

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1997  
109/8

Seite 817–930

## TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt in Rot die Strukturformeln von Citrat und einem in Wasser selektiv Citrat bindenden synthetischen Rezeptor. In der Mitte ist die Struktur des zugehörigen Wirt-Gast-Komplexes zu sehen, die mit Molekülmechanikmethoden aus der Struktur des Rezeptor-Tricarballat-Komplexes im Kristall abgeleitet wurde. Der Rezeptor ist durch die Art der sterischen Wechselwirkungen um den Benzolring für die Citraterkennung präorganisiert. Die Citratselektivität wurde durch Konkurrenzexperimente demonstriert. Der Rezeptor ist darüber hinaus in der Lage, Citrat auch in Fruchtsäften zu binden, worauf die wiedergegebenen Früchte hinweisen sollen. Mehr über die Erkennungseigenschaften des Rezeptors und seine Synthese ist in der Arbeit von E. V. Anslyn et al. auf den Seiten 911 ff. zu finden. (Das Bild entstand mit Unterstützung von B. Iverson an der University of Texas at Austin.)



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Brisantes aus der Welt der Kriminalisten:** Wie kommen Analytiker versteckten Sprengstoffen auf die Spur? Warum muß ein Radio nicht unbedingt eines sein – und wie kann man dies feststellen? Und warum gehen der modernen Spurenanalytik trotz aller Finessen manche Sprengvorrichtungen durch die Lappen? Diese Fragen kennzeichnen einige der Herausforderungen, die heute an die moderne instrumentelle Analytik gestellt werden und die nicht zuletzt im Hinblick auf die öffentliche Sicherheit von besonderer Bedeutung sind.

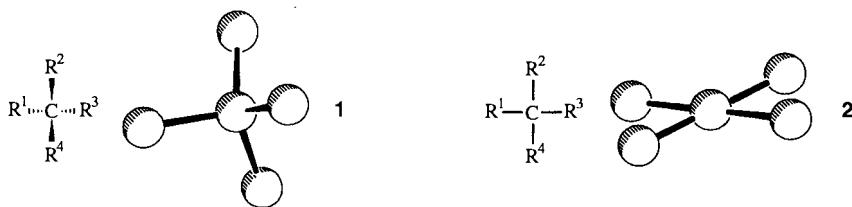
P. Kolla\* ..... 828–839

Anwendung analytischer Verfahren zur Detektion versteckter Sprengstoffe – das Aufspüren von Sprengvorrichtungen

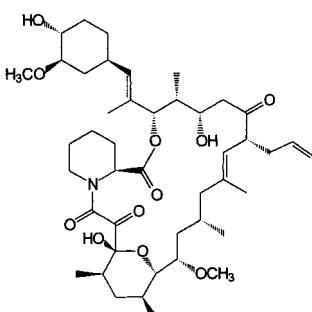
**Kuriose Randerscheinungen** sind Verbindungen mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen (**2**) schon lange nicht mehr, aber dennoch sind sie in keiner Weise alltäglich. Einige der Erfolge im gemeinsamen Bemühen mehrerer Bereiche der Chemie um die Synthese und das Verständnis dieser im Vergleich zur gängigen Tetraederstruktur **1** „nichtnatürlichen“ Struktureinheit werden hier vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Stabilisierung durch Koordination an Metallatome.

D. Röttger, G. Erker\* ..... 840–856

Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff



**Kombinatorische Chemie und rationales Design** werden elegant beim SAR-durch-NMR-Verfahren (Struktur-Aktivitäts-Beziehung durch NMR-Spektroskopie) kombiniert. So können rasch Substanzen identifiziert werden, die nur schwach an Proteine wie das „FK506 binding protein“ (FK506 siehe rechts) binden. Diese Substanzen können optimiert und durch rationales Design verknüpft werden, wobei hochaffine Liganden für Proteine erhalten werden.

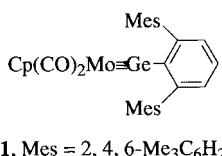


FK506

H. Kessler\* ..... 857–859

Ein neuartiges Verfahren zur Wirkstoffsuche mit einem kombinatorisch-rationalen Ansatz

„**Dreifachbindungen**“ heißt nun die Devise: Nachdem über viele Jahre Ausnahmen der klassischen Doppelbindungsregel nachgejagt wurde – mit so großem Erfolg, daß beispielsweise Verbindungen mit doppelt gebundenem Silicium oder Germanium heutzutage nichts Ungewöhnliches mehr sind –, sind nun Verbindungen mit Dreifachbindungen zwischen Elementen höherer Perioden das Ziel. Nach Komplexen mit W-P- und Mo-P-Dreifachbindung im Jahre 1995 konnte 1996 eine Verbindung mit Mo-Ge-Dreifachbindung synthetisiert werden: der Germanatriylkomplex **1**, der zugleich das erste Beispiel für ein schwereres Homologes eines terminalen Alkylidinliganden enthält.



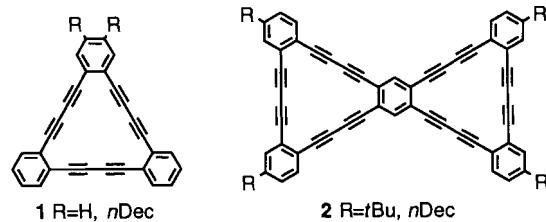
**1**, Mes = 2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

U. Siemeling\* ..... 859–862

Die erste Übergangsmetall-Germanium-Dreifachbindung

## ZUSCHRIFTEN

**Größte bekannte Substruktur eines Netzwerks** ist der Bicyclus **2** mit einem Durchmesser im Kohlenstoffrückgrat von nahezu 22 Å. Die Makrocyclen **1** und **2** sind die ersten Beispiele für Substrukturen von Graphdiin, dem stabilsten Diacetylen-Kohlenstoffallotrop, das aus sp- und sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist. Gemäß den spektroskopischen Ergebnissen behalten die Dehydro[18]-annulenkerne von **1** und **2** ihren diatropen Charakter bei.



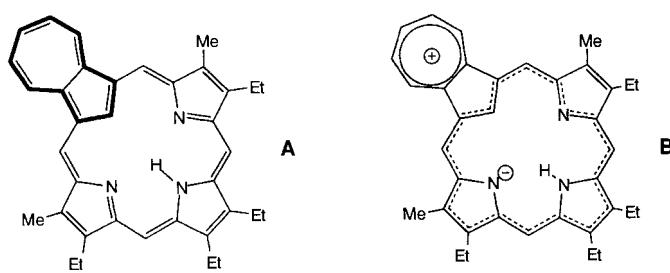
M. M. Haley,\* S. C. Brand,  
J. J. Pak ..... 864–866

Auf Dehydrobenzoannulenen basierende Kohlenstoffnetzwerke: Synthese von Graphdiinsubstrukturen

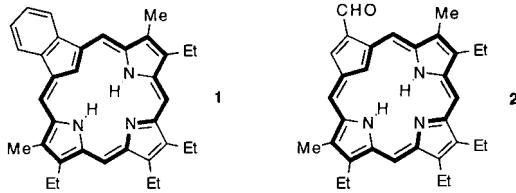
**Durch „elektronische Abnabelung“ des Siebenrings** wird aus dem einen formal kreuzkonjugierten Azulen-haltigen Makrocyclus (Grenzformel **A**) eine porphyrinoid Verbindung (Grenzformel **B**) mit schwachem diamagnetischem Ringstrom. Zweifache Protonierung führt dann sogar zu einem Porphyrinanalogen mit ausgeprägt aromatischem Charakter.

T. D. Lash,\* S. T. Chaney ..... 867–868

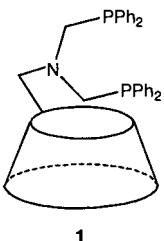
Azuliporphyrin: Grenzfall eines aromatischen, porphyrinoiden Makrocyclus



**In exzellerter Ausbeute** ist das Carbaporphyrin **1** durch Anwendung der „3+1“-Strategie zugänglich. Dabei wird Inden-1,3-dicarbaldehyd in Gegenwart von 5proz. Trifluoressigsäure in Dichlormethan mit einem Tripyran umgesetzt. Das verwandte Formylcarbaporphyrin **2** wurde auf ähnlichem Wege hergestellt. Entgegen früheren Behauptungen liegen in Lösung keine ungewöhnlichen Tautomere oder Konformere vor.



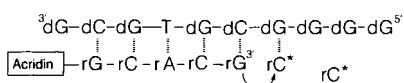
**Hydrierungen und Hydroformylierungen** verlaufen hochselektiv mit Rhodiumkomplexen von  $\beta$ -Cyclodextrin-modifizierten Phosphanen (wie 1) als Katalysatoren. Diese könnten insbesondere für technische Anwendungen von Interesse sein, bei denen Übergangsmetall- und Phasentransferkatalyse an ein und demselben Katalysator kombiniert werden.



M. T. Reetz,\*  
S. R. Waldvogel ..... 870-873

## Mit $\beta$ -Cyclodextrin-modifizierten Dipophosphanen als Liganden zu supramolekularen Rhodiumkatalysatoren

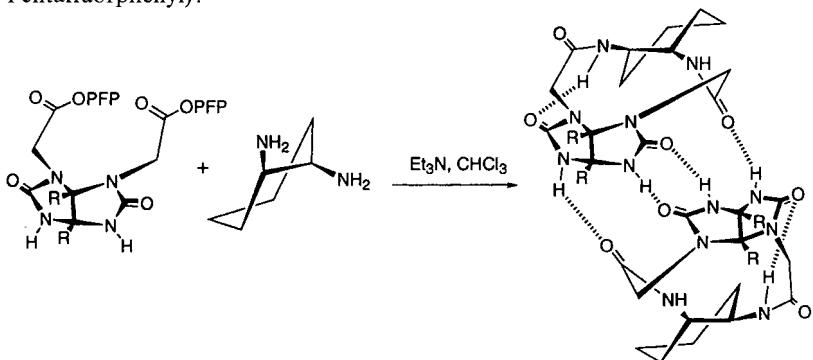
**Acridinmarkierte Primer** erwiesen sich als wertvolles Instrument zum Studium der matrizengesteuerten Oligomerisierung von RNA (unten schematisch dargestellt). Mit ihrer Hilfe wurden Bedingungen für den effizienten Einbau von Cytidin gefunden. Die Aggregation guanosinreicher Matrizen, bislang ein Haupthindernis für die nichtenzymatische Selbstreplikation von RNA, wird hierbei auf ein Minimum reduziert.



M. Kurz, K. Göbel, C. Hartel,  
M. W. Göbel\* ..... 873-876

## Nichtenzymatische Oligomerisierung von Ribonucleotiden an guanosinreichen Matrizen: Unterdrückung der Selbstpaarung von Guanosin

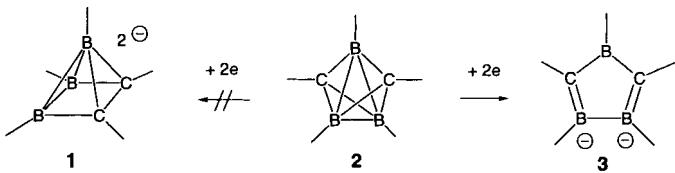
**Selbsthilfe:** Ein Reaktionsprodukt erkennt eine stabile Zwischenstufe und steuert deren Reaktivität so, daß ein elfgliedriger Ring (siehe unten) gebildet wird. Zur Erklärung wird ein Templat-Effekt vorgeschlagen, der auf einem durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten molekularen Erkennungsprozeß beruht (PFP = Pentafluorphenyl).



D. M. Rudkevich,  
J. Rebek, Jr.\* ..... 877-879

## Chemische Selektion und Selbstorganisation bei einer Cyclisierung

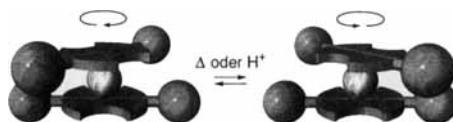
**Keine tetragonalen Pyramiden wie 1, sondern Fünfringe, die antiaromatischen 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene 3, entstehen bei der Zweielektronen-Reduktion von Dicarbatopentaboranen(5) 2.**



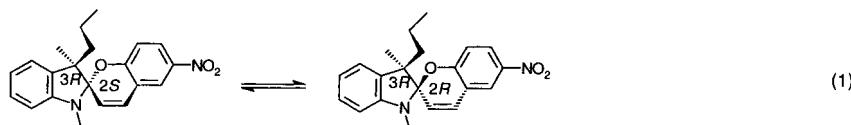
M. Unverzagt, H.-J. Winkler, M. Brock,  
M. Hofmann, P. von R. Schleyer,  
W. Massa, A. Berndt\* ..... 879-882

## Reduktion von Dicarbapentaboranen(5) zu 1,2-Diborata-4-boracyclopentadienen: antiaromatische Verbindungen mit $4\pi$ -Elektronensystem

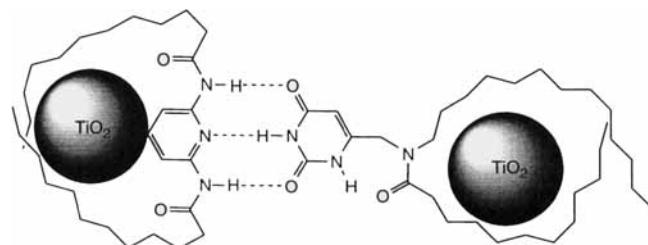
**Der Porphyrin-Porphyrin-Abstand** ist einer der Parameter, die die Rotationsfähigkeit der Liganden in Metallobis(porphyrinen) (siehe unten) beeinflussen. Ein weiterer ist der Raumbedarf der Porphyrinsubstituenten. Dies ergaben die hier vorgestellten Untersuchungen mehrerer chiraler Zirconium- und Cerbis(porphyrine). Die Rotation der Porphyrinliganden in den Zirconiumkomplexen ließ sich durch  $H^+$  auslösen.



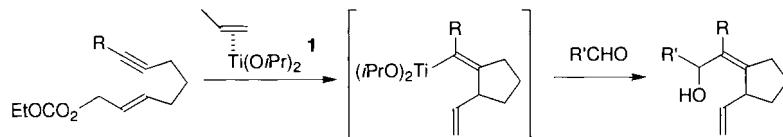
**Photochemisches Schalten zwischen diastereoisomeren Spiropyranen** [Gleichgewicht (1)] führt überraschenderweise nicht zum Verlust der optischen Aktivität, was auf eine asymmetrische Induktion durch das stereogene Zentrum C3 zurückgeführt wird. Durch Belichten des Gleichgewichtsgemisches mit UV-Licht bei Temperaturen unterhalb von  $-40^{\circ}C$  kann eine Änderung der Diastereomerenzusammensetzung bewirkt und Information gespeichert werden. Sie lässt sich dann unter Ausnutzung einer chiroptischen Eigenschaft wieder lesen.



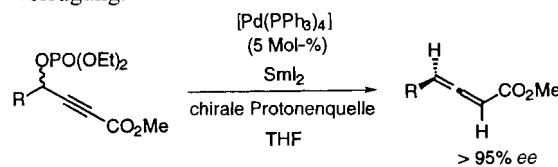
**Nach selektiver Bindung und Selbstorganisation** bilden  $TiO_2$ -Nanokristallite eine Überstruktur mit Halbleitereigenschaften. Die Nanokristallite wurden derart verändert, daß sie sich unter Bildung von Wasserstoffbrücken gegenseitig erkennen und selektiv aneinander binden können (siehe unten).



**Eine ideale Ergänzung** zu Li-, Mg- und Zn-En-Reaktionen ist die Cyclisierung von 2,7- und 2,8-Dienen, -Eninen und -Diinen mit dem  $Ti^{II}$ -Äquivalent **1** (siehe unten; R, R' = Alkyl, Aryl). Das Alkenyltitanzwischenprodukt entsteht dabei vermutlich über einen Titanabicyclus und wird nicht über eine offenkettige Allyl-Titanverbindung gebildet.



**Eine selektive Protonierung eines Enantiomers** in racemischen Allenylmetallverbindungen kann mit  $Pd^0/Sml_2$  und einem chiralen Alkohol erreicht werden (siehe unten). Nach Deracemisierung werden enantiomerereine Allencarbonsäureester erhalten, die eine wichtige Klasse von Naturstoffen bilden. Mit der dynamisch-kinetischen Enantiomerentrennung durch asymmetrische Protonierung, der dynamisch-kinetischen Protonierung, steht eine effektive Methode zur asymmetrischen Synthese von Allenen aus racemischen Allenyl-/Propargylmetallverbindungen zur Verfügung.



K. Tashiro, K. Konishi,  
T. Aida\* ..... 882–884

Enantiomerentrennung bei chiralen Metallobis(porphyrinen): Untersuchungen zur Rotationsfähigkeit elektronisch gekoppelter Porphyrinliganden

L. Eggers, V. Buß\* ..... 885–887

Ein Spiroindolinopyran mit schaltbarer optischer Aktivität

L. Cusack, R. Rizza, A. Gorelov,  
D. Fitzmaurice\* ..... 887–890

Selbstorganisation von Nanokristalliten zu einer Überstruktur mit Halbleitereigenschaften

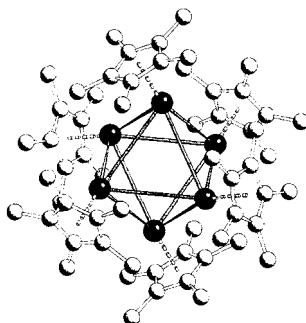
Y. Takayama, Y. Gao,  
F. Sato\* ..... 890–892

Titan(II)-vermittelte intramolekulare Cyclisierungen von 2,7- oder 2,8-doppelt-ungesättigten Carbonaten und Acetaten – eine effiziente Synthese von Cycloalkanen

K. Mikami,\* A. Yoshida ..... 892–894

Dynamisch-kinetische Protonierung von racemischen Allenylmetallverbindungen zur asymmetrischen Synthese von Allencarbonsäureestern

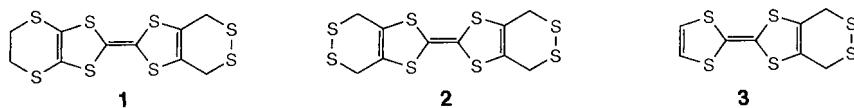
Als Hexamer mit nur schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen liegt kristallines (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(I) vor. Eine Schale von  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden umhüllt eine nahezu oktaedrische Ga<sub>6</sub>-Einheit (Bild rechts) mit ungewöhnlich langen Ga · · · Ga-Abständen (407.3/417.2 pm).



D. Loos, E. Baum, A. Ecker,  
H. Schnöckel,\* A. J. Downs ..... 894–896

Hexamere Aggregate in kristallinem (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(I) bei 200 K

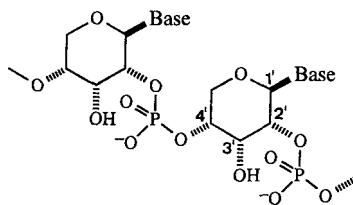
**Lohnende Ziele für die Synthese leitfähiger Materialien** sind die Verbindungen **1–3**, die das Tetrathiafulvalengerüst enthalten. **1** und ein Bis(methylsulfanyl)-Analogon konnten jetzt synthetisiert werden; ihr Oxidationsverhalten ähnelt dem der Titelverbindung, deren Radikalkationensalze organische Supraleiter sind. Das TTF-Gerüst von **1** ist nahezu planar, und die äußeren Schwefelatome sind am Aufbau des Netzwerks im Kristall beteiligt.



P. Hudhomme,\* P. Blanchard,\* M. Sallé,  
S. Le Moustardier, A. Riou, M. Jubault,  
A. Gorgues, G. Duguay ..... 896–899

Untersuchungen des ersten S-Positionisomers von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen

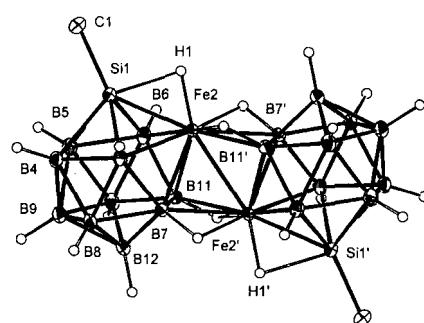
**Wenigstens drei Nucleotide in der Schleife** sind nötig, damit p-RNA-Oligomere (siehe rechts) statt der Duplex- eine Haarnadel-Struktur einnehmen. Haarnadel-Strukturen bilden sich ebenso leicht wie bei der RNA, obwohl dies infolge der (vermutlich) höheren Rigidität von p-RNA-Strängen eigentlich nicht zu erwarten wäre. Weil die Basenstapelung in p-RNA-Duplexe Inter- und nicht Intrastrangstapelung ist, werden Paarungskomplexe durch überhängende Basen am 2'-Strang-Ende (und nicht am 4'-Ende) stabilisiert.



R. Micura, M. Bolli, N. Windhab,  
A. Eschenmoser\* ..... 899–902

Auch Pyranosyl-RNA bildet Haarnadel-Strukturen

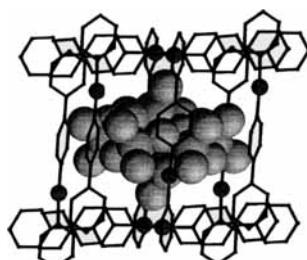
**Eine für Metallaborane beispiellose Struktur** hat das Anion  $[\{\text{HFe}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})\}_2]^{2-}$ , das als Tetrabutylammoniumsalz in 63% Ausbeute bei der Reaktion von deprotoniertem Sila-nido-undecaborat mit FeBr<sub>2</sub> erhalten wird.



L. Wesemann,\* Y. Ramjoie, B. Ganter,  
B. Wrackmeyer ..... 902–904

Der erste Übergangsmetallkomplex eines Silaborans

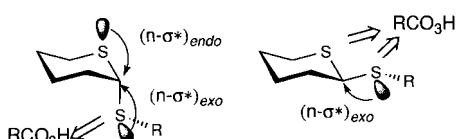
**Polyoxomolybdat-Einheiten in Koordinationspolymer-Gerüsten**, so lassen sich zwei der in dieser Zeitschrift vorgestellten Festkörper kurz charakterisieren. Rechts ist beispielhaft die Struktur von  $[\{\text{Cu}(4,4'-\text{bpy})\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}]$  gezeigt. 4,4'-bpy = 4,4'-Bipyridin.



D. Hagrman, C. Zubietta, D. J. Rose,  
J. Zubietta,\* R. Haushalter\* ..... 904–907

Komposite aus eindimensionalen Koordinationspolymeren als Matrices und Molybdänoxid-Untereinheiten: Polyoxomolybdatcluster in  $[\{\text{Cu}(4,4'-\text{bpy})\}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  und  $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'-\text{bpy})_2\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  und eindimensionale Oxidketten in  $[\{\text{Cu}(4,4'-\text{bpy})\}_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

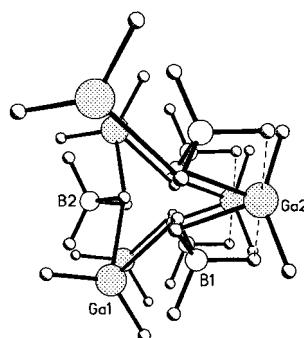
**Der erste experimentelle Hinweis** auf eine Beziehung zwischen der Struktur und der relativen Nucleophilie der Schwefelatome in Dithioacetalen wurde durch Hammett-Analyse der elektrophilen Oxidation von Aryl-5-thioglucopyranosiden und der Oxidation von 1,5-Dithioglucopyranosiden erhalten. Die verringerte Nucleophilie der Ringheteroatome im  $\alpha$ -Anomer kann mit der  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie des anomeren Effektes (siehe schematische Darstellung oben), nicht aber mit anderen gängigen Theorien erklärt werden.



H. Yuasa, Y. Kamata,  
H. Hashimoto\* ..... 907–909

Relative Nucleophilie der beiden Schwefelatome in 1,5-Dithioglucopyranosiden

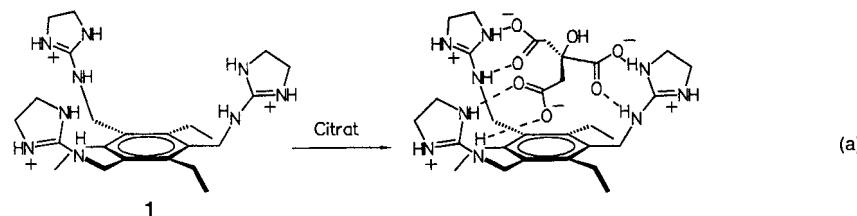
**Verzerrt tetraedrische  $\text{GaH}_4$ -Einheiten** und tetraedrische  $\text{BH}_4^-$ -Einheiten sind die Bausteine der helicalen, polymeren Ketten, die Gallaboran im Kristall bei 110 K bildet (siehe schematische Darstellung rechts). Es treten zwei Typen von  $\text{BH}_4^-$ -Gruppen auf, von denen eine an einer  $\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{B}$ -Koordination beteiligt ist und die andere zwei benachbarte  $\text{GaH}_2$ -Einheiten über nur ein Wasserstoffatom verbrückt. Die Struktur lädt zum Vergleich mit den Strukturen anderer Hauptgruppenhydride ein.



A. J. Downs,\* S. Parsons, C. R. Pulham,  
P. F. Souter ..... 910–911

Helicale, polymere Ketten im kristallinen Gallaboran  $[\text{GaBH}_6]_n$  bei 110 K

**Angewandte molekulare Erkennung:** feste und selektive Bindung von Citrat in stark kompetitiven Medien wie Wasser und Orangensaft. In nur fünf Stufen wurde der Rezeptor **1** erhalten, der in Ladung und Form komplementär zu Citrat ist und dieses fest und selektiv bindet [Gl. (a)]. Dem Design zugrunde lagen die Aspekte elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Effekte zur Präorganisation des Rezeptors.



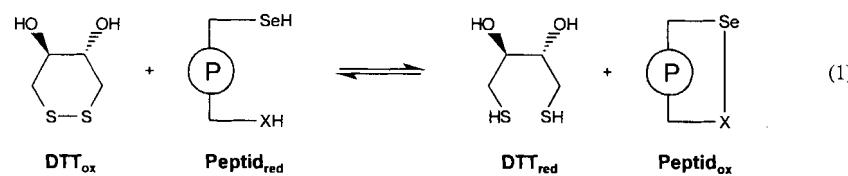
A. Metzger, V. M. Lynch,  
E. V. Anslyn\* ..... 911–914

Ein synthetischer Citrat-selektiver Rezeptor

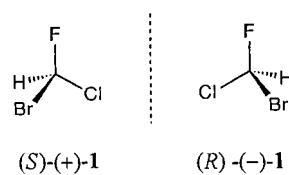
**Ein erheblich niedrigeres Redoxpotential** weisen cyclische Selenocystin(Sec,Sec)-Peptide gegenüber analogen Sec,Cys- und vor allem Cys,Cys-Peptiden auf. Dieser Befund, der mit entsprechend modifizierten Glutaredoxin-Octapeptiden erhalten wurde ( $-381$ ,  $-326$  bzw.  $-180$  mV; pH 7.0) [Gl. (1); X = S, Se; DTT = Dithiothreitol], weist auf einen neuen Ansatz zum Design produktiver Intermediate auf dem oxidativen Faltungspfad von synthetischen Peptiden und rekombinanten Proteinen hin. Darüber hinaus ist an eine Verwendung der Selenoderivate zur Herstellung von Schwermetallanaloga für die Kristallstrukturanalyse zu denken.

D. Besse, F. Siedler, T. Diercks,  
H. Kessler, L. Moroder\* ..... 915–917

Das Redoxpotential von Selenocystin in konformativ nicht eingeschränkten cyclischen Peptiden



**Nach über einhundert Jahren gelungen** ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration des rechts- und des linksdrehenden Enantiomers von Bromchlorfluormethan **1**, einem der einfachsten chiralen Moleküle. Der Vergleich der gemessenen „Raman optical activity“ im Bereich der Normalschwingungen einer enantiomerenangereicherten Probe von **1** mit den berechneten Spektren beider Enantiomere liefert die Zuordnungen (*S*)- $(+)$  und (*R*)- $(-)$ .



J. Costante, L. Hecht, P. L. Polavarapu,\*  
A. Collet,\* L. D. Barron\* ..... 917–919

Die absolute Konfiguration von Bromchlorfluormethan aus experimentellen und mit ab-initio-Methoden berechneten Daten des optisch-aktiven Raman-Effekts

**Das organische Templat in Molekularsieben** läßt sich Raman-spektroskopisch gut untersuchen, ohne daß Gerüstschwünge dabei stören. Die FT-Raman-Spektren sprechen dafür, daß Morphin und Cyclohexylamin in Molekularsieben auf AlPO<sub>4</sub>-Basis mit Chabazitstruktur protoniert vorliegen. Darüber hinaus belegen Aufspaltungen bestimmter Banden spezifische Wechselwirkungen zwischen dem organischen Templat und dem Molekularsiegerüst.

S. Ashtekar, P. J. Barrie,\* M. Hargreaves,  
L. F. Gladden\* ..... 919–921

Eine FT-Raman-Untersuchung der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen in Molekularsieben auf AlPO<sub>4</sub>-Basis

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

**Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design** · N. C. Cohen  
**Fundamental Principles of Molecular Modeling** · W. Gans, A. Amann,  
 J. C. A. Boeyens  
**Modelling Molecular Structures** · A. Hinchliffe

D. Schomburg ..... 923

**Crystallographic Methods and Protocols** · C. Jones, B. Mulloy, M. R. Sanderson

W. Saenger ..... 925

**To See the Obvious** · A. J. Birch

G. B. Kauffman, L. M. Kauffman ..... 925

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

## SERVICE

- Neue Produkte A53, 54, 56, 59
- Stellenanzeigen 825, A55
- Stichwortregister 928
- Autorenregister und Konkordanz 929
- Vorschau 930

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de/home/angewandte>

WILEY-VCH ist eine Tochter der internationalen Verlagsgruppe John Wiley and Sons. In der Redaktion der *Angewandten Chemie* ist ehestmöglich eine

## Redakteurs-Traineestelle

zu besetzen. Die Ausbildung zum Redakteur dauert ein Jahr, eine anschließende Übernahme in ein festes Anstellungsverhältnis ist möglich. Sie erhalten eine betriebsspezifische zielorientierte Ausbildung, in der Sie insbesondere die Redaktion durch „training on the job“, daneben aber auch Herstellung, Zeitschriftenmarketing und andere Verlagsbereiche kennenlernen.

Sie sollten eine breit angelegte Chemieausbildung mit der Promotion abgeschlossen haben. Wir erwarten von Ihnen ferner Gewandtheit im Umgang mit der deutschen Sprache, sehr gute Englischkenntnisse, intensive Erfahrung mit gängigen PC-Programmen sowie ein überdurchschnittliches Engagement; ein längerer Aufenthalt im englischsprachigen Ausland während oder nach dem Studium ist erwünscht.

Wenn wir Ihr Interesse geweckt haben, senden Sie Ihre vollständigen Bewerbungsunterlagen an:

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
 Personalabteilung  
 Postfach 10 11 61  
 69469 Weinheim



**WILEY-VCH**