

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/12
Seite 1341–1456

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die van-der-Waals-Oberfläche (Netzdarstellung) und die Struktur (Stabdarstellung) eines im Hohlraum einer Calixaren-Kapsel eingeschlossenen Benzolmoleküls. In blau ist im unteren Teil die van-der-Waals-Oberfläche, in Stabdarstellung der obere Teil des Calixaren wiedergegeben. Das Wirtmolekül besteht aus zwei Calix[4]arenen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Einfaches Röhren einer Lösung, die sowohl das Calix[4]aren-Dimer als auch Benzol enthält, führt innerhalb weniger Minuten zur Wirt-Gast-Verbindung. Welche Affinitäten solche Calixaren-Kapseln gegenüber anderen Molekülen aufweisen, berichten J. Rebek, Jr., et al. auf den Seiten 1425 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Die Vorhersage der Strukturen existenzfähiger Festkörper ist der erste Schritt zur geplanten Synthese von Festkörperverbindungen. Der hier vorgestellte modulare Ansatz ermittelt solche Strukturkandidaten durch Bestimmung metastabiler Minima der Hyperfläche der potentiellen Energie mit Hilfe von Verfahren zur globalen Optimierung. Diese wurden bisher auf Systeme angewendet, die durch ionische oder van-der-Waals-Bindungen charakterisiert sind. Die gute Übereinstimmung mit experimentell beobachteten Strukturen lässt erwarten, daß auch die Vorhersagen für bislang unbekannte Verbindungen, z.B. Alkalimetallnitride wie Na_3N oder Ca_3SiBr_2 , mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig sind.

J. C. Schön, M. Jansen* 1358–1377

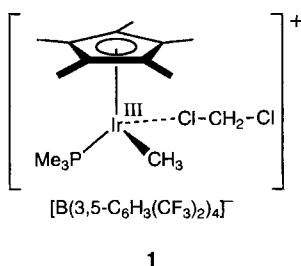
Auf dem Weg zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie: Vorhersage existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung

Chirale *ansa*-Metallocenkomplexe sind ausgezeichnete Katalysatoren für enantioselektive Carbomagnesierungen, Hydrierungen, Polymerisationen und Diels-Alder-Reaktionen. Auch in stöchiometrischen enantioselektiven Umsetzungen können sie erfolgreich als „Vermittler“ eingesetzt und in einigen Fällen zurückgewonnen werden. Ob sie in der präparativen organischen Chemie einen festen Platz einnehmen werden, wird sicher auch vom Preis dieser Katalysatoren abhängen.

A. H. Hoveyda*,
J. P. Morken 1378–1401

Chirale ebthi-Titan- und -Zirconiumkomplexe als Reagentien und Katalysatoren für die enantioselektive C-C- und C-H-Verknüpfung

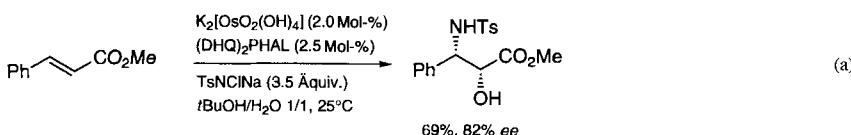
Sehr selektiv und unter milden Bedingungen spaltet das Kation des Iridium(III)-Komplexes **1** C-H-Bindungen in Alkanen und Arenen, wie Arndtsen und Bergman kürzlich beschrieben haben. Die ausgesprochen hohe Aktivität dieser Verbindung lässt sich auf die auch im Kristall vorliegenden getrennten Ionenpaare zurückführen. Die bemerkenswerte Toleranz von **1** gegenüber funktionellen Gruppen verspricht eine mögliche Anwendung in der Synthese.



J. C. W. Lohrenz*,
H. Jacobsen* 1403–1405

Kationische Iridium(III)-Komplexe: auf dem Weg zu einer synthetisch verwertbaren C-H-Aktivierung

Ein großer Wunsch ging in Erfüllung: Zwanzig Jahre nach der Entdeckung des Grundtyps der Reaktion konnte durch Sharpless et al. eine katalytische, asymmetrische Aminohydroxylierung von Olefinen entwickelt werden. Mit dieser Reaktion [Gl. (a)] gelingt der effektive Zugang zu so wichtigen Substanzklassen wie Aminoalkoholen und α -Hydroxy- β -aminosäuren.

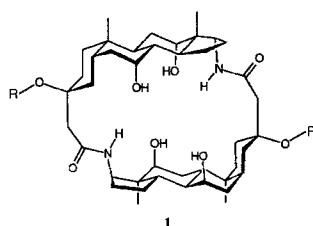


O. Reiser* 1406–1408

Die asymmetrische Aminohydroxylierung von Olefinen nach Sharpless

ZUSCHRIFTEN

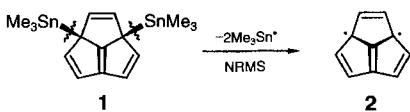
Als „Anionen-Äquivalent“ eines Kronenethers oder Cryptanden kann der neutrale, lipophile Makrocyclus **1** bezeichnet werden. **1** wurde aus dem preiswerten Steroid Cholsäure synthetisiert und bildet 1:1-Komplexe mit Fluorid, Chlorid und Bromid mit guter Selektivität zugunsten der kleineren Anionen. R = Pentyl.



A. P. Davis*, J. F. Gilmer,
J. J. Perry 1410–1413

Ein auf einem Steroid basierender Cryptand für Halogenidionen

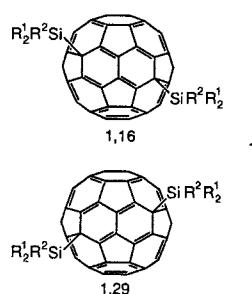
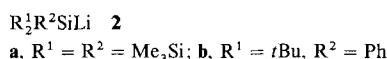
Durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) konnte das hochgespannte Aceptalen **2** aus dem Vorläufer **1** erzeugt werden. Die experimentellen Ergebnisse sind mit denen von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen in Einklang. C_s -Singulett-**2** ist danach ca. 3.9 kcal mol⁻¹ stabiler als C_{3v} -Triplet-**2**.



R. Haag, D. Schröder, T. Zywietz, H. Jiao,
H. Schwarz*, P. von R. Schleyer*,
A. de Meijere* 1413–1416

Das lange nicht faßbare Aceptalen – experimentelle und theoretische Belege für seine Existenz

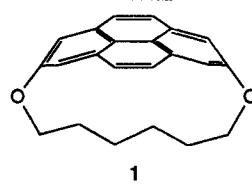
Zwei Silyl- ohne zusätzliche H-Substituenten kennzeichnen die Bisaddukte **1**, die mit den Silyllithiumverbindungen **2** selektiv aus C_{60} gebildet werden. Die röntgenographische Charakterisierung von **1a** belegt die 1,16- oder 1,29-Addition.



T. Kusukawa, W. Ando* 1416–1418

Reaktionen von Silyllithiumverbindungen mit C_{60} : Isolierung und röntgenographische Charakterisierung neuartiger Disilyl- C_{60} -Addukte

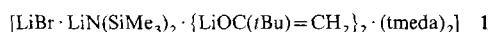
Eine Krümmung in Pyrenen von fast 90° ist möglich. Dies belegt das Cyclophan **1**, das im Kristall eine Abwinkelung von 87.8° über die gesamte Pyreneinheit und eine gestreckte aliphatische Kette (C-C-C-Bindungswinkel bis zu 119.4°) zeigt. Die am stärksten hochfeldverschobenen Brückenprotonensignale liegen bei $\delta = -1.47$. Die gekrümmte Arenoberfläche entspricht annähernd einem Ausschnitt der Oberfläche von D_{6h} -C₈₄.



G. J. Bodwell*, J. N. Bridson,
T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy,
M. R. Mannion 1418–1420

Dioxa[8](2,7)pyrenophan, ein stark verzerrter, polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff

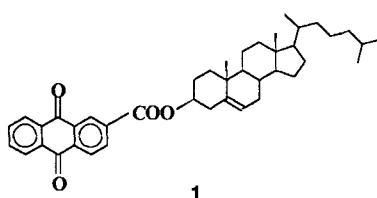
Gleich drei verschiedene Anionen weist der neue Lithiumkomplex **1** auf, dessen Struktur einem Schmetterling ähnelt. Die Bevorzugung dieser Struktur gegenüber anderen beruht auf den guten Verbrückungseigenschaften der Liganden, und die Stabilität des Komplexes wird eindrucksvoll durch ab-initio-Rechnungen bestätigt.



K. W. Henderson, A. E. Dorigo,
P. G. Williard*,
P. R. Bernstein 1420–1422

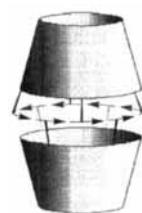
Synthese und Struktur eines Komplexes mit den drei anionischen Liganden Enolat, Amid und Halogenid: ein neuer Strukturtyp in der Lithiumchemie

Überraschend gut strukturiert sind Gele, die aus faserbildenden Molekülen wie denen der Titelverbindung **1** gebildet werden. Dies ließ sich jetzt anhand von Pulverdiagrammen zeigen und auch, wie sich die Struktur der Gele in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ändert.



E. Ostuni, P. Kamaras,
R. G. Weiss* 1423–1425

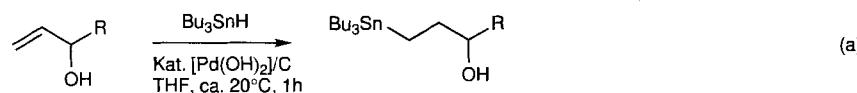
Etwa 210 Å³ Hohlraumvolumen hat die Kapsel (schematisch im Bild gezeigt), die durch Dimerisierung zweier Calix[4]arene entsteht. In diese lassen sich in wenigen Minuten reversibel Gastmoleküle wie Benzol, Fluorbenzol oder Pyrazin einlagern.



B. C. Hamann, K. D. Shimizu,
J. Rebek, Jr.* 1425–1427

Reversibler Einschluß von Gastmolekülen in ein Calixarendimer

Palladium als Heterogenkatalysator ermöglichte die effiziente und für viele Substitutionsmuster geeignete Hydrostannylierung von Alkenen, die für Allylalkohole in Gleichung (a) gezeigt ist ($R = \text{Ph}$ (96%), 2-Furyl (92%)).



M. Lautens*, S. Kumanovic,
C. Meyer 1428–1429

Heterogenkatalysierte, regioselektive Hydrostannylierung von Alkenen

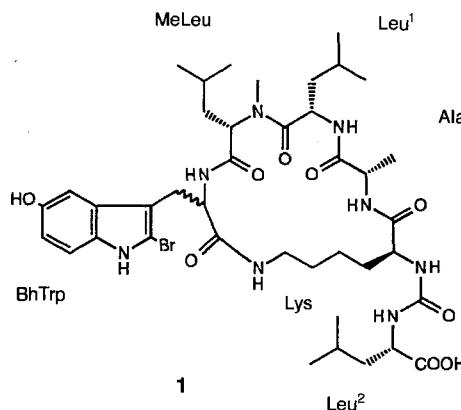
Eine Verringerung des CO-Partialdrucks genügt, um aus dem Gleichgewicht (a) in Thionylchlorid (Solv.) Einkristalle von $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$ bei Raumtemperatur zu erhalten. Die Einkristall- und Pulver-röntgenographische Charakterisierung dieses Pd^{II} -Chlorids wird hier beschrieben.



D. Belli Dell'Amico*, F. Calderazzo*,
F. Marchetti, S. Ramello 1430–1432

Die Struktur von $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$ in bei Raumtemperatur chemisch gezüchteten Einkristallen

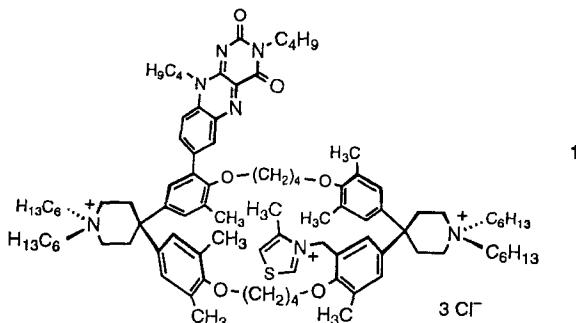
Revidiert werden muß die vorgeschlagene Struktur **1** von Konbamid, einem aus dem Meeresschwamm *Theonella* sp. isolierten Calmodulin-Antagonisten. Beide Cyclopeptide der Struktur **1** mit L- und D-Bromhydroxytryptophan wurden über eine Bromierung des geschützten Cyclopeptids synthetisiert. Sie weisen jedoch gegenüber dem Naturstoff geringe Abweichungen im NMR-Spektrum und HPL-Chromatogramm – bei identischem Massenspektrum – auf.



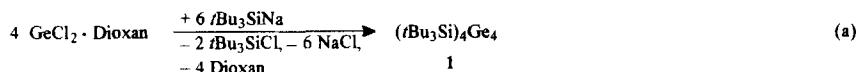
U. Schmidt*,
S. Weinbrenner 1432–1433

Welche Struktur hat der Calmodulin-Antagonist Konbamid aus *Theonella* sp.? – Synthese zweier Isomere durch direkte biomimetische Einführung von Brom in hydroxytryptophanhaltige Cyclopeptide

Das Cyclophan 1 ist das erste funktionsfähige Modell für das Enzym Pyruvat-Oxidase, bei dem sich die prosthetischen Gruppen Flavin und Thiazolium-Ion in unmittelbarer Nähe zu einer wohldefinierten Bindungsstelle befinden. Mit hoher Effizienz und vollständiger Reaktionsselektivität katalysiert **1** die Oxidation von 2-Naphthaldehyd zu Methyl-2-naphthoat in MeOH/Et₃N.

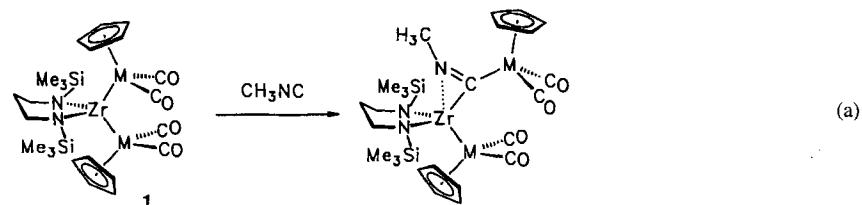


Tiefrot, oxidations- und hydrolyseempfindlich ist das erste Derivat des *tetrahedro*-Te\text{Ge}_4\text{H}_4, die Titelverbindung **1**. Sie wurde gemäß Gleichung (a) hergestellt und in Form von $2(\text{tBu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4 \cdot (\text{tBu}_3\text{Si})_2$ kristallin isoliert und charakterisiert. In diesen Kristallen sind die tBu_3Si -Gruppen von **1** – vermutlich infolge von Wechselwirkungen mit den $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ -Molekülen – nicht radialsymmetrisch um das Ge₄-Tetraeder angeordnet, sondern leicht abgeknickt.

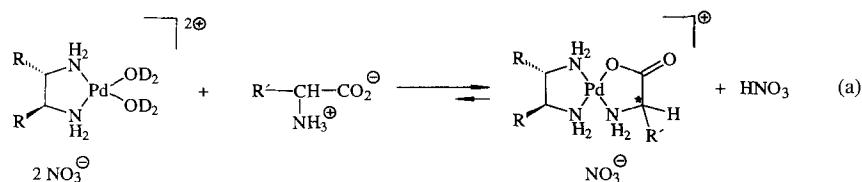


Eine neue Methode zur katalytischen, asymmetrischen Synthese von Makrocyclen ist die Cyclopropanierung von langkettigen Diazoacetaten mit endständiger Doppelbindung. So wurde mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ in Gegenwart eines chiralen Bis(dihydrooxazols) der 15gliedrige Makrocyclus **1** nicht nur mit hervorragender Regioselektivität (15-Ring: 10-Ring = 25:1), sondern auch mit bemerkenswert hoher Enantioselektivität (90% ee) erhalten.

Unter ausschließlicher Monoinsertion reagieren die thermisch stabilen ZrFe₂- und ZrRu₂-Komplexe **1** mit Methylisocyanid [Gl. (a); M = Fe, Ru]. Die zweite der beiden polaren Zr-M-Bindungen in **1** bleibt also erstaunlicherweise ebenso wie die verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie der Zr-Atome erhalten. Darüber hinaus ist in **1** eine schnelle Rotation um die Zr-M-Bindungen möglich, die auch bei 180 K nicht „eingefroren“ werden kann.



Einfacher geht's kaum! $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich das Enantiomerenverhältnis ungeschützter natürlicher sowie nichtnatürlicher Aminosäuren in wässriger Lösung nach Koordinierung an einen C_2 -chiralen Pd-Komplex ($\text{R} = \text{Me, Ph}$; $\text{R}-\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-$) [Gl. (a)] mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmen.

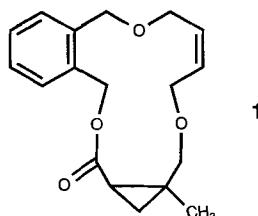


P. Mattei, F. Diederich* 1434-1437

Ein Flavo-Thiazolio-Cyclophan als funktionsfähiges Modell für die Pyruvat-Oxidase

N. Wiberg*, W. Hochmuth,
H. Nöth, A. Appel,
M. Schmidt-Amelunxen 1437–1438

Tetrakis(*tri-tert*-butylsilyl)-*tetrahedro*-tegrerman (*t*Bu₃Si)₄Ge₄ – die erste molekulare Germaniumverbindung mit einem Ge₄-Tetraeder



M. P. Doyle*, C. S. Peterson,
D. L. Parker, Jr. 1439-1440

Enantioselektive Synthese von makrocyclischen Lactonen durch intramolekulare Cyclopropanierung von Diazoacetaten mit chiralen Cu^I- und Rh^{II}-Katalysatoren

S. Friedrich, L. H. Gade*, I. J. Scowen,
M. McPartlin 1440-1443

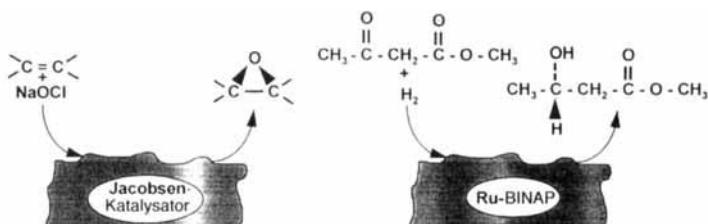
Ein Amidozirconiumkomplex als Baustein zur Synthese von unverbrückten dreikernigen ZrM_2 -Heterodimetallkomplexen ($M = Fe, Ru, Co$)

B. Staubach, J. Buddrus* 1443–1445

NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses ungeschützter Aminosäuren mit C_2 -chiralen Palladium-verbindungen

Die „Heterogenisierung“ von homogenen Katalysatoren ist durch deren Einschluß in Polydimethylsiloxan-Membranen möglich. Beispiele hierfür sind die erstmalige Herstellung eines heterogenen Jacobsen-Katalysators sowie eine neuartige Immobilisierung eines Ru-BINAP-Komplexes. Die so modifizierten Membranen katalysieren die Epoxidierung von Olefinen bzw. die enantioselektive Hydrierung von Ketonen (siehe unten) ebenso gut wie die homogenen Katalysatoren.

I. F. J. Vankelecom *, D. Tas,
R. F. Parton, V. Van de Vyver,
P. A. Jacobs 1445–1447
Chirale, katalytisch aktive Membranen



* Korrespondenzautor

BÜCHER

Modern Acetylene Chemistry · P. J. Stang, F. Diederich

G. Himbert 1449

**Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung.
Band III** · H. R. Christen, F. Vöggle

G. Maas 1450

Umweltfreundlichere Versuche im Anorganisch-Analytischen Praktikum ·
V. Wiskamp

J. Wetterau 1451

Neue Produkte 1349

Stichwortregister 1452

Autorenregister und Konkordanz 1453

Vorschau 1454

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

Angewandte Chemie im WWW

Das jeweils neueste Inhaltsverzeichnis der *Angewandten Chemie* (in der englischen Version) ist auf dem WWW verfügbar, sobald die deutsche Ausgabe erschienen ist, d. h. schon einige Tage, bevor das Heft seine Leser erreicht. Unter <http://www.vchgroup-de> finden Sie alle Inhaltsverzeichnisse von 1995 sowie die bisher 1996 veröffentlichten, ferner auch die der *Chemischen Berichte* und *Liebigs Annalen*.