

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/4

Seite 381–506

TITELBILD

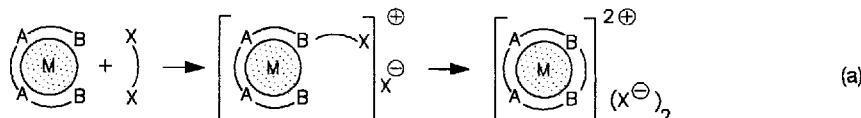
Das Titelbild zeigt im Zentrum eine Waage mit 1.5010 g des rechts im Bild als Formel wiedergegebenen, enantiomerenreinen chiralen Ketons. Diese Verbindung wurde im präparativen Maßstab durch eine antikörperkatalysierte, enantioselektive Hydrolyse des links im Bild gezeigten Enolethers synthetisiert. Die monoklonalen Antikörper wurden gegen ein Hapten erzeugt, dessen allgemeine Struktur im Kasten gezeigt ist und bei dem es sich um ein Analogon des Übergangszustands (im Bild oben) der Reaktion handelt. Damit gelang es erstmals, die so vielversprechenden und viel gepriesenen katalytischen Antikörper (siehe z.B. das Highlight von C. Leumann im vergangenen Jahr: *Angew. Chem.* 1993, 105, 1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1291) zu Werkzeugen des präparativ arbeitenden Chemikers zu machen. Wie das „Upscaling“ gelang, das berichten J.-L. Reymond, J.-L. Reber und R. A. Lerner auf S. 485f.



AUFSÄTZE

Inhalt

Daß sich hinter dem Begriff Templatsynthesen viel mehr verbirgt als die Synthese von makrocyclischen Liganden in der Koordinationssphäre von Metall-Ionen [Gl. (a)], zeigt diese systematische Übersicht anhand einer Auswahl aktueller Beispiele. Es gibt ionische und neutrale, atomare und molekulare, kovalent und nicht kovalent gebundene, positive und negative, permanente und temporäre, interne und externe, konkave und konvexe Template.



Der Entwurf neuartiger magnetischer Materialien auf molekularer Basis, die für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse sind, ist immer noch eine Kunst. Um ein makroskopisches ferro- oder ferrimagnetisches Verhalten zu erzielen, ist es erforderlich – unter Zugrundelegung von Modellen zur Spin-Spin-Kopplung –, Materialien mit ganz bestimmten Primär-, Sekundär- und Tertiärstrukturen aufzubauen. Koperative Phänomene zeigen beispielsweise einige metallorganische Festkörper, die aus linearen Ketten aus Metallocen-Donoren D und Cyankohlenwasserstoff-Acceptoren A nach $\cdots D^{+}A^{-}D^{+}A^{-}\cdots$ aufgebaut sind.

R. Hoss, F. Vögtle* 389–398

Templatsynthesen

J. S. Miller*, A. J. Epstein* 399–432

Organische und metallorganische molekulare magnetische Materialien: Designer-Magnete

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Brunner (Vorsitzender), K. Cammann, G. Ertl, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger (stellvertretender Vorsitzender), C. Rüchardt, H. Rudolph, W. Saenger, K. Sandhoff, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Redaktion

Tel.: Int. + 6201/606-315 • Telefax: Int. + 6201/606-331 oder -328
Telex: 465516 vchwh d • E-Mail: Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Postanschrift: Postfach 101161, D-69451 Weinheim

Lieferanschrift (gilt auch für Kurierdienste): Pappelallee 3, D-69469 Weinheim

Chefredaktion: Peter Gölitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter, Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistenz: Jutta Göhrig, Eva Schweikart

Sekretariat: Claudia Heilmann • **Herstellung:** Margitta Schmitt

Abonnenten-Service: Beate Geiß (Tel. -199) • **Vertrieb:** Ingrid Smieja (Tel. -146)

Anzeigen: Norbert Schippel (Tel. -312, Fax -328)

Autoren, die einen Beitrag in der *Angewandten Chemie* veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im ersten Heft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind.

Verlag: VCH Verlagsgesellschaft/Verlag I
Postfach 101161, D-69451 Weinheim

Geschäftsführung: Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer

Verlagsleitung: Dr. Eva-Elisabeth Wille

Anzeigen- und Vertriebsleitung: Rainer J. Roth • **Anzeigenverwaltung:** Maria Merkl

Bankverbindungen (Bank, Kto.-Nr., Bankleitzahl): Volksbank Weinheim, 11024807, 67092300; Dresdner Bank AG, 75111880, 67080050; Deutsche Bank, 5813209, 67070010; Bezirkssparkasse Weinheim, 00003662, 67052385; BW-Bank, 5113840200, 67020020; Postgiro-Frankfurt, 145314-600, 50010060; Postgiro-Karlsruhe, 21755-754, 66010075.

Erscheinungsweise: 22mal im Jahr

Anzeigenpreise: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste Nr. 35 vom 1. Oktober 1993.

Bezugspreise (incl. Versandkosten und Mehrwertsteuer): Jahresbezugspreis DM 1190,00, Einzelheft DM 90,00; für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): ordentliche Mitglieder DM 288,00, studentische Mitglieder DM 128,00; sonstige Studenten: DM 188,00.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag (Vertrieb). GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen. **Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahrs möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag (Vertrieb) eingehen. **Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag (Vertrieb) umgehend mit.

Lieferung erfolgt auf Rechnung des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Die *Angewandte Chemie* ist die Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“.

Die Wiedergabe von **Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen** und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Printed in the Federal Republic of Germany

Satz, Druck, Bindung

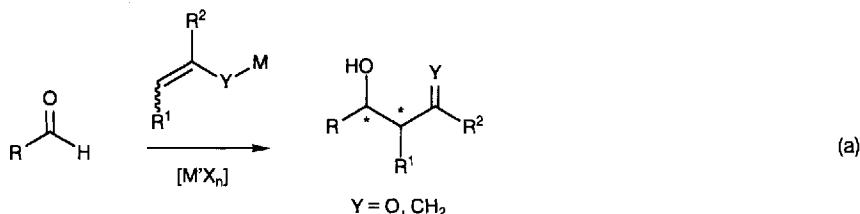
Konrad Tritsch Druck- und Verlagsanstalt Würzburg GmbH

Gedruckt auf säurefrei und chlorfrei gebleichtem Papier.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

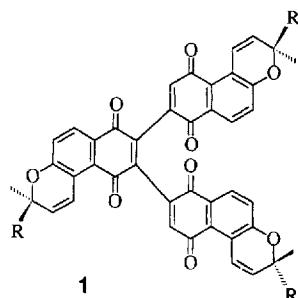
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994.

Enantiomerenreine Produkte gezielt zu erhalten, ohne chirale Komponenten stöchiometrisch einsetzen zu müssen – dies ist bei den Titelreaktionen nun möglich [Gl. (a)]. Dazu werden chirale Lewis-Säuren $M'X_n$ verwendet, die eine ausgezeichnete faciale Differenzierung ermöglichen. Mit diesen Katalysatoren kann man in einigen Fällen sehr gute chemische Ausbeuten sowie Enantiomerenüberschüsse über 99 % erreichen.



Wichtige Reaktionsschritte bei stöchiometrischen oder katalytischen Umwandlungen von Organosiliciumverbindungen unter Beteiligung von Metallkomplexen sind oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen. Obwohl prinzipiell bekannt ist, wie man diese Reaktionen begünstigen kann – z.B. durch leicht oxidierbare Metallzentren und sterisch anspruchslose Hilfsliganden im Falle der oxidativen Addition –, ist es eine große Herausforderung für Chemiker, diese Reaktionen besonders für Si-C- und Si-Si-Bindungen vorhersagbar zu machen.

Das trimere Naphthochinonderivat 1 verhindert das Absterben von HIV-1-infizierten menschlichen Lymphoblastoid-Zellen, bringt gleichzeitig die Virus-Replikation zum Stillstand und zeigt bei Zelltets einen für ein Virostaticum außergewöhnlich hohen therapeutischen Index. Die Struktur von **1** konnte durch seine Synthese aufgeklärt werden.
 $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$.



KORRESPONDENZ

Der Übergang vom Low-spin- in den High-spin-Zustand in Spin-Crossover-Übergangsmetallkomplexen führt zur Bildung von Bindungslängenisomeren, da bei diesem Vorgang die Bindung zwischen dem Metall- und dem koordinierenden Ligandatom um $0.04 - 0.28 \text{ \AA}$ verlängert wird. Mit der Mößbauer-Spektroskopie konnte die Koexistenz zweier solcher Isomere sowie die Beeinflussbarkeit des Übergangs durch Temperatur und Bestrahlung belegt werden.

T. Bach * 433–435

Katalytische Varianten enantioselektiver C-C-Verknüpfungen: Allylübertragung und Mukaiyama-Aldolreaktion

U. Schubert * 435–437

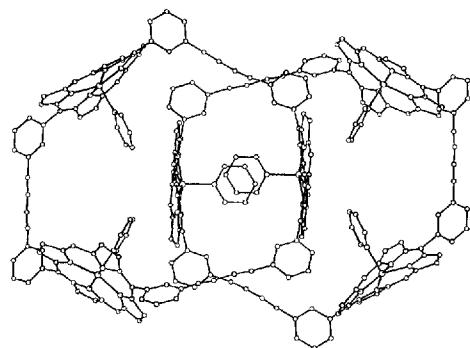
Bildung und Bruch von Si-E-Bindungen (E = C, Si) durch reduktive Eliminierung bzw. oxidative Addition

H. Laatsch * 438–440

Conocurvon – Prototyp einer neuen Wirkstoffklasse mit Anti-HIV-Aktivität?

ZUSCHRIFTEN

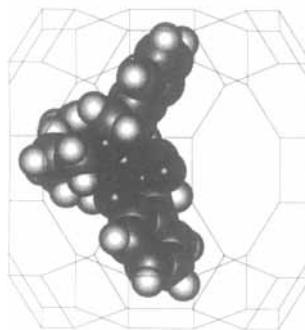
Als Dimer von Trimeren kristallisiert das Pyridin-Addukt eines Zinkporphyrin-Makrocyclus (Bild rechts). Das analoge Chinuclidin-Addukt zeigt das Ineinanderhaken zweier Zinkporphyrin-Trimere nicht, das wahrscheinlich die Folge unterschiedlicher π - π -Wechselwirkungen (T- und Stapelanordnungen) zwischen Pyridin- und Pyrrolringen ist.



H. L. Anderson, A. Bashall,
 K. Henrick, M. McPartlin*,
 J. K. M. Sanders 445–447

Kristallstruktur eines durch π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei ineinandergehaktten cyclischen Zinkporphyrin-Trimeren gebildeten supramolekularen Dimers

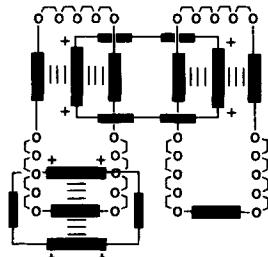
In Käfigen von kubischem Faujasit FAU oder dessen hexagonalem Polymorph EMT lassen sich Co^{2+} -Komplexe der fünfzähnigen Schiff-Base smdpt einschließen (Computersimulation rechts für EMT). Damit kann nicht nur der Einfluß der Gerüsttopologie auf die Komplexbildung untersucht werden, sondern diese eingeschlossenen Komplexe können auch, wie ESR-Studien zeigen, reversibel Sauerstoff binden. $\text{H}_2\text{smdpt} = \text{Bis}[3-(\text{salicylideneamino})\text{propyl}]$ methylamin.



D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk,
P. A. Jacobs* 447–450

Schiff-Base-Komplexe mit fünffach koordiniertem Cobalt als Disauerstoff-Aktivierungszentren in Zeolithen

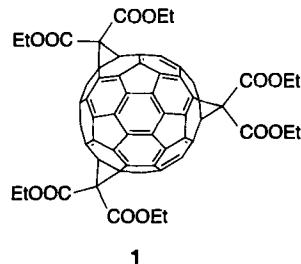
Vorsprung durch (die richtige Synthese- und Analyse-)Technik, das gilt auch für Oligo- und Polycatenane. Unter hohem Druck und Ausnutzung von Donor-Acceptor-Assoziationsphänomenen gelangen die Synthesen eines [4]- (schematisch im Bild rechts) und eines [5]Catenans, die als Kettenmoleküle im wahrsten Sinne des Wortes als Anfangsglieder einer Reihe neuer Polymere von Interesse sind. Für die Charakterisierung sind moderne Massenspektrometrie-Techniken essentiell.



D. B. Amabilino, P. R. Ashton,
A. S. Reder, N. Spencer,
J. F. Stoddart* 450–453

Zweistufige Selbstassoziation von [4]- und [5]Catenanen

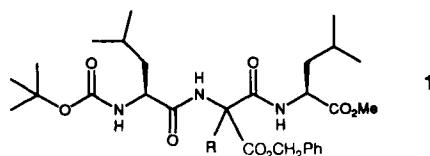
Mit erstaunlich hoher Selektivität wird das D_3 -symmetrische Trisaddukt **1** von C_{60} aus einem regioisomeren Bisaddukt mit definierter Struktur gebildet. Bei der ersten systematischen Untersuchung der Regiochemie von C_{60} mit experimentellen und theoretischen Methoden konnten beispielsweise auch die sieben stabilen der acht denkbaren $\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOEt})_2]_2$ -Isomere isoliert werden.



A. Hirsch*, I. Lamparth,
H. R. Karfunkel 453–455

Fullerenchemie in drei Dimensionen: Isolierung von sieben regioisomeren Bisaddukten sowie chiralen Trisaddukten aus C_{60} und Di(ethoxycarbonyl)methylen

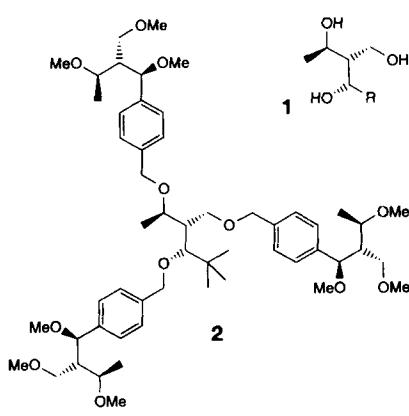
Die Herstellung von Peptidserien – ausgehend von einem einzigen Vorläufer – gelingt mit einfach zugänglichen Tripeptiden wie **1**, R=H. Sie enthalten Aminomalonsäure-Bausteine, die sich unter basischen Bedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten mit Alkylhalogeniden und Michael-Acceptoren alkylieren lassen. Nach Abspaltung der Benzyloxycarbonylgruppe erhält man Peptidderivate **1**, R=Alkyl etc., die weiter modifiziert werden können. Solche Peptidserien interessieren z. B. für Screenings (Peptidbibliotheken).



H. G. Bossler, P. Waldmeier,
D. Seebach* 455–456

Herstellung und C-Alkylierungen von Peptiden mit Aminomalonsäure-Bausteinen

Das erste Dendrimer mit chiralem Kern und chiralen Armen, **2**, ist aus Triolen des Typs **1** zugänglich. Einführung von Spacer-Einheiten und Veretherung von **1** mit benzylischen Bromiden führen zu Dendrimeren der Generationen 1, 2 und 3. Die Molekulargewichte der voll charakterisierten Dendrimere liegen zwischen 1000 und 3000 Da. **2** besteht aus vier chiralen Bausteinen und ist eines von 4096 möglichen Stereoisomeren.



D. Seebach*, J.-M. Lapierre,
K. Skobridis,
G. Greiveldinger 457–458

Chirale Tris(hydroxymethyl)methan-Derivate als Synthesebausteine für chirale Dendrimere

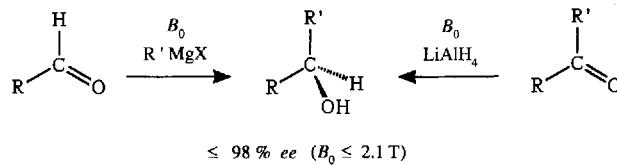
Neues Licht auf die Wirkungsweise von Cyclosporin bei der Immunsuppression könnten seine ionophoren Eigenschaften werfen: Cyclosporin transportiert Li^+ und Ca^{2+} wesentlich besser, als es deren Stellung in der Reihe der Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Ionen entspricht. Geprüft wurde u.a. die Wanderung der Pikrate dieser Metalle durch eine CH_2Cl_2 -Lösung von Cyclosporin, die als Flüssigmembran fungierte.

H. M. Bürger, D. Seebach* 459–460

Cyclosporin – ein Li- und Ca-spezifischer Ionophor!

Additionen an polare Doppelbindungen können mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 98 % ablaufen, wenn die Reaktion im statischen Magnetfeld z.B. von Elektromagneten durchgeführt wird. Dieses verblüffende Ergebnis wurde sowohl für die Grignard-Alkylierung von Aldehyden als auch für die Reduktion von Ketonen mit Lithiumaluminiumhydrid gezeigt. R = Ph, 2-Naphthyl, Et; R' = Me, Et.

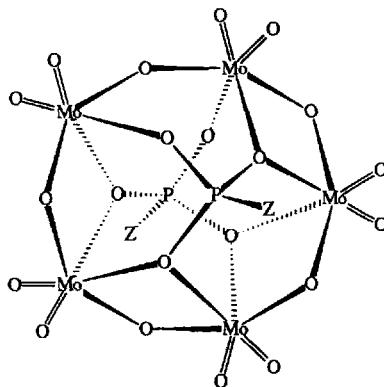
G. Zadel, C. Eisenbraun,
G.-J. Wolff, E. Breitmaier* 460–463



Enantioselektive Reaktionen im statischen Magnetfeld

Eine supramolekulare Chemie mit Polyoxometallaten sollte die Verknüpfung eines Kronenethers mit einem Molybdophosphonat ermöglichen. Die Synthese der Guanidiniumsalze von $[\text{Mo}_5(\text{ZP})_2\text{O}_{21}]^{2-}$ (Struktur rechts), Z = Morphinomethyl oder Monoaza[15]krone-5-methyl, zeigt den Weg zu dieser neuen Klasse von Verbindungen.

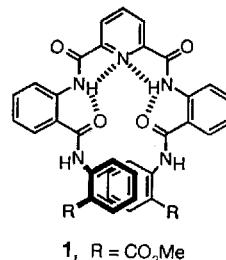
M. P. Lowe, J. C. Lockhart*,
W. Clegg, K. A. Fraser 463–465



Neuartige Verknüpfung von Hetero(makro)cyclen und einem Pentamolybdatophosphonat-Käfig

In einer einfachen Reaktionssequenz entsteht aus 2-Nitrobenzoylchlorid, Anthranilsäuremethylester und 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid das Oligoanthranilamid 1. Es hat in Lösung und im Festkörper eine Helixstruktur, deren Ganghöhe durch Synthese des entsprechenden Pyridin-N-oxid-Derivats verändert werden kann. Peptidgerüst-Mimetica sind für das Wirkstoff- und de-novo-Protein-Design von großem Interesse.

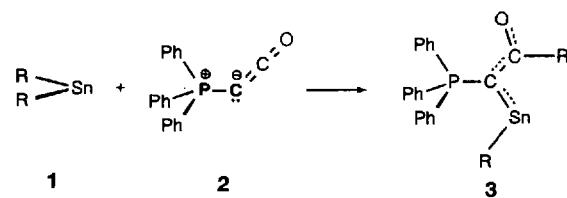
Y. Hamuro, S. J. Geib,
A. D. Hamilton* 465–467



Neue molekulare Gerüste: Bildung helicaler Sekundärstrukturen bei einer Gruppe von Oligoanthranilamiden

Eine neuartige Ligandenkupplungsreaktion an einem niedrigkoordinierten Sn-Atom führt bei der Umsetzung des Keten-Ylids 2 mit dem Stannandiy 1 ($\text{R} = 2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) nahezu quantitativ zu 3. Die Sn-C-Abstände in 3 lassen auf eine Sn-C-Mehrfachbindung im zentralen planaren CCP_nC-Gerüst schließen.

H. Grützmacher*, W. Deck,
H. Pritzkow, M. Sander 467–470

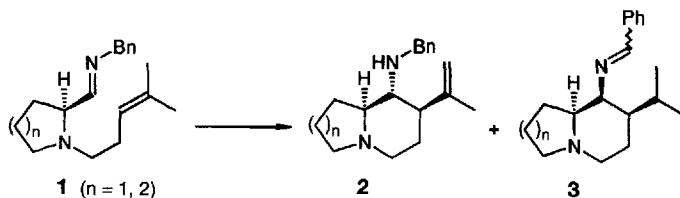


Ein Stannandiy mit Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung

Mit Cyclopropylbromid als Vorläufer kann das Allyl-Kation $C_3H_5^+$ bei tiefer Temperatur in SbF_5 -Matrix erzeugt und IR-spektroskopisch untersucht werden; experimentelle und mit ab-initio-Methoden berechnete Schwingungsfrequenzen stimmen dabei sehr gut überein. Eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung gelang nicht; mit der GIAO-MP2-Methode, die die Elektronenkorrelation berücksichtigt, ließen sich jedoch die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen dieses und weiterer Allyl-Kationen erstmals sehr genau berechnen.

Welches Koordinationspolyeder tritt bei der Koordinationszahl sieben auf? Höchstmögliche Symmetrie, d.h. das überdachte Oktaeder, ist dann das Bauprinzip von d^0 -Nebengruppenverbindungen, wenn sieben gleiche Liganden vorliegen und interionische Kräfte vernachlässigt werden können. Dies unterscheidet diese Verbindungen von den entsprechenden Hauptgruppenverbindungen, die pentagonal-bipyramidal aufgebaut sind. Bei sechs gleichen und einem größeren Liganden wird auch bei Nebengruppenverbindungen die pentagonale Bipyramide gefunden.

Die Wahl der Lewis-Säure entscheidet bei der Cyclisierung von **1** über den Reaktionsverlauf. Während mit $FeCl_3$ bevorzugt die Benzylamino(isopropenyl)verbindungen **2** gebildet werden, entstehen in Gegenwart von $TiCl_4$ hauptsächlich die Benzylidenamino(isopropyl)-substituierten Produkte **3**.



Eine 2-Phosphaallyleinheit und ein Fluor-substituiertes Phosphoniumzentrum enthält Komplex **1**, der durch Trimerisierung von $tBuC\equiv P$ an $[CpRu(CH_3CN)_3][PF_6]$ entsteht. Wird **1** mit zwei Äquivalenten $[W(CO)_5(thf)]$ umgesetzt, bildet sich der erste (2-Phosphaallyl)komplex, in dem dieser Ligand η^1 und η^3 koordiniert ist.

Das Lewis-saure Uranylzentrum und die Amid-einheiten des Rezeptors **1** binden spezifisch das Anion, die beiden Kronenetherinheiten das Kation des hydrophilen, biologisch interessanten Salzes KH_2PO_4 . Die Komplexierungseigenschaften von **1** wurden mit NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie untersucht. Die Erkennung des einfachen Salzes könnte für den Transport durch Membranen, für die Extraktion und für die Sensortechnologie von Bedeutung sein.

Große Kerne ausschließlich aus Kohlenstoff, Substituenten nur an der Peripherie und Dimensionen im Nanometer-Bereich – das sind Charakteristika der Titelverbindungen **1** ($n = 1$; $C_{40} + 8 SiPr_3$), **2** ($n = 2$; $C_{50} + 10 SiPr_3$) und **3** ($n = 3$; $C_{60} + 12 SiPr_3$). Die π -Elektronendelokalisierung in ihnen ist auf die längsten linear konjugierten Fragmente beschränkt (TIPS = Triisopropylsilyl).

- P. Buzek, P. von R. Schleyer*,
H. Vančík, Z. Mihalík,
J. Gauss 470–473
Erzeugung des Allyl-Kations in supersaurer Tieftemperatur-Matrix

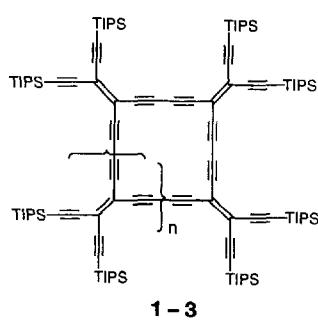
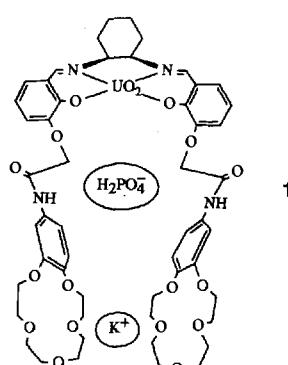
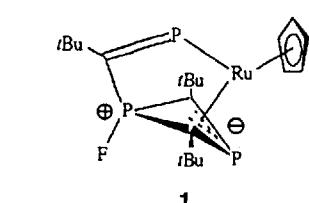
- S. Giese, K. Seppelt* 473–475
Strukturprinzipien bei Nebengruppenverbindungen mit Koordinationszahl sieben am Beispiel von MoF_7^- , WF_7^- und $ReOF_6^-$

- S. Laschat*, M. Grehl 475–478
Diastereoselektive Synthese von Amino-substituierten Indolizidinen und Chinolizidinen aus Prolinalimin bzw. 2-Piperidincarbaldimin durch intramolekulare Hetero-En-Reaktion

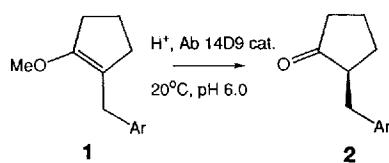
- P. B. Hitchcock, C. Jones,
J. F. Nixon* 478–480
Neuartige Trimerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Rutheniumkomplexen

- D. M. Rudkevich, Z. Brzozka,
M. Palys, H. C. Visser, W. Verboom,
D. N. Reinhoudt* 480–482
Ein difunktioneller Rezeptor für die simultane Komplexierung von Anionen und Kationen – Erkennung von KH_2PO_4

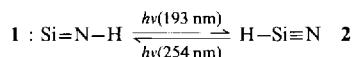
- A. M. Boldi, F. Diederich* 482–485
Expandierte Radialene: Eine neue Klasse kreuzkonjugierter Makrocyclen



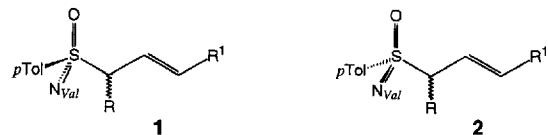
Die enantioselektive Umwandlung des achiralen Enolethers **1 in das chirale Keton **2**** wurde mit Hilfe eines katalytisch wirksamen monoklonalen Antikörpers (Ab) im Gramm-Maßstab durchgeführt. Für dieses Verfahren ist nur eine gewöhnliche Laborausrüstung erforderlich.



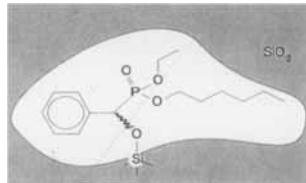
Worin unterscheiden sich die Kohlenstoff- und die Siliciumchemie? Zum Beispiel darin, daß das Gleichgewicht Cyanid \rightleftharpoons Isocyanid in der Sila-Reihe „auf den Kopf“ gestellt wird. Silannitril **2** ist nach Berechnungen energiereicher als sein schon länger bekanntes Isomer **1**. Jetzt gelang die Matrixisolierung von **2**; es ist die erste Siliciumverbindung vom Nitriltyp.



Eine ausgeprägte asymmetrische Induktion geht vom Schwefel-Chiralitätszentrum in den neuen asymmetrischen C₃-Bausteinen **1** und **2** aus. Für C1-substituierte chirale Allylüberträger ebenso zweckmäßig wie außergewöhnlich ist bei diesen Verbindungen die Möglichkeit, die konfigurative Labilität der lithiierten Zwischenstufen zu einer stereokonvergenten Reaktionsführung zu diastereo- und enantiomerenreinen Produkten zu nutzen. H₂N_{Val} = *O*-Trimethylsilylvalinol.



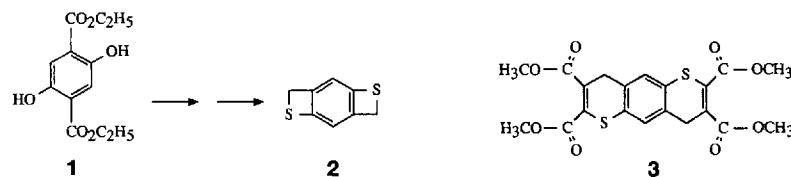
Ein Schritt in Richtung „Silicagel-Enzyme“? Indem ein Übergangszustands-Analogon der Umesterung von Phenylessigsäureethylester zum -hexylester beim Sol-Gel-Prozeß in die SiO₂-Matrix eingeschlossen wurde, konnte nach dessen Entfernung ein selektiver SiO₂-Katalysator hergestellt werden (Bild rechts). Die Umesterung mit Octanol ist etwa gleich schnell wie die mit Hexanol; mit Phenylethanol läuft sie jedoch signifikant langsamer ab.



J. Heilmann,
W. F. Maier* 491–493

Selektive Katalyse mit Übergangszustands-Analoga-geprägtem Siliciumdioxid

Ein starres Molekül mit zwei potentiellen 1,3-Dien-Einheiten ist die Titelverbindung **2**. Sie wurde jetzt in drei Schritten aus dem Diester **1** synthetisiert. Die sukzessive Öffnung der Vierringe von **2** ermöglicht den Aufbau von linear anellierten Ringsystemen und Bandstrukturen; z.B. entsteht bei der Umsetzung mit Acetylen-dicarbonsäuredimethylester der Tricyclus **3**.



H. Meier*, A. Mayer 493–495

2*H,5H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet – ein hochreaktives Bisdien-System

* Korrespondenzautor

Metals in Biological Systems · M. J. Kendrick, M. T. May, M. J. Plishka, K. D. Robinson	<i>J. C. Lockhart</i>	497
Supported Reagents. Preparation, Analysis and Applications · J. H. Clark, A. P. Kybett, D. J. Macquarrie	<i>O. Reiser</i>	497
Inorganic Materials · D. W. Bruce, D. O'Hare	<i>H. Reuter</i>	498
Immunosorption Techniques. Fundamentals and Applications · P. Mohr, M. Holtzhauer, G. Kaiser	<i>U. Hofmann</i>	499
Fourier Transform Raman Spectroscopy. Instrumentation and Chemical Applications · P. Hendra, C. Jones, G. Warnes	<i>R. Holze</i>	500
Crown Compounds: Toward Future Applications · S. R. Cooper	<i>D. N. Reinhoudt</i>	500
Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization · E. Illenberger, J. Momigny	<i>K. J. Müller-Dethlefs</i>	501
Thermal Analysis – Techniques and Applications · E. L. Charsley, S. B. Warrington	<i>H. K. Cammenga</i>	502
Icons and Symmetries · S. Altmann	<i>N. Rösch</i>	502
A Dictionary of Concepts in NMR · S. W. Homans	<i>M. Reggelin, H. Schwalbe</i>	503

Autorenregister und Konkordanz 505**Neue Produkte A–19****Vorschau 506**

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