits bei der Konstruktion wurde die tägliche Praxis berücksichtigt: Die PolySafe-Palette bietet Platz für sechs Kunststoffballons à 60 l, die ohne Abdeckung verrutschungssicher nebeneinander eingestellt werden. Beim Transport im Betrieb kann also das lästige Verzerren der Ballons entfallen. Zudem passt die PolySafe-Palette mit den Massen einer Europalette (800 x 1200 mm) in herkömmliche Palettenregale.

Das Zubehör

Umfangreiches Zubehör ergänzt das Programm für praktisch jeden Anwendungsfall: Durch den Einsatz von Fassböcken kann die PolySafe-Palette als Abfüllstation für liegende Fässer (1 x 200 l- oder 3 x 60/50 l-Fässer) eingerichtet werden. Als Stellegen sind Gitterroste verzinkt oder aus glasfaserver-

stärktem Kunststoff lieferbar, als Variante ist eine Auflage-Lochplatte aus PE-HD erhältlich.

Aus einem Guss

Durch die Herstellung im Rotations-schmelzverfahren ist die PolySafe-Palette eine nahtlose, annähernd spannungsfreie Konstruktion aus einem Guss. Die optimale, gleichbleibende Wandstärke ohne Nahtstelle garantiert 100%ige Dichtigkeit. Die hohe chemische Beständigkeit bietet dem Anwender den grösstmöglichen Schutz beim Umgang mit seinen gefährlichen Chemikalien. Wenn Flüssigkeiten auslaufen, kann die Palette leicht und problemlos gesäubert werden.

Das Material

Durch die Verwendung von vernetztem Polyethylen als Grundwerkstoff kommen die Vorzüge dieses umweltfreundlichen Kunststoffes voll zum Tragen: Trotz eines extrem niedrigen Eigengewichts und grosser Traglast ist die PolySafe-Palette auch bei grossen Temperaturschwankungen sehr stoss- und schlagfest. Die UV-Stabilisierung sorgt für eine hohe Lichtbeständigkeit, damit die Palette sowohl im Gebäude als auch im Freien eingesetzt werden kann.

- Krebs & Co. AG
Zweigstelle Umwelttechnik
Erlenstrasse 27 B
CH-4106 Therwil
Telefon 061 721 81 51
Telefax 061 721 88 53

Leserdienst Nr. 10

WÄRMEKAMMERN

geregeltes Temperieren und Heizen bis max. 200°C

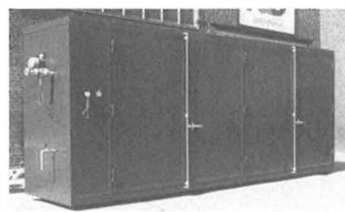
Lagerkapazität von 1–200 Fässer

Heizung wahlweise mit Dampf, elektrischer Energie oder Heisswasser, Ex-Schutz

hoher Gesamtwirkungsgrad dank optimaler Wärmedämmung



Fordern Sie unsere Dokumentation an!



KREBS SWISS
Krebs & Co. AG
Zweigstelle Umwelttechnik
Erlenstrasse 27B
CH - 4106 Therwil
Telefon 061/721 81 51
Telefax 061/721 88 53

Änderung des Firmennamens von MERCK ABS auf E. Merck (Schweiz) AG

Unternehmensbereich LABOR

Als 1989 Merck die Aktienmehrheit an der Auer Bittmann Soulié AG, Dietikon erwarb, geschah dies im Hinblick auf die strategische Ausrichtung des Merck'schen Laborgeschäftes: für den Laborkunden in Industrie, Spital, Forschung und Lehre ein Vollsortiment anbieten zu können. Professionelle Beratung und Dienstleistung stehen für uns an erster Stelle.

In den vergangenen drei Jahren konnte Merck ABS sein Angebot durch Aufnahme neuer führender Linien erweitern.

Die Konzentration im europäischen Umfeld, die auch den Laborfachhandel betrifft, verlangt von uns als Merck-Gruppe ebenfalls Massnahmen, um unter Ausnutzung aller Synergie-Möglichkeiten unseren Kunden gegenüber unsere Leistungsfähigkeit zu erhöhen.

Daher werden zum 1. April 1993 die heutigen Unternehmensbereiche E. Merck (Schweiz) AG, Dietikon und Merck ABS, Dietikon zu einem Unternehmen unter dem Namen E. Merck (Schweiz) AG, Dietikon zusammengefasst. Im Rahmen der E. Merck (Schweiz) AG, Dietikon wird der Unternehmensbereich LABOR geschaffen mit den drei Geschäftsbereichen:

'Merck ABS Laborfachhandel'

(Laborverbrauchsmaterial, allg. Reagenzien und Laborinstrumente)

'Merck ABS Laborsysteme'

(Chromatographie, Materiallographie und Umwelttechnik)

'Diagnostik'

(Systeme klin. Chemie, Diagnostica, Zelldiagnostica und Mikrobiologie)

Diese klare Ausrichtung unserer Organisation an den Kundenbedürfnissen im Laborbereich wird es uns ermöglichen, noch gezielter auf den Bedarf unserer Kunden einzugehen. Der Verbesserung der internen Ablauforganisation zur schnelleren und zuverlässigeren Bedienung unserer Kunden gilt unsere besondere Aufmerksamkeit. Selbstverständlich stehen Ihnen Ihre bisherigen Partner bei Merck ABS in der neuen Organisationsumgebung für weitere Auskünfte zur Verfügung.

Als Bereichsleiter zeichnen verantwortlich:

- für 'Merck ABS Laborsysteme': Herr G.F. Cavallini, der gleichzeitig auch stellvertretender Geschäftsführer des Gesamtunternehmens ist,
- für 'Merck ABS Laborfachhandel': Herr W. Berger
- für 'Diagnostik': Herr R. Buschor.

Wir danken Ihnen für das in Jahrzehnten der Auer Bittmann Soulié AG entgegengebrachte Vertrauen. Wir werden uns anstrengen, die guten Beziehungen auch im Rahmen der neuen Organisation weiterzupflegen und zu Ihrer Zufriedenheit auszubauen.

- E. Merck (Schweiz) AG
Rüchligstrasse 20
CH-8953 Dietikon
Telefon 01 745 11 11
Telefax 01 745 11 00

Leserdienst Nr. 11

Kolonienzähler 'Counterstat' mit Probenwechsler

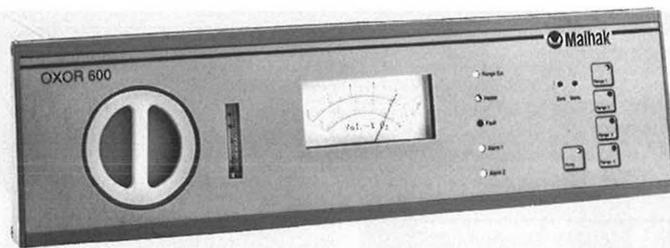


Der neue Probenwechsler von IUL ermöglicht eine rationelle Verarbeitung von bis zu 60 Proben in einem Probendurchlauf, mit vollständiger Protokollierung der Ergebnisse. Für den Datenaustausch mit anderen Systemen steht eine RS-232C Schnittstelle zur Verfügung. Ein komplettes System besteht aus Farbmonitor, Tastatur, Software und dem Probenwechsler.

- IG Instrumenten-Gesellschaft AG
Räffelstrasse 32
CH-8045 Zürich
Telefon 01 461 33 11
Telefax 01 461 30 01

Leserdienst Nr. 12

Neus Sauerstoff-Messgerät OXOR 600



Der schweizerische Sauerstoffmessgeräte-Hersteller MBE Electronic AG hat auf der Basis des bewährten paramagnetischen Messsystems mit Drehwaage, einen neuen Sauerstoff-Analysator OXOR 600 entwickelt, der einige Vorteile gegenüber herkömmlichen O₂-Messgeräten bietet. Das Gerät kann neben den 4 Standardmessbereichen 0-2,5/5/10/25% O₂, auch mit kundenspezifischen Messbereichen bis 100% O₂ ausgerüstet werden. Ebenso ist es möglich, kundenspezifische Messbereiche wie z.B. 18-25% O₂ oder 98-100% O₂ auszuführen.

Die Messbereiche sind über Tastatur oder von Extern anwählbar. Der Messwertausgang 0/4-20 mA oder andere, ist in jedem Fall galvanisch getrennt. Als Optionen sind auch Störungsmelder, 2 Grenzwertmelder und automatische Kalibrierung lieferbar.

Die Messzelle des Gerätes ist beheizt und thermostatisiert. Zusätzlich wurde eine verbesserte Temperaturkompensation eingebaut, die Temperaturdriften unter 0,05% O₂ pro 10° Kelvin garantiert.

Das Gerät ist bereits vom TÜV abgenommen und hat eine nachweisbare Verfügbarkeit von mehr als 99,8%. Die Geräte werden vor allem für Sauerstoff-Messungen nach Verbrennungen, Motoren, in Raumluft, in Fermentern, in Schutzgasen, usw. zum Einsatz gebracht. Der Hersteller bietet die Geräte auch in kompletten Messeinrichtungen mit Gasaufbereitung, Auswertrechnern, usw. an.

- MBE Electronic AG
Bahnhofstrasse 25
CH-8603 Schwerzenbach
Leserdienst Nr. 13

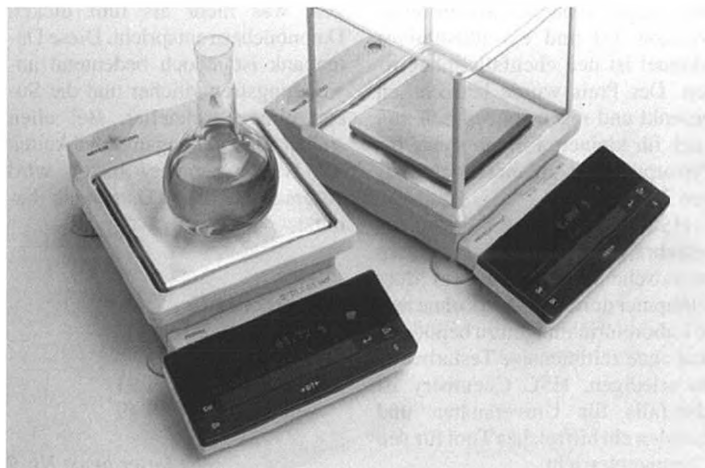
Die neuen Präzisionswaagen PR – ein weiterer Beweis

Die Markteinführung wird ab Herbst 1993 durch die Marktorganisation durchgeführt. An der Ilmac 1993 (19.-22. Oktober 1993 in Basel) wird das gesamte Sortiment vorgestellt. Die neue PR-Reihe umfasst 11 Präzisionswaagen mit Ablesbarkeit von 1-19 mg und Höchstlasten zwischen 210 g und 8100 g. Sie gehört zusammen mit den Mikrowaagen MT und Analysenwaagen AT dem höchsten Komfortniveau von Mettler Toledo an. Die PR-Waagen eignen sich besonders für die Arbeiten im modernen Test-

und Forschungslabor sowie in der Produktion – überall dort, wo grösster Wert auf hohe Wägeleistung, Wägequalität (vollautomatische Kalibrierung, FACT) und klare (GLP konforme) Dokumentation der Messresultate gelegt wird.

- Mettler-Toledo (Schweiz) AG
Postfach
CH-8606 Greifensee
Telefon 01 944 45 45
Telefax 01 944 45 10

Leserdienst Nr. 14



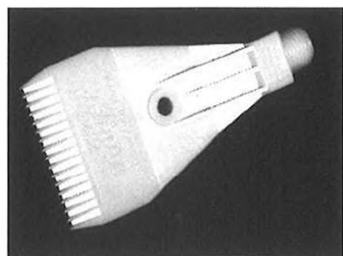
WindJet-Blasdüsen

Die WindJet-Blasdüsen von *Spraying Systems* sind mit ihrem kontrollierten Luftstrom und ihrer gleichförmigen Luftverteilung besonders geeignet zum

- Aufblasen
- Abblasen
- Reinigen
- Kühlen
- Trocknen
- Transportieren

Die Vorteile sind:

- geräuscharm
- hohe Blaswirkung



- geringer Luftverbrauch
- bruchfest und grosse Flexibilität aus ABS-Kunststoff
- einsetzbar bis 200° aus Aluminium
- gegenüber Chemikalien sehr widerstandsfähig und einsetzbar bis 149° aus Ryton.

Sie können auf normale Rohrleitungen, Pneumatikpistolen und auf Schläuche montiert werden.

Mehrere WindJet-Düsen können gemeinsam auf ein Rohr montiert werden, um einen breiten, wirksamen Luftvorhang für z.B. Förderbänder zu bilden.

Weitere Informationen können Sie kostenlos anfordern bei:

- SSCO-Spraying Systems AG
CH-8808 Pfäffikon
Telefon 055 48 10 60
Telefax 055 48 39 30

Leserdienst Nr. 15

Durchflussmesser – Laborsatz Typ 1100V

Für das einfache Messen, Dosieren oder Kontrollieren von Flüssigkeiten und Gasen im Laborbereich, werden die Durchflussmesser-Laborsätze Typ 1100V eingesetzt.

Der handliche, abschliessbare Koffer enthält fünf Messrohre, ein Durchflussmesser-Gehäuse mit Dosierventil Typ 1100V-A-A-150, sowie ein Fussständer.

Für die einzelnen Messrohre stehen Kugelschwimmer aus Rubin, Glas und Stahl zur Verfügung. Mit den verschiedenen Schwimmern und Messrohren erreichen wir folgende Messbereiche:

- für Luft – 40 cm³/min. – 50 l/min.
- für Wasser – 0,6 cm³/min. – 1400 cm³/min.

Die einzelnen Messrohre können von Hand, ohne Werkzeug, ausgetauscht werden. Mit diesem Sy-



stem können Sie sehr einfach Durchflüsse messen oder dosieren.

Detaillierte Unterlagen erhalten Sie bei:

- WISAG
Postfach
CH-8057 Zürich
Telefon 01 311 40 40
Telefax 01 311 56 36

Leserdienst Nr. 16

Chemolab AG: Qualitätsbestätigung in BUWAL/BAG-Ringversuchen

Die Chemolab AG, ein privates, behördlich anerkanntes Dienstleistungslaboratorium hat 1992/93 an drei Ringversuchen des BUWAL und BAG teilgenommen. 20–50 analytische Laboratorien aus Industrie und Privatwirtschaft, des Bundes, der Kantone sowie von Grossverteilern haben Untersuchungsmethoden für die Marktüberwachung nach Stoffverordnung geprüft. Die jüngsten Resultate haben gezeigt, dass Gesamt-Kohlenhydrate in Fleisch nach der Anthron-Methode routinemässig zuverlässig

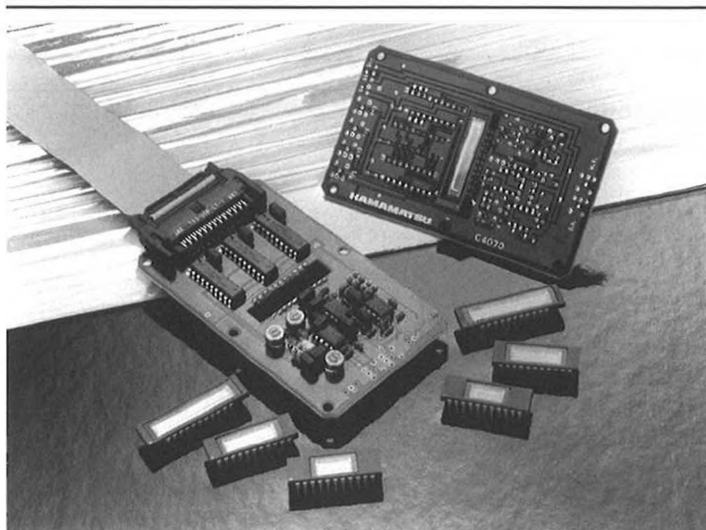
bestimmt werden können.

Unabhängig der vielen QS-Anstrengungen trug die vorbildliche Zusammenarbeit zwischen amtlichen und privaten Laboratorien zu einem direkt messbaren Qualitätsvergleich aller Teilnehmer bei.

- Chemolab AG
Hauserstrasse 53
CH-5200 Windisch
Telefon 056 41 77 88
Telefax 056 42 41 21

Leserdienst Nr. 17

Neue ein- und zweidimensionale CCD, NMOS und NMOS-Bildsensoren



Um den wachsenden Anforderungen in photometrischen Anwendungen gerecht zu werden, erweiterte *HAMAMATSU Photonics* ihre bereits bestehende Zeilensensoren-Familie.

Neu: S3901-256LVF

Dieser Zeilensensor besitzt anstelle eines Eintrittsfensters einen linearen Verlaufsfilter. Mit Hilfe dieser Kombination kann das Farbspektrum zwischen 400 und 700 nm ohne ein Prisma oder ein optisches Gitter spektral aufgelöst werden.

Verwendet wird ein 256-Element Zeilensensor, womit man eine Auflösung von 1.5 nm/Pixel erreicht.

Die Bandbreite beträgt typisch jeweils 3% der mittleren Wellenlänge.

Dieses einfache Photo-Spektrometer können Sie selber an der 'Ineltec', vom 7.–10.09.1993 in Basel, oder an der 'Ilmac', vom 19.–22.10.1993 in Basel, besichtigen und ausprobieren.

Neu: Binning CCD's

Diese neuen CCD's kann man im sogenannten 'Vertikal binning Mode' betreiben. Dies ist eine Funktion, welche es erlaubt, die vertikalen Pixel-Signale zu addieren und sie dann als einzelne Pixel-Summe weiterzuverarbeiten. Durch diese Methode erreicht man ein wesentlich verbessertes Signal/Rauschverhältnis und schnellere Verarbeitungszeiten verglichen mit einer externen digitalen Schaltung.

Diese 'Full Frame Transfer CCD's' mit 100% 'Full Factor' haben alle 24 x 24 µm grosse Pixels, welche wahlweise in den Anordnungen 1024H x 64V, 1024H x 128V und 1024H x 256V erhältlich sind.

Neue grossflächige hochauflösende CCD-Bildsensoren

Speziell für Anwendungen im

'Low Light Level'-Bereich wie Astronomie, Spektroskopie, Fluoreszenz- und Lumineszenzmessungen, wurden diese Bildsensoren entwickelt. Der Einsatz ist also überall dort geeignet, wo man wegen geringem Licht grossflächige FFT-CCD's einsetzen muss, aber trotzdem eine hohe Auflösung benötigt. Dadurch, dass es *HAMAMATSU* gelungen ist, einen sehr geringen 'Readout Noise' und eine grosse 'Full Well Capacity' zu realisieren, entstanden Dynamikbereiche von 3000 (1024 x 1024 Pixel, 12 x 12 µm), 15 000 (512 x 512 Pixel, 24 x 24 µm) und 25 000 (256 x 256 Pixel, 48 x 48 µm).

Neue CMOS-lineare Zeilensensoren mit integriertem Verstärker

Diese grossflächigen CMOS-CCD's sind mit einem CMOS 'Integration Amplifier' ausgestattet, der über zwei interne Kondensatoren verfügt, die extern angewählt werden können. Durch diese Schaltung, das Verhältnis ist 1:10, lässt sich ein grosser Dynamikbereich realisieren. Erhältlich sind sie wahlweise mit 25 x 2500 µm Pixeln oder 25 x 2500 µm Pixeln mit jeweils 256, 512 und 1024 Dioden. Zwei weitere Vorteile sind die niedrige Stromaufnahme (7 mW) und, dass sie mit nur 5 V betrieben werden können.

HAMAMATSU Photonics nimmt sowohl an der 'Ineltec '93' (Halle 202, Stand B20) als auch an der 'Ilmac '93' (Halle 401, Stand C50) teil, und würde sich über Ihren Besuch am Messestand freuen.

- HAMAMATSU Photonics
Richtersmattweg 6a
CH-3064 Schüpfen
Telefon 031 879 13 33
Telefax 041 879 18 74

Leserdienst Nr. 18

BEZUGSQUELLEN-REGISTER

Rohstoffe, Zwischenprodukte, Produkte für die chemische Industrie

(Chemikalien, Farbstoffe, Flüssigkristalle, Gase, Kunststoffe, Löse- und Trockenmittel, Metalle, Naturstoffe, Werkstoffe, etc.)

Reagentien für Synthese und Analyse

(Diagnostika, Feinchemikalien, Katalysatoren, Inhibitoren, oligomere Bausteine, Sorbentien, etc.)

Betriebs-, Reaktions- und Verfahrenstechnik

(Anlagen, Apparate, Geräte, Armaturen, Maschinen, Abluft- und Abwasserreinigung, Recycling, Sicherheitstechnik, Unit Operations, Unit Processes, Werkzeuge etc.)

Schmidlin Labor und Service AG
Prozess Analytik für Luft-, und Abluft-, Wasser-, und Abwasserreinigung.
Sarbach
CH-6345 Neuheim
Telefon 042 52 29 44
Telefax 042 52 29 48

Korrosionsbeständige Armaturen und Apparate

Neotecha AG
Armaturen, Chemieschläuche, Probeentnahmenventile, Dichtungen und Kunststoffteile.
Fabrikweg
CH-8643 Hombrechtikon
Telefon 055 41 11 71
Telefax 055 42 40 51

Umweltsensorik

AVOTEC AG, Umweltsensorik
– Strömung, Anemometrie für Luft/Gas bis 550° C
– VORTEX Messwertaufnehmer TÜV geprüft
– Wasserqualitätssonden Grant/YSI
– Feuchtigkeits- und Temperaturmessgeräte
– Schwimmer-Magnetschalter
Rosswiesstrasse 29
CH-8608 Bubikon
Telefon 055 38 37 32
Telefax 055 38 37 29

Instrumental-Analytik

(Chromatographie [DC, GC, LC, SCF, CE, etc.], ESR/NMR-Spektroskopie, IR/UV/VIS-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Neutronen- und Röntgendiffraktion, Mikroskopie, etc.)

BURGER Ing. Büro, Analysen- und Filtertechnik

Analysengeräte für AOX, POX und EOX; für TOC und DOC; für C und S in Feststoffen; für Toxizität und BSB; für organ. Lösungsmittel, sowie Staub- und Aerosol-Probennehmer
Flugbrunnenstrasse 2
CH-3065 Bollingen-Bern
Telefon 031 921 88 77
Telefax 031 921 92 59

Messen, Steuern, Regeln

(Automatisierungssysteme, Sensoren, etc.)

BALMER & LAUPER AG UMWELT-MESSTECHNIK

Gasanalysatoren und Systeme zur Immissions-, Emissions- und MAK-Wert-Überwachung; THC-Analyse für Luft und Wasser; Portabel-GC
Ritterweg 8
CH-2502 Biel-Bienne
Telefon 032 42 55 04
Telefax 032 41 47 09

ECO PHYSICS AG

Immissions- und Emissions-Analysatoren im ppm-, ppb- und ppt-Bereich
Industrie Rothaus
CH-8635 Dürnten
Telefon 055 31 94 01
Telefax 055 31 94 19

FLEXUM Messtechnik AG

Gasanalysatoren zur Prozess-, Immissions- und Emissionskontrolle, Messgeräte für Datenerfassung, Meteorologie, Pflanzenwissenschaften, Agronomie, Ultraschall- und Durchflussmessgeräte
CH-8636 Wald
Telefon 055 95 47 47
Telefax 055 95 51 95

HELIOS AG

Niveaumessung – Wägetechnik

Füllstandsmesser mechanisch, elektromechanisch, hydrostatisch, potentiometrisch und Ultraschall.
Elektronische Wäge- und Dosiersysteme, Massenstromwaage
CH-4106 Therwil
Telefon 061 721 23 76
Telefax 061 721 23 75

Thermotronic AG

Geräte und Systeme für die Mess- und Regeltechnik
Prozessinstrumentierung für den Ex-Bereich
Worbentalstrasse 30
CH-3063 Ittigen/Bern
Telefon 031 922 18 22
Telefax 031 922 18 38

VEGA – Messtechnik AG

Elektronische Füllstandmessung; mit verschiedenen physikalischen Messprinzipien. Grenzstand und kontinuierliche Messungen, Flüssigkeiten und Schüttgüter Ex.
Barzloostrasse 2
CH-8330 Pfäffikon ZH
Telefon 01 950 57 00
Telefax 01 950 57 13

Chemie-Information und -Dokumentation

(Datenbanken, Fachliteratur, etc.)

Unternehmensberatung, Fortbildungseinrichtungen, allgemeine Dienstleistungen

Roos+Partner für Umwelt und Technik

Umweltverträglichkeitsberichte
Risiko- und Ökoanalysen
Konzepte und Planung
Grünfeldstrasse 1
CH-6208 Oberkirch
Telefon 045 21 93 93
Telefax 045 21 74 91

Datenerfassung, -speicherung und -verarbeitung

(Computer-Hardware, Computer-Software, etc.)

BEZUGSQUELLEN-REGISTER

Auftragsanalysen, -forschung, -entwicklung und -produktion

Chemolab AG

Dienstleistungslaboratorium für chem.-analyt. Untersuchungen

Qualitäts- und Materialkontrollen, Elementar-, Gehalts- und Spurenanalysen, Schadenabklärungen, chemische Expertisen, Entwicklungsarbeiten

Hauserstrasse 53

CH-5200 Windisch

Telefon 056 41 77 88

Telefax 056 42 41 21

Lager-, Verpackungs- und Transporteinrichtungen

CHIRESA AG

Entsorgung, Transporte, Recycling, Verfahren, Beratung.

CH-8957 Spreitenbach

Postfach 241

Limmatstrasse 8

Telefon 056 71 52 72

Telefax 056 71 65 40

Krebs & Co. AG

Zweigstelle Umwelttechnik

Anlagen und Beratung für die Lagerung und Handhabung wassergefährdender und brennbarer Stoffe; Wärmekammern

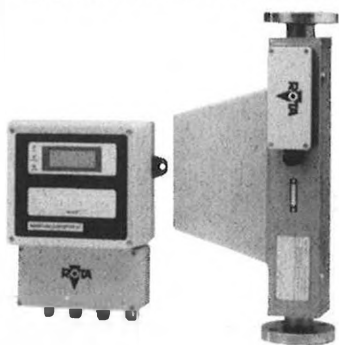
Erlenstrasse 27B

CH-4106 Therwil

Telefon 061 721 81 51

Telefax 061 721 88 53

Rotamass- Massendurchfluss



nach dem Coriolis-Prinzip

- Selbstentleerend
- Beliebige Einbaulage
- Geringer Druckverlust
- Einfachste Bedienung
- Vibrationsunempfindlich
- Lieferbar in 1.4571,
Hastelloy, Titan



Unser Angebot wird Sie überzeugen !

ZIMMERLI MESSTECHNIK AG

Schlossgasse 10 4125 Riehen

☎ 061 - 67 54 54

Telefax 061 / 67 35 62



Immer eine Länge voraus...

Mit aktuellen Literaturredaten und numerischen Fakten aus der Technischen Chemie



- maßgeschneiderte Recherchen nach thermophysikalischen Daten von Stoffen und Gemischen in der umfangreichsten Datenbank auf diesem Gebiet: DETHERM (inhouse DETHERM-pc für Berechnungen)
- Sicherheitsdaten CHEMSAFE
- Literaturdatenbanken: CEABA, VtB
- Datenbank-Schulung und Beratung
- Referatedienste: CEABA Bulletins
- Stoffdatenblätter der PTB

FIZ CHEMIE  BERLIN

Fachinformationszentrum Chemie GmbH
Postfach 12 60 50 • D-10593 Berlin • Täglicher Service (030) 390 76-111

Ihr Partner für die CAS Datenbanken bei STN



An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ) ist eine

Professur für Organische Chemie

zu besetzen.

Der Schwerpunkt der Forschung soll auf der Entwicklung und Anwendung moderner analytischer Methoden zur Untersuchung organisch-chemischer Systeme liegen, wobei das Arbeitsgebiet sowohl im Grenzbereich zur Biochemie als auch zur Chemie neuer Materialien angesiedelt sein kann. Vom Kandidaten bzw. der Kandidatin wird eine Beteiligung an der Lehre in analytischer und organischer Chemie auf allen Stufen der Ausbildung erwartet.

Vorausgesetzt werden eine erfolgreiche Forschungstätigkeit, didaktisches Geschick und die Bereitschaft zur Zusammenarbeit mit Kolleginnen und Kollegen innerhalb und ausserhalb der Hochschule.

Bewerbungen mit Lebenslauf und Publikationsliste sind **bis zum 30. September 1993 einzureichen beim Präsidenten der ETH-Zürich, Prof. Dr. J. Nüesch, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich**. Die ETHZ fordert besonders jüngere Kandidaten und Wissenschaftlerinnen zur Bewerbung auf.



An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ) ist eine

Professur für Organische Chemie

zu besetzen.

In der Forschung soll das Schwergewicht auf der experimentellen Untersuchung grundlegender organisch-chemischer Prozesse mit Hilfe physikalischer Methoden liegen, wobei sowohl theoretische Berechnungen als auch Synthesechemie Bestandteile des Forschungsprogramms sein können. Vom Kandidaten bzw. der Kandidatin wird eine Beteiligung an der Lehre in organischer Chemie auf allen Stufen der Ausbildung erwartet.

Vorausgesetzt werden eine erfolgreiche Forschungstätigkeit, didaktisches Geschick und die Bereitschaft zur Zusammenarbeit mit Kolleginnen und Kollegen innerhalb und ausserhalb der Hochschule.

Bewerbungen mit Lebenslauf und Publikationsliste sind **bis zum 30. September 1993 einzureichen beim Präsidenten der ETH-Zürich, Prof. Dr. J. Nüesch, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich**. Die ETHZ fordert besonders jüngere Kandidaten und Wissenschaftlerinnen zur Bewerbung auf.

**Die Erfolgchancen
Ihrer Stellenanzeige
hängen von der
Glaubwürdigkeit und
der Leserbindung des
gewählten Mediums ab.**

**Und natürlich vom
richtigen Zielpublikum.**

ofaZeitschriften

01 809 31 11



An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (ETHZ) ist eine

Professur für Anorganische Chemie

zu besetzen.

Der Forschungsschwerpunkt sollte in einem Bereich der **Bioanorganischen Chemie** liegen. In der Lehre soll die volle Breite der Anorganischen Chemie sowohl in Vorlesungen wie auch in Praktika für Studierende in Chemie, Umweltnaturwissenschaften, Biologie und Erdwissenschaften abgedeckt werden.

Die Kandidatin oder der Kandidat sollte wesentliche international anerkannte Arbeiten im erwähnten Gebiet aufweisen. Erwartet werden zudem didaktisches Geschick, Freude am Hochschulunterricht sowie die Bereitschaft zur Zusammenarbeit mit anderen Dozenten und Industriepartnern.

Bewerbungen mit Lebenslauf und Publikationsliste sind **bis zum 31. August 1993 einzureichen beim Präsidenten der ETHZ, Prof. Dr. J. Nüesch, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich**. Die ETH-Zürich fordert besonders jüngere Kandidaten und Wissenschaftlerinnen zur Bewerbung auf.

**Schnell, gründlich,
umweltfreundlich –
mit Ultraschall reinigen
und entgasen**

- einfachste Bedienung
- biologisch abbaubare Reinigungs-
chemikalien
- optimale Geräteabstufung und
anwendungsspezifisches Zubehör
- Verfahrensbeschleunigung beim
Emulgieren, Dispergieren



BANDELIN Sonorex

**Instrumenten-
Gesellschaft AG**

8045 Zürich
Räffelstrasse 32
Tel. 01/461 33 11
Fax 01/461 30 01

Servicestellen:
Basel, Bern, Genève,
Lausanne, Zürich



**Neue Technik –
halbierte Messzeit**

- «MCI» mit superschnellem
40-MHz-1-Chip-Mikrocomputer
- optimal anpassungsfähig
- max. Bedienungs- und Ablesekomfort
- gut abgestimmtes Geräteprogramm
- integrierte Datenschnittstelle RS 232 C



sartorius

**Ein Rendez-vous mit dem Sommer:
die Probefahrt im neuen BMW 3er Cabrio.**



Fahrer-Airbag serienmässig in allen BMW Modellen.

Auf einer Probefahrt mit dem neuen
BMW 325i Cabrio können Sie jetzt den
serienmässigen BMW Mehrwert an
Freiheit, Sicherheit, Komfort, Umweltbe-

wusstsein und Service kennenlernen.
Anruf genügt, und wir reservieren Ihnen
ein persönliches Rendez-vous mit der
neuen Sonnenseite des Autofahrens.

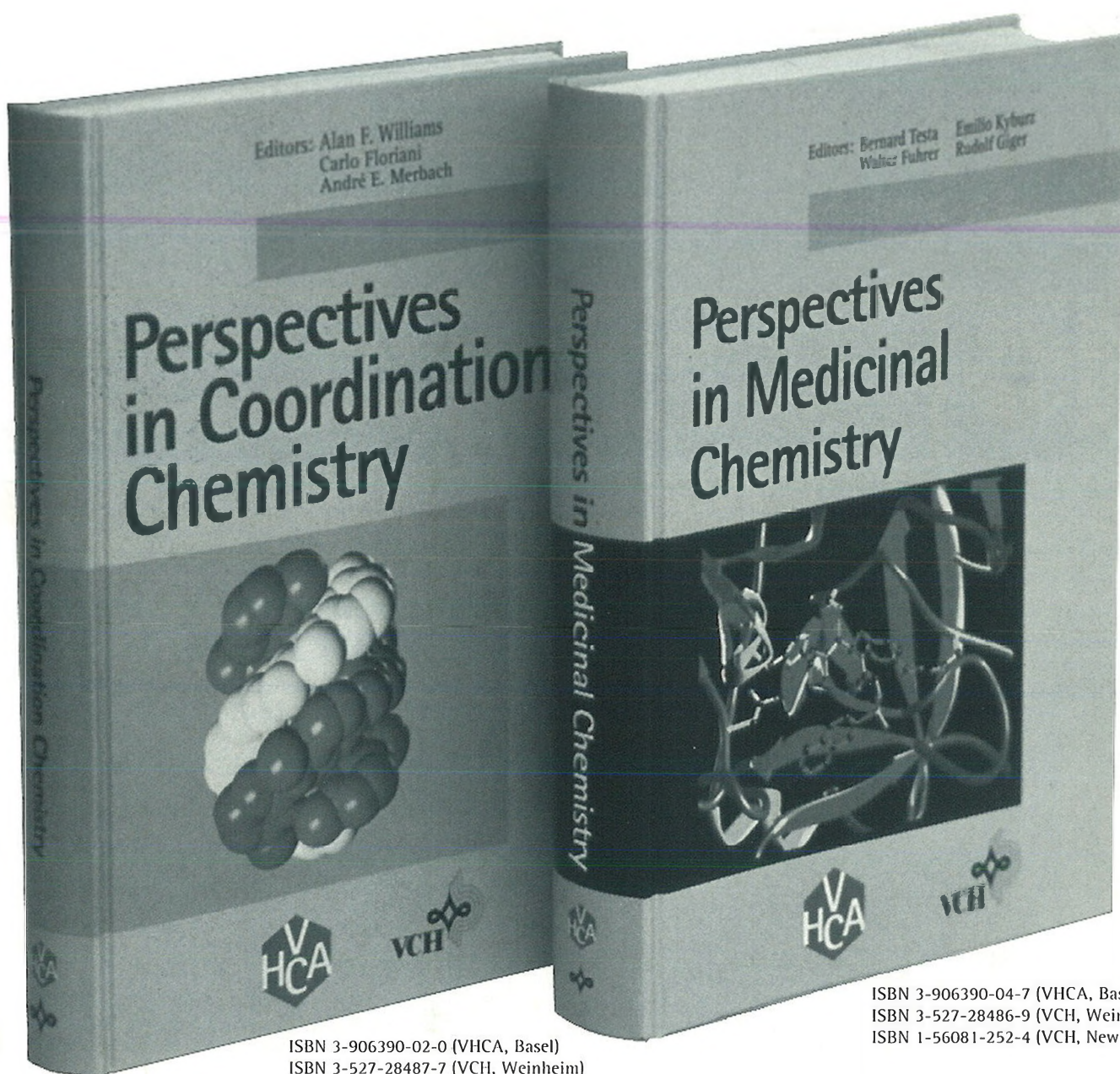
Touring-Garage City AG, Basel

St. Johannis-Ring 30
Telefon 061/322 71 57



Freude am Fahren.

Neuerscheinungen im Verlag Helvetica Chimica Acta



ISBN 3-906390-02-0 (VHCA, Basel)
ISBN 3-527-28487-7 (VCH, Weinheim)
ISBN 1-56081-253-2 (VCH, New York)

ISBN 3-906390-04-7 (VHCA, Basel)
ISBN 3-527-28486-9 (VCH, Weinheim)
ISBN 1-56081-252-4 (VCH, New York)



VERLAG
HELVETICA
CHIMICA
ACTA

Postfach 313 · CH – 4010 Basel · Switzerland
Telefon 061 · 272 49 73 · Fax 061 · 272 40 89