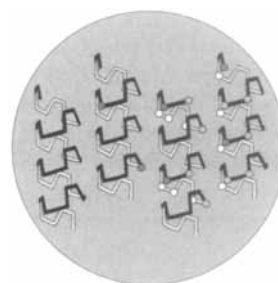


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

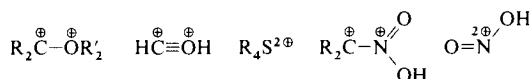
105 (1993) 6

Das Titelbild zeigt schematisch die  $\beta$ -Spiralstruktur von poly(GVGVP) (links) und daraus entwickelten Polypeptiden mit Glu-Resten (rot) und hydrophoben Phe-Resten (weiß und rosa). Die optimale Anordnung der Phe- um die Glu-Reste im rechten Polypeptid mit drei Pentameren pro Windung der  $\beta$ -Spirale führt dazu, daß hier ein Glu-Rest in Wasser einen  $pK_a$  von 8.1 hat, während einer im zweiten Peptid von links mit statistisch in 20% der Pentamere eingebauten Glu-Resten einen  $pK_a$  von 4.3 hat. Dies ist ein Beispiel dafür, wie sehr das Wechselspiel zwischen polaren und apolaren Gruppen bei der Hydratation physikalische und chemische Eigenschaften polymerer Strukturen einschließlich der Proteinfaltung beeinflusst. Solche Effekte tragen damit auch zu einem besseren Verständnis von Phänomenen wie der Muskelkontraktion in lebenden Organismen bei. Mehr über dieses faszinierende Forschungsgebiet berichtet D. W. Urry auf den Seiten 859 ff.



## Aufsätze

**Diprotionierung oder Dialkylierung durch sehr saure Brønstedt- bzw. Lewis-Supersäuren** kann als Erklärung für zum Teil drastische Reaktivitätssteigerungen bei elektrophilen Reaktionen in diesen Medien dienen. Einige der unter diesen Bedingungen als eigentliche reaktive Zwischenstufen postulierten Dikationen sind nachstehend gezeigt.



**Die Reaktivität und die Eigenschaften der X-H-Bindung** ( $X = H, C, Si, P, S$ ) können sich stark verändern, wenn diese mit dem X-H- $\sigma$ -Bindungselektronenpaar an ein Metallatom koordiniert wird ( $\sigma$ -Komplexe). Diese Komplexe spielen unter anderem als Übergangszustände vieler metallorganischer Reaktionen wie der Ziegler-Natta-Polymerisation und der  $\sigma$ -Metathese eine Rolle und sind auch im Zusammenhang mit der X-H-Bindungsaktivierung wichtig.

G. A. Olah \*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, 805... 827

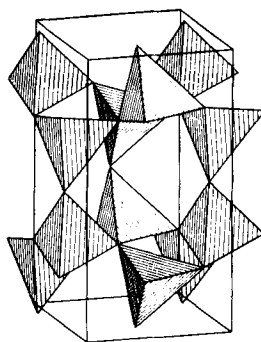
Superelektrophile

R. H. Crabtree \*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, 828... 845

An Übergangsmetalle koordinierte  $\sigma$ -Bindungen

**Die Phosphor-Stickstoff-Chemie steht erst am Anfang!** So können das erstmals rein dargestellte  $P_3N_5$ , wie überraschenderweise auch die wohlbekannten Verbindungen BN und  $Si_3N_4$ , die bisher als chemisch inert galten, als Ausgangssubstanzen für die Herstellung ternärer oder höherer Phosphornitride dienen. Außer wegen ihrer variantenreichen Festkörperchemie, wie rechts am Beispiel der Kristallstruktur von  $SiPN_3$  ( $SiN_4$ - und  $PN_4$ -Tetraeder als geschlossene Polyeder) gezeigt, ist diese Substanzklasse auch anwendungstechnisch (P-N-Analoga von Zeolithen) von großem Interesse.



W. Schnick \*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **846**... 858

Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden

**Die Natur besser zu verstehen und die Natur nachzuahmen** sind zwei Gründe dafür, die Eigenschaften proteinartiger Polymere zu untersuchen. Im Zentrum dieser Übersicht stehen Polymere, die Energie in Arbeit umwandeln können. Nachdem erkannt worden war, daß sich bestimmte Polypeptide bei Temperaturerhöhung kontrahieren (inverser Temperaturübergang) und so z.B. ein Gewicht anheben können, wurde nach Möglichkeiten gesucht, diesen Übergang durch Zufuhr anderer Energieformen auszulösen, um Abläufe im lebenden Organismus zu modellieren. Die beeindruckenden Ergebnisse dieser Untersuchungen sind hier zusammengefaßt.

D. W. Urry \*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **859**... 883

Molekulare Maschinen: Wie Bewegung und andere Funktionen lebender Organismen aus reversiblen chemischen Änderungen entstehen

## Highlights

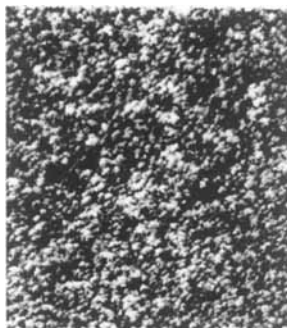
**Neue Kohlenstoffmodifikationen und Fragen der Naturstoffchemie** sind in der aktuellen Endiin-Forschung von besonderem Interesse. Vor zwanzig Jahren, als dieses Gebiet schon einmal im Blickpunkt stand, waren dagegen Synthesen von aromatischen und antiaromatischen  $\pi$ -Elektronensystemen und Tetrahedranen das Ziel. Dieses Highlight spannt den Bogen zwischen den vielen unterschiedlichen Aspekten von damals und heute unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Nicolaou, Diederich und Vollhardt.

R. Gleiter\*, D. Kratz

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **884**... 887

Konjugierte Endiine – ein altes Thema in neuem Licht

**Die Lumineszenz von porösem Silicium** ist für Anwendungen in optoelektronischen Bauelementen von großem Interesse. Die Ursachen insbesondere der Photolumineszenz von porösem Silicium (Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme rechts) waren lange Zeit nur ansatzweise verstanden. Nach neuesten Untersuchungen spielen sowohl Größenquantisierungseffekte in Nanokristalliten als auch die Lumineszenz oberflächennaher Radikal-Zustände eine entscheidende Rolle.



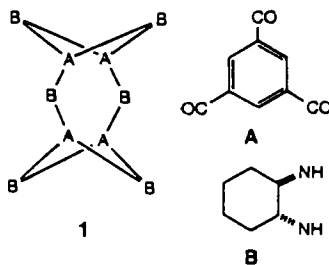
C. Zybail\*, V. Petrova-Koch \*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **887**... 890

Licht aus Silicium – Renaissance von Siloxen und Polysilan?

**For the USA and Canada:** ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 675.00/725.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.  
**U.S. POSTMASTER:** Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

**Erstaunlich einfach und in 39% Ausbeute** zugänglich ist der Polycyclus **1** aus den Bausteinen  $A(OH)_3$  und  $H_2B$ . Diese von Still et al. synthetisierte Verbindung ist ein vielversprechendes Modell für Peptidrezeptoren und sollte der biomimetischen und der medizinischen Chemie wichtige Anstöße geben können.

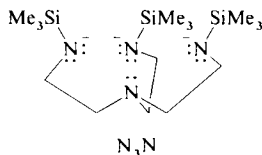


H.-J. Schneider\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **890**... 892

Modelle für Peptidrezeptoren

**Mit der richtigen Metall-Ligand-Kombination** scheint alles möglich. Schrock et al. (*Angew. Chem.* **1993**, 105, 758) konnten mit dem sinnreich aufgebauten Triamidoliganden  $N_3N$  nucleophile Phosphinidenliganden ohne sperrige Substituenten an Tantalzentren stabilisieren. Die Komplexe  $[(N_3N)Ta=PR]$  reagieren mit vielen Aldehyden glatt zu Oxotantal-Komplexen und Phosphaalkenen, was unter anderem dazu stimuliert, dieses Syntheseprinzip auch auf die Homologen As und Sb zu übertragen.



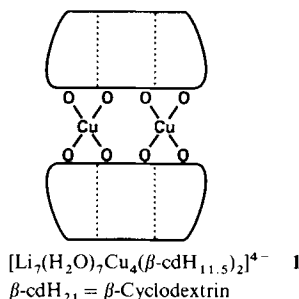
P. P. Power\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **893**... 894

Phosphinidentantal(v)-Komplexe als Phospha-Wittig-Reagentien

## Zuschriften

**Ein strukturell besonders reizvolles Beispiel** dafür, daß Zucker nicht erst derivatisiert werden müssen, um stabile Metallkomplexe aufzubauen, ist das komplexe Anion **1**. In ihm sind zwei insgesamt 19fach deprotonierte  $\beta$ -Cyclodextrin-Tori über  $Cu^{2+}$ -Ionen zu einem Doppeltorus verknüpft (rechts schematisch gezeigt); ein von innen angelagertes Lithium-Siebeneck und ein Wasser-Siebeneck unterteilen den hydrophoben Innenraum in zwei Hälften.

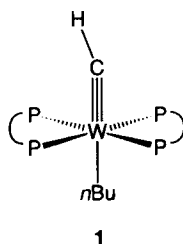


R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **895**... 897

Sandwichartige Mehrkernkomplexe aus deprotoniertem  $\beta$ -Cyclodextrin und Kupfer(II)-Ionen

**Einen Winkel von  $162^\circ$**  schließt die  $W \equiv C-H$ -Einheit der Titelverbindung **1** ein und weicht somit deutlich von der linearen Anordnung ab, die einfache Bindungsmodelle für Komplexe dieses Typs prognostizieren. Packungseffekte im Kristall scheiden zur Erklärung dieses Phänomens mit hoher Wahrscheinlichkeit aus.



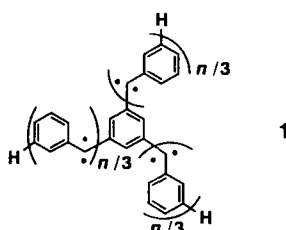
J. Manna, S. J. Geib, M. D. Hopkins\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **897**... 899

$[W(CH)(dmpe)_2(nBu)]$ , ein Komplex mit einem gewinkelten Methyldin-Liganden

$\widehat{P}P = dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$

**Die Spinquantenzahl  $S$  steigt von 6 auf 9** bei Verlängerung der Seitenketten in **1** um je eine Benzyleinheit ( $n = 6 \rightarrow n = 9$ ), ein neuer Rekord für ein organisches Molekül. **1** wurde durch Photolyse der entsprechenden Nona-diazoverbindung hergestellt; die magnetischen Messungen erfolgten in situ bei 2 und 10 K.



N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **900**... 901

Ein verzweigtes Nonacarbon mit  $S = 9$ -Grundzustand: auf dem Weg zu superparamagnetischen Polycarbonen

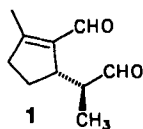
**Zur Synthesioptimierung und zur Charakterisierung komplexer Peptidgemische** (Peptidbibliotheken) – wichtig beispielsweise für die Suche nach neuen Leitstrukturen zur Entwicklung von Medikamenten – eignet sich die Ionenspray-Massenspektrometrie allein oder in Kombination mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. Dies zeigen Untersuchungen einer kleinen, aus 48 Octapeptiden bestehenden Unterbibliothek, die etwa 1% des Peptidpools eines Maus-Haupthistokompatibilitätskomplex(MHC)-Klasse-I-H2-K<sup>b</sup>-Sequenzmotivs umfaßt, sowie einer Mischung aus 24 576 Peptiden, die an Maus-MHC-Klasse-I-Qa-2<sup>a</sup>-Moleküle binden.

J. W. Metzger, K.-H. Wiesmüller, V. Gnau, J. Brünjes, G. Jung\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **901**... 903

Ionenspray-Massenspektrometrie und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie – Massenspektrometrie von synthetischen Peptidbibliotheken

**Aus Geraniol über 8-Oxocitral** produzieren Larven von Blattkäfern Dialdehyde wie **1** analog zur pflanzlichen Biosynthese von Iridoiden. Die Dialdehyde können anschließend auf erstaunlich vielfältige Weise zu Iridodialen cyclisiert werden, wie Untersuchungen an drei Arten dieser Insektenlarven ergaben.

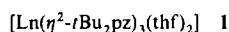
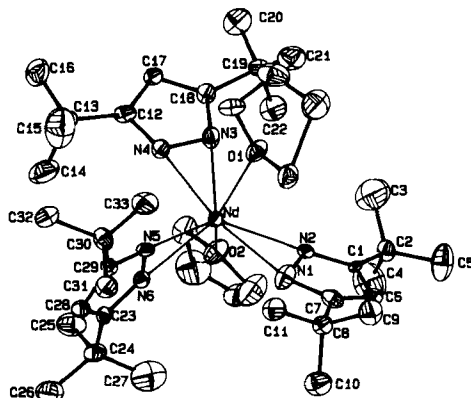


M. Lorenz, W. Boland\*, K. Dettner

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **904**...905

Biosynthese von Iridodialen in Wehrdrüsen von Blattkäferlarven (Chrysomelinae)

**Aus Lanthanoiden,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $t\text{Bu}_2\text{pz}$**  ( $\text{pz}$  = Pyrazolat) konnten in THF die ersten monomeren Lanthanoidkomplexe vom Typ **1** mit chelatisierenden  $\text{pz}$ -Liganden hergestellt werden. Im Strukturbild rechts ist der entsprechende Neodymkomplex gezeigt.



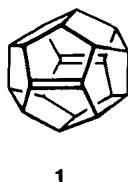
$\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Er}$

J. E. Cosgriff, G. B. Deacon\*, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **906**...907

Monomere  $\text{Tris}(\eta^2\text{-pyrazolato})$ -Lanthanoidkomplexe mit dem sterisch anspruchsvollen 3,5-Di(*tert*-butyl)-pyrazolatoliganden

**Wie weit können C=C-Bindungen voneinander entfernt sein**, um noch durch den Raum miteinander in Wechselwirkung zu treten? Eine Antwort auf diese Frage gibt die ESR-spektroskopische Untersuchung des Radikalkations von 1,16-Dodecahedradien **1**, das auf der Hyperfein-Zeitskala in der delokalisierten,  $D_{2h}$ -symmetrischen Struktur vorliegt. Die  $\pi, \pi$ -Abstände von **1** und  $\mathbf{1}^{+\bullet}$  sind nahezu identisch.

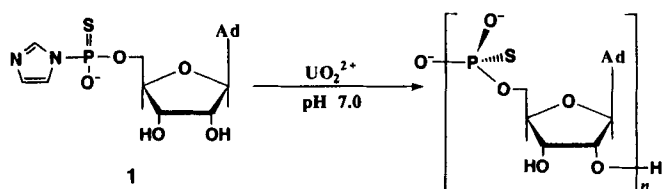


K. Weber, H. Prinzbach\*, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **907**...909

Elektronendelokalisierung durch den Dodecahedran-Käfig – ein  $D_{2h}$ -symmetrisches 4c-3e-Radikalkation in einer strukturellen Grenzsituation

**Selektiv 2'-5'-verknüpft und *Rp*-konfiguriert** sind die Produkte der  $\text{UO}_2^{2+}$ -katalysierten Oligomerisierung des Adenosinderivats **1**, obwohl **1** als Diastereomeregemisch eingesetzt wurde. Eine derartig hohe Regio- und Stereoselektivität findet man sonst fast nur bei enzymatischen Reaktionen.

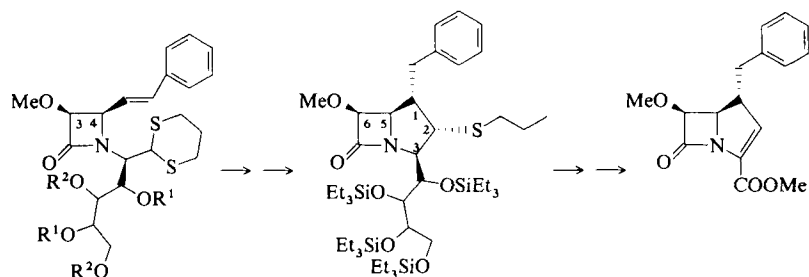


M. Shimazu, K. Shinozuka, H. Sawai\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **909**...911

$\text{UO}_2^{2+}$ -katalysierte Oligothioadenylat-Synthese mit hoher Regio- und Stereoselektivität

**Einen neuen Zugang zu  $\beta$ -Lactam-Antibiotica** eröffnet die unten skizzierte Reaktionssequenz, die von Monobactamen ausgeht.  $\text{R}^1\text{-R}^2 = \text{CMe}_2$ .

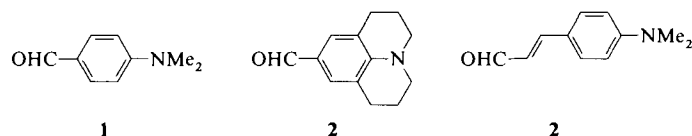


J. Anaya\*, D. H. R. Barton, S. D. Gero, M. Grande, N. Martín, C. Tachdjian

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **911**...913

Durch radikalische Cyclisierung zu Vorstufen substituierter Methylcarbapenem-Antibiotica

**Im Mikromaßstab absolute Konfigurationen und Konformationen** organischer Moleküle in Lösung zu bestimmen – dies gelingt mit der Titelmethode, vorausgesetzt, man hat geeignete Derivatisierungsreagentien. Die Aldehyde **1–3** erwiesen sich als sehr geeignet zur Derivatisierung primärer Amine, auch wenn diese zusätzlich Hydroxygruppen enthalten. Die Vorzeichen der aufgespaltenen CD-Kurven derivatisierter Diamine geben beispielsweise das Vorzeichen des Diederwinkels zwischen den C-N-Bindungen korrekt wieder.

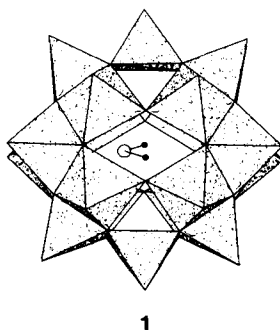
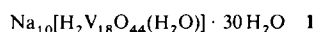


D. Gargiulo, G. Cai, N. Ikemoto, N. Bozhkova, J. Odingo, N. Berova, K. Nakanishi\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **913**...915

CD-Methode der gekoppelten Oszillatoren: neue Chromophore für NH<sub>2</sub>-Gruppen

**Durch anionische Template** wie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>, aber auch durch H<sub>2</sub>O kann die Verknüpfung von VO-Polyedern (Oktaedern, Tetraedern, quadratischen Pyramiden) gesteuert werden. Dabei können „Containerverbindungen“ mit dem Templat im zentralen Hohlraum, beispielsweise **1**, oder an der Außenwand des Containers entstehen.

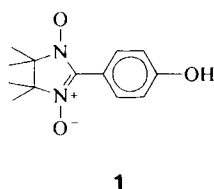


A. Müller\*, R. Rohlffing, E. Krickemeyer, H. Bögge

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **916**...918

Steuerung der Verknüpfung anorganischer Einheiten in V-O-Verbindungen: von Clusterhüllen als molekularen Containern über Clusteraggregate zu Festkörperstrukturen

**O-H...O-N- und H<sub>2</sub>C-H...O-N-Brücken** bestimmen die Anordnung des stabilen Radikals **1** im Kristall. Dies führt zu einem System mit intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen, was mit ausschließlich organischen Verbindungen als Bausteinen immer noch sehr selten ist. Die experimentellen Befunde sind mit den aufgrund von MO-Berechnungen und Geometrieüberlegungen erwarteten Eigenschaften von festem **1** in Einklang.

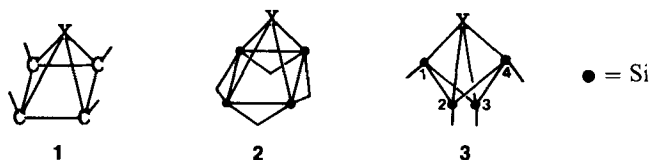


E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **919**...921

Aufbau organischer Festkörper mit intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken

**Vorsicht ist angebracht** bei Analogieschlüssen von Kohlenstoff- auf Siliciumverbindungen. Dies belegen die hier vorgestellten Rechnungen, nach denen die zu **1** analogen Si-Verbindungen keinen Minima auf den Potentialhyperflächen entsprechen; am stabilsten ist in diesen Fällen die Form **3**. Doch auch die an *nido*-B<sub>3</sub>H<sub>9</sub> erinnernden H-verbrückten Strukturen **2** entsprechen – energetisch allerdings hochliegenden – lokalen Minima. X = BH, SiH<sup>+</sup>, Si.

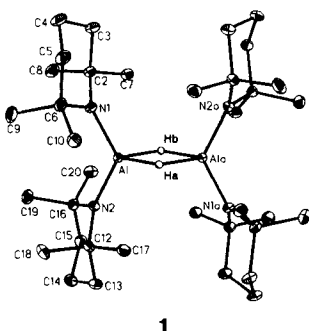


E. D. Jemmis\*, G. Subramanian, B. V. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **921**...923

Vergleich der Strukturen von pyramidalen Carbokationen und ihren Siliciumanaloga

**Wasserstoffatome und nicht die Aminogruppen** übernehmen die Brückenfunktion in den Aminoalanen tmpAlH<sub>2</sub> und tmp<sub>2</sub>AlH **1** (tmpH = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin). Die Verbindung tmpAlH<sub>2</sub> liegt trimer und nach IR-Daten mit *cis*-ständigen tmp-Gruppen, **1** hingegen dimer vor (Strukturbild rechts). Bei 50 °C im Vakuum geht **1** in monomeres, in einer Ar-Matrix stabiles tmp<sub>2</sub>AlH über.

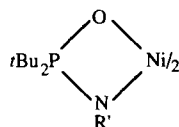


C. Klein, H. Nöth\*, M. Tacke, M. Thomann

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **923**...926

Dimere und trimere Aminoalane mit H-Atomen in Brückenfunktion

Die High-spin-Form des Komplexes **1** ist unabhängig davon, ob Ni planar oder tetraedrisch von den zweizähligen Liganden umgeben ist. Damit ist **1** der zweite planare High-spin-Ni<sup>II</sup>-Komplex und der erste, bei dem sowohl die planare als auch die tetraedrische Form charakterisiert werden konnten. In Lösung liegt vorwiegend das tetraedrische Isomer vor, dessen Ni-O-Bindungen kürzer und dessen Ni-N-Bindungen länger als die des planaren Isomers sind.



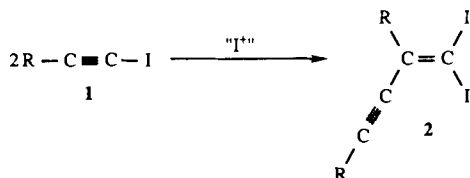
**1**, R' = *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>  
planar: olivgrün  
tetraedrisch: tintenblau

T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **926**...928

Bis(*P,P*-di-*tert*-butyl-*N*-cyclohexylphosphinsäureamidato-*N,O*)nickel(II): ob planar oder tetraedrisch – beide Isomere sind paramagnetisch

Die katalytische und selektive Kupplung zweier 1-Iodacetylene **1** zu den funktionalisierten Kopf-Schwanz-Dimeren **2** wurde beobachtet. Als Katalysator oder Quelle für „I<sup>+</sup>“ fungiert das Iodoniumsalz [I(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

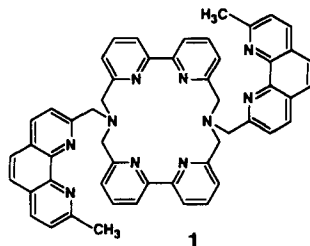


J. Barluenga\*, J. M. González, I. Llorente, P. J. Campos

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **928**...929

Auch 1-Iodalkyne können dimerisiert werden: eine neue Kopf-Schwanz-Verknüpfung

Zwei Bipyridineinheiten im Makrocyclus und zwei Phenanthrolineinheiten enthält der neue Ligand **1**, der spontan mit Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> zu vierkernigen Doppelstrang-Helicates reagiert. Im Kupferkomplex bilden die verzerrt tetraedrisch koordinierten Cu-Ionen die Ecken eines regulären Rhombus.

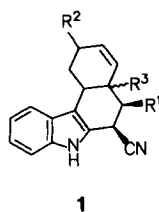


R. Ziessel\*, M.-T. Youinou\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **929**...932

Durch Selbstassoziation zu einer neuen Klasse vierkerniger Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe

Eine Diels-Alder-Reaktion zweier elektronenreicher Komponenten ermöglicht die Elektronentransferkatalyse. Aus auf diese Weise erzeugten 2-Vinylindol-Radikalkationen und 1,3-Cyclohexadienen wurden hochsubstituierte Carbazolderivate wie **1** zugänglich. Diese Reaktion interessiert vor allem im Hinblick auf die Synthese von Indolalkaloiden. R<sup>1</sup>–R<sup>3</sup> beispielsweise H, Me, *i*Pr, Ph.

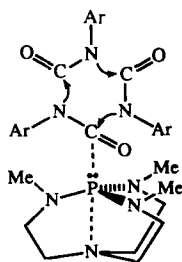


O. Wiest, E. Steckhan\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **932**...934

Elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Vinylindolen

Auf die ungewöhnlich starke Lewis-Basizität des P-Atoms und auf die Fähigkeit zu unterschiedlich starken transanularen P-N-Wechselwirkungen ist die hohe katalytische Aktivität von [P(MeNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N] in der Titelreaktion zurückzuführen. So bildet sich, wie rechts angedeutet, in 3 min Triphenylisocyanurat (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 97% Ausbeute und in 8 min Tri-*para*-methoxyphenylisocyanurat (Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in 99% Ausbeute.

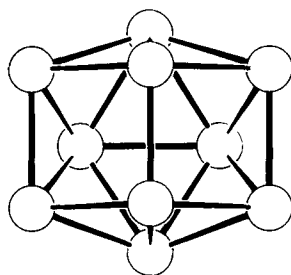


J.-S. Tang, J. G. Verkade\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **934**...936

[P(MeNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N], ein effizienter Katalysator für die Umwandlung von Isocyanaten in Isocyanurate

In guten Ausbeuten konnten durch gezielte Käfigerweiterung die Heteroatomcluster **1** und **2** erhalten werden. Das Co<sub>3</sub>MoAs<sub>6</sub>-Polyedergerüst von **2** entspricht einem verzerrten Sphenocorona. Das ideale Polyeder Sphenocorona aus 10 Ecken, 14 Flächen und 22 Kanten ist rechts gezeigt. Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.



[{Cp\*Co}<sub>n</sub>{Mo(CO)<sub>3</sub>}(As<sub>6</sub>)] **1**, *n* = 2; **2**, *n* = 3

M. Detzel, K. Pfeiffer, O. J. Scherer\*, G. Wolmershäuser

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **936**...937

Durch Käfigerweiterung zu Clustern mit Co<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>MoAs<sub>6</sub>-Polyedergerüst

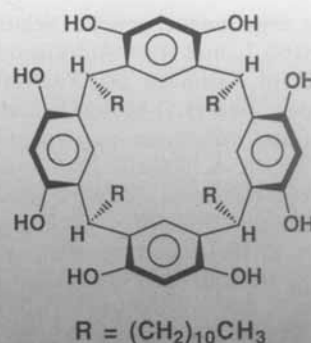
# Reagent of the Year 1993

94205 Calixaren C-Undecylcalix[4]resorcinaren Monohydrat  
Packungsgrößen 1 g und 5 g

Der Preisträger 1993:  
Prof. Dr. Yasuhiro Aoyama

Y. Aoyama, Jahrgang 1945, studierte an der Kyoto Universität, Japan, bei Prof. I. Tabushi und Prof. em. Z. Yoshida. Nach Postdoktoraten in den Gruppen von Prof. Y. Murakami (Kyushu Univ.; "research associate"),

Prof. H. Ogoshi (NUT, jetzt Kyoto Univ.; "associate professor") und Prof. T.G. Traylor (UC San Diego; "associate research chemist") wurde er 1988 zum Professor an die Nagaoka University of Technology (NUT) berufen.



## Das Reagens:

C-Undecylcalix[4]resorcinaren ist eine makrocyclische, schalenförmige Verbindung mit faszinierenden, neuartigen Eigenschaften. Sie ist ein lipophiles "Wirtsmolekül", das polare Hydroxy- und Carboxygruppen tragende "Gastmoleküle" komplexiert. Die acht Hydroxygruppen, die den hydrophilen Rand der schalenförmigen Verbindung bilden, können über vier unabhängige Wasserstoffbrücken einen Gast binden<sup>[1]</sup>. Wasser, Glycerin, Kohlehydrate und andere Polyole sowie Carbonsäuren und Ester werden in apolaren, organischen Lösungsmitteln durch Komplexbildung gelöst<sup>[1]</sup>. Polyole und Dicarbonsäuren werden in Abhängigkeit von der

Anzahl der funktionellen Gruppen und deren räumlicher Anordnung sehr selektiv komplexiert<sup>[2,3]</sup>. Die Bindung von Kohlehydraten ist daher sehr spezifisch (Ribose > Fructose > Glucose)<sup>[4-6]</sup>. Die aromatische Höhlung des Calixresorcinarens führt zu einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale eines Gastes<sup>[7]</sup> und zu einem induzierten Zirkulardichroismus bei einem chiralen Gast<sup>[8]</sup>. Die Verbindung ist daher interessant als NMR-Shiftreagens sowie als Reagens zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen Gastes (Exciton Chirality Induction).

## Literatur:

- [1] Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 634 (1988).
- [2] Y. Tanaka, Y. Kato, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2807 (1990).
- [3] Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1349 (1991).
- [4] Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5397 (1989).

- [5] Y. Tanaka, Y. Ubukata, Y. Aoyama, *Chem. Lett.* 1905 (1989).
- [6] Y. Tanaka, C. Khare, M. Yonezawa, Y. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **31**, 6139 (1990).
- [7] Y. Tanaka, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 3343 (1990).
- [8] Y. Kikuchi, K. Kobayashi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1351 (1992).

## Preiskomitee 1993:

Prof. Dr. D. Enders, Aachen  
Prof. Dr. H.J. Hansen, Zürich  
Prof. Dr. G. Helmchen, Heidelberg

Prof. Dr. G. Simchen, Stuttgart und  
Dr. W. Keller, Buchs.

## Der Fluka Preis:

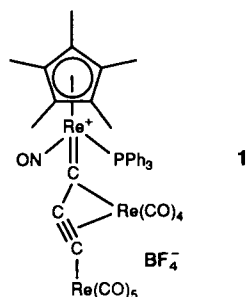
Mit dem Fluka-Preis "Reagent of the Year" werden seit 1987 alljährlich Forschungsarbeiten ausgezeichnet, die erstmals aufzeigen, dass einer neuen Verbindung der Rang eines wichtigen Reagens zukommt, wobei dieses Reagens in der organischen Chemie, in der Biochemie oder in der analytischen Chemie Verwendung finden kann. Für den Preis können Wissenschaftler aus Hochschule, Industrie und aus

behördlichen oder privaten Lehr- und Forschungsanstalten nominiert werden. Die Preissumme beträgt sFr. 10'000.—. Vorschläge für den Fluka Preis "Reagent of the Year" senden Sie bitte bis jeweils 30. September an das Preiskomitee c/o Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs/Schweiz. Die vollständigen Statuten stellen wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

**Fluka**

Fluka Chemie AG  
Industriestrasse 25  
CH-9470 Buchs/Schweiz

**Über einen Carben-Trirheniumkomplex mit C<sub>3</sub>OMe-Ligand**, aus [Re]C≡CLi, [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] und Me<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> zugänglich, kann durch Abspalten der Methoxygruppe mit BF<sub>3</sub> und anschließende Gerüstumlagerung Komplex **1** hergestellt werden. **1** liegt laut Röntgenstrukturanalyse überwiegend in der im Bild rechts gezeigten Grenzstruktur vor. [Re] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)).

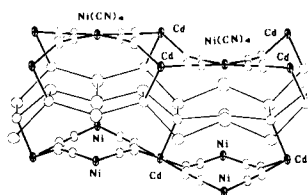


W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **937**...939

Ein neuer Kohlenstoffligand; eine durch ein Re-Atom überdachte Re-C<sub>3</sub>-Re-Kette

**Aufeinander abgestimmte, gewellte Schichten**  
aus  $[\text{CdNi}(\text{CN})_4]_{\infty}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen sind abwechselnd in Kristallen der Titelverbindung gestapelt. Zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind dabei *trans* an ein Cd-Zentrum koordiniert und verbinden so die Schichten. Jeweils sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle bilden ein Netzwerk aus über H-Brücken kantenverknüpften Sechsringen, dabei sind mehr H-Atome vorhanden als zur vollständigen Bildung der H-Brücken benötigt werden.

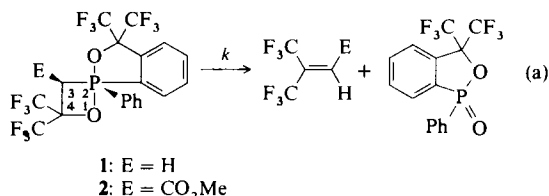


K.-M. Park, R. Kuroda, T. Iwamoto\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **939**...941

Ein zweidimensionales  $\text{H}_2\text{O}$ -Netzwerk  
aus kantenverknüpften  $\text{O}_6$ -Ringen in der  
Doppelschichtstruktur von  
 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2, \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Etwa 22000mal schneller** als **1** zerfällt **2** zu Olefin und cyclischem Phosphinat [Gl. (a)], wobei bei der Reaktion von **2** ein bemerkenswerter Lösungsmittelfeffekt beobachtet wird. Farblose Nadeln von **2** entstehen bei der Lithiierung und anschließenden Methoxycarbonylierung von **1**.

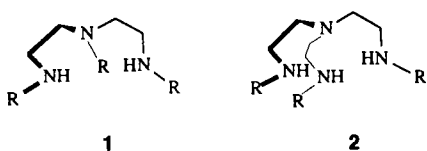


T. Kawashima\*, K. Kato, R. Okazaki\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **941**...942

# Synthese, Struktur und Thermolyse eines 3-Methoxycarbonyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetans

**Stärker als Chlorid und Hydrogensulfat** wird Dihydrogenphosphat von den Wirtverbindungen 1 und 2 gebunden. Wie bei Phosphat-transportierenden Proteinen werden die Anionen ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen fixiert. 1:  $R = COR''$ , 2:  $R = COR', SO_2R'$ .

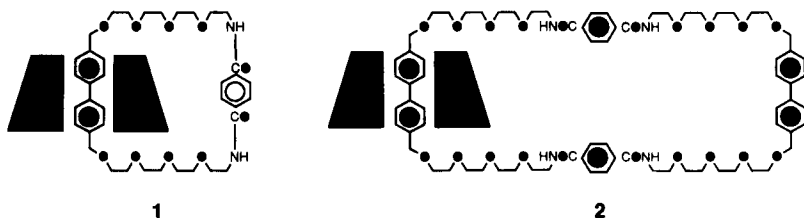


S. Valiyaveetil, J. F. J. Engbersen,  
W. Verboom, D. N. Reinhoudt\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **942**...944

## Synthese und Komplexierungsverhalten ungeladener Anionen-Rezeptoren

**Die Schotten-Baumann-Reaktion** zwischen einem Diamin mit zentraler Bitolyleinheit und Terephthaloylchlorid in Gegenwart von Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin (DM- $\beta$ -CD) unter Verdünnungsbedingungen führt zu den [2]-Catenanen **1** und **2** sowie zu zwei analogen [3]-Catenanen, bei denen *zwei* DM- $\beta$ -CD-Einheiten mit dem Tetrakis lactamring verflochten sind. In **1** befindet sich die Bitolyleinheit nachweislich innerhalb des Cyclodextrinhohlraums.



D. Armspach, P. R. Ashton,  
C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart\*,  
T. J. Wear, D. J. Williams

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **944**...948

# Selbstorganisation von Catenanen mit Cyclodextrineinheiten



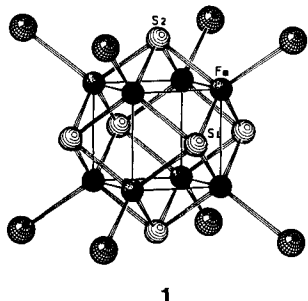
„**Backbone-Mutationen**“ – sonst nur bei Modellpeptiden oder kleinen Peptidhormonen durch Totalsynthese zugänglich – verändern die biologischen Eigenschaften des Trypsin-Kallikrein-Inhibitors (BPTI) drastisch und können mit einer einfachen Semisynthese selektiv in die Kontaktregion des Inhibitors eingeführt werden. Die auf diese Weise hergestellten Derivate zeigen eindrucksvoll den Unterschied zwischen einem substratanalogen Trypsininhibitor und einem Trypsinsubstrat auf.

C. Groeger, H. R. Wenzel, H. Tschesche\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **948**...950

Die Bedeutung der Rigidität des Peptidrückgrats für die Inhibitoreigenschaften des BPTI – gezeigt mit semisynthetischen Strukturvarianten

**Unter Reduktion von Eisen und Entzug von Schwefel** können bisher nicht zugängliche  $[\text{Fe}_8\text{S}_6]^{4+}$ -Cluster (als Clusteranion  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$  **1**) aus  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$  synthetisiert werden. Dieser Clustertyp, der ausschließlich  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren enthält, ist nicht nur als molekulares Modell für Reaktionen von FeS von Interesse, sondern bietet weitere Reaktionsmöglichkeiten, die durch den Ligandenmangel und die Oxidationsstufe des Metalls bedingt sind.



S. Pohl\*, U. Opitz

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **950**...952

Reduzierte  $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Cluster: Bindeglieder zwischen FeS und aktiven Zentren von Eisen-Schwefel-Proteinen

**Stabiler als das wohlbekannte  $\text{KrF}_2$**  könnte  $\text{HgF}_4$  sein, wie aufwendige ab-initio-Rechnungen ergaben. Der Zerfall dieser planar-quadratischen Verbindung in  $\text{HgF}_2(\text{g})$  und  $\text{F}_2(\text{g})$  ist vermutlich schwach endotherm (ca.  $10\text{--}15\text{ kJ mol}^{-1}$ ), und die Oxidation von  $\text{HgF}_2(\text{g})$  durch  $\text{KrF}_2(\text{g})$  ist deutlich exotherm (ca.  $90\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Varianten der letzteren Reaktion, in Lösung und bei tiefen Temperaturen durchgeführt, könnten zu  $\text{HgF}_4$  führen; die berechneten Schwingungsfrequenzen sollten die Charakterisierung erleichtern.

M. Kaupp\*, H. G. von Schnering

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **952**...954

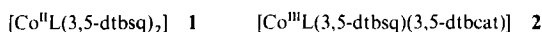
Molekulares Quecksilber(IV)-fluorid,  $\text{HgF}_4$ : eine ab-initio-Untersuchung

**Von  $\text{Co}^{\text{II}}$ - in  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe ( $1 \rightarrow 2$ )** wandeln sich Verbindungen des Typs **1** in Lösung bei Temperaturniedrigung um ( $\text{L}$  = zweizähliger N-Ligand mit Diimin-Teilstruktur,  $3,5\text{-dtbsq}^- = 3,5\text{-Di-tert-butyl-Benzosemichinon-Anion}$ ); dabei wird ein Elektron vom Co-Zentrum auf einen der beiden  $3,5\text{-dtbsq}^-$ -Liganden unter Bildung des entsprechenden Brenzcatechinato(dtbcate)-Liganden übertragen. Im Falle von  $\text{L}$  = Phenanthrolin kann erstmals durch Abkühlen mikrokristalliner Proben auf unter  $240\text{ K}$  eine derartige Umwandlung auch im Festzustand herbeigeführt werden.

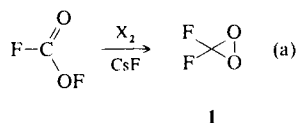
D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **954**...956

Kontrollierte Valenztautomerie bei Cobalt-Komplexen mit Semichinon-Anion-Liganden



**Bei  $22^\circ\text{C}$  ist Difluordioxiran **1** in der Gasphase stabil.** Diese theoretische Vorhersage konnte nun am erstmals rein hergestellten **1** bestätigt werden. Die Ausbeute an **1** betrug bei der über granuliertem  $\text{CsF}$  in einem Fließsystem durchgeführten Reaktion (a)  $20\text{--}50\%$ .  $\text{X}_2 = \text{ClF}, \text{Cl}_2, \text{F}_2$ .

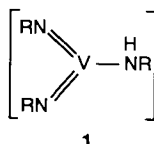


A. Russo, D. D. DesMarteau\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **956**...958

Difluordioxiran

**Alkane, Alkene und Benzol** werden vom Intermediat **1** mit dreifach koordiniertem Vanadiumzentrum durch Addition einer C-H-Bindung an eine der  $\text{V}=\text{N}$ -Bindungen aktiviert. Das instabile **1** bildet sich bei der Thermolyse von  $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{R}']$ .  $\text{R} = t\text{Bu}_3\text{Si}$ .



J. de With, A. D. Horton\*

*Angew. Chem.* **1993**, 105, **958**...960

Addition von C-H-Bindungen an eine  $\text{V}=\text{NR}$ -Bindung: Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch ein sterisch belastetes Vanadiumsystem

\* Korrespondenzautor

## Bücher

**Geschichte der deutschen Großchemie.  
Entwicklung und Einfluß in Staat und Gesellschaft**  
W. Teltschik

H. Rudolph  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **961**

**Supramolecular Photochemistry**  
V. Balzani, F. Candola

H. Heitele  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **961**

**Molecular Design. Chemical Structure Generation from the Properties  
of Pure Organic Compounds**  
A. L. Horvath

D. H. Rouvray  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **962**

**Simple Views on Condensed Matter**  
P.-G. de Gennes

H. Rehage  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **963**

**Organic Synthesis in Japan. Past, Present, and Future.**  
R. Noyori

G. Maas  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **964**

**Perspectives in Coordination Chemistry**  
A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach

W. Kaim  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **965**

**Spectroscopy of Polymers**  
J. L. Koenig

G. W. Spieß  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **965**

**Nucleophilic Aromatic Displacement. The Influence of the Nitro Group**  
F. Terrier

M. Mąkosza  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **966**

**Survey of Industrial Chemistry**  
P. J. Chenier

G. W. Parshall  
*Angew. Chem.* **1993**, 105, **967**

**Autorenregister und Konkordanz A-185**

**Neue Geräte und Chemikalien A-186**

**Bezugsquellen A-195**

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der Juni-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im Juli-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

### Neuer Service für Leser und Autoren

Seit Mai dieses Jahres publizieren wir die **Fax-Nr. der Korrespondenzautoren**. Dies soll die Kontaktaufnahme zwischen Lesern und Autoren erleichtern. Nicht zuletzt können Sonderdrucke rasch angefordert werden. Bitte beachten Sie, daß Autoren von Aufsätzen und Zuschriften nach wie vor 50 bzw. 25 kostenlose Sonderdrucke erhalten (und weitere zu günstigen Preisen kaufen können).

### Die neue Postleitzahl

Ab 1. Juli 1993 gelten in der Bundesrepublik Deutschland neue Postleitzahlen.

Unsere Postanschrift:  
VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Postfach 10 11 61  
69451 Weinheim

Unsere Lieferanschrift:  
VCH/Redaktion Angewandte Chemie  
Pappelallee 3  
69469 Weinheim