

*Albumin*: ein Trägerprotein, dessen Struktur weder als Helicoid noch als Catenoid beschrieben werden kann. Eine präzise Strukturbeschreibung lag uns nur von Präalbumin vor. Nimmt man jedoch an, daß die gekrümmte Natur des Präalbumins bei seiner Umwandlung in Albumin größtenteils erhalten bleibt, lassen sich auch für die Eigenschaften von Albumin interessante Schlußfolgerungen ziehen. Die Struktur kann als willkürlicher Ausschnitt einer Minimalfläche beschrieben werden, wobei die Krümmung der  $\beta$ -Faltblattbereiche geringer ist als bei den bisher beschriebenen Proteinen. Da Albumin als Trägerprotein für Fettsäuren dienen soll, scheint diese relativ schwache Krümmung plausibel. Nach Gleichung (1) hängt die Wirkung einer gekrümmten Oberfläche auf ein eintretendes Molekül vom Ausmaß der Krümmung ab. Die Krümmung eines Trägerproteins sollte zwar stark genug sein, um das zu transportierende Molekül festzuhalten, jedoch nicht so stark, daß der Transport beeinträchtigt oder die Abspaltung vom Protein zu energieaufwendig ist. Interessanterweise werden langkettige Fettsäuren besser festgehalten als kurzkettige und ungesättigte wiederum besser als gesättigte. Nimmt man an, daß van-der-Waals-Kräfte das Einfangen und Festhalten der Moleküle bewirken, so sollte man eben dieses Verhalten erwarten.

In diesem Zusammenhang ist der Gedanke verlockend, daß die extreme Giftigkeit von Substanzen wie 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin (TCD) auf einer Wechselwirkung mit stark gekrümmten Proteinen beruhen könnte. Ist nämlich das mit dem Protein wechselwirkende Molekül elektronenreich und stabil – beides Eigenschaften von TCD – so könnte genug Wärme entstehen, um das Protein ernstlich zu schädigen. Beim Zusammenbruch der Proteinstruktur würde TCD frei, könnte erneut von einem intakten Protein eingefangen werden und würde so als „ewiges Geschoß“ sein Zerstörungswerk fortsetzen. Andere chlorierte Dioxine sind, wohl aufgrund der anderen Anordnung der Chloratome, weniger giftig als TCD, das wahrscheinlich wegen seiner schlanken, symmetrischen Gestalt gut an jedes beliebige Proteinmolekül paßt.

Noch stärker verlockend ist die Aussicht, diese Erkenntnisse als beispiellose Basis für die Entwicklung antiviraler Substanzen zu nutzen. Die Proteinhülle von Polioviren besteht aus vier diskreten Proteinen, von denen drei eine Röhrenstruktur haben. Unserer Meinung nach benutzt das Virus diese Röhren zum Angriff auf die Gastzelle. Nach Anlagerung an die Zellmembran werden deren Bestandteile in die Röhre gezogen. Dabei entsteht ein Loch, durch das das Virus – mit fatalen Auswirkungen für die Zelle – schließlich sein genetisches Material in die Zelle injiziert.

Bestätigt sich dieses Modell der Virusaktivität, könnte es Ansatzpunkte für den Kampf gegen Viren liefern. Um die Aktivität der Hüllproteine zu unterbinden, könnten Moleküle aufgebaut werden, die entweder die Röhreneingänge irreversibel blockieren oder wie TCD die Proteine vollständig zerstören.

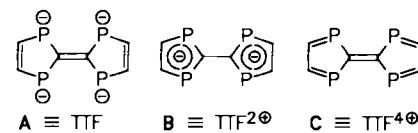
Wir nehmen an, daß die Erkenntnis der starken Krümmung von Proteinstrukturen ein völlig neues Licht auf das Verhalten von Proteinen wirft. Die Fokussierung von nichtbindenden Wechselwirkungen durch Krümmung könnte auch den Energiebedarf bei anderen biochemischen Vorgängen decken helfen, z.B. beim Transport durch Membranen, bei Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen, beim Zusammenfügen von mRNA-Vorläufern, bei der Aktivität der tRNA in der Proteinsynthese und bei der Sauerstoffsaufnahme des Hämoglobins.

- [1] A. H. Louie, R. L. Somorjai, *J. Theor. Biol.* 98 (1982) 189; *J. Mol. Biol.* 168 (1983) 143; *Bull. Math. Biol.* 46 (1984) 745.
  - [2] J. A. McCammon, P. G. Wolynes, M. Karplus, *Biochemistry* 18 (1979) 927.
  - [3] S. Andersson, S. T. Hyde, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1.
  - [4] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 221; 170 (1985) 225; 174 (1986) 225.
  - [5] S. T. Hyde, S. Andersson, B. Ericsson, K. Larsson, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 213.
  - [6] A.-C. Eliasson, K. Larsson, S. Andersson, S. T. Hyde, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Starch/Stärke* 39 (1987) 147.
  - [7] S. T. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 237.
  - [8] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 138; *Angew. Chem.* 98 (1986) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 110.
  - [9] R. Thomasson, S. Lidin, S. Andersson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1017.
  - [10] Z. Blum, S. Lidin, R. Thomasson, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
  - [11] J. S. Richardson, *Adv. Protein Chem.* 34 (1981) 167.

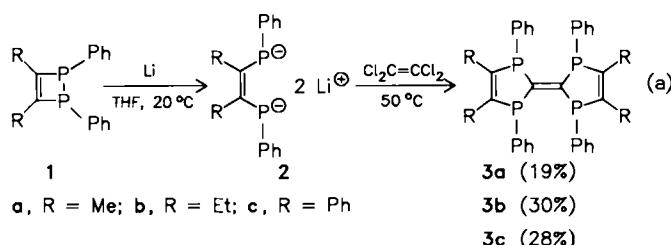
## Tetraphosphafulvalene

Von *Nicole Maigrot, Louis Ricard, Claude Charrier und François Mathey\**

Zur Zeit wird intensiv nach neuen synthetischen Metallen und Supraleitern gesucht<sup>[1]</sup>. Das polymere Rückgrat vieler dieser Stoffe basiert auf der Tetrathiafulvalen (TTF)<sup>[2]</sup>- oder der Tetraselenaufvalenstruktur<sup>[3]</sup>. Kürzlich konnten diese Grundbausteine durch die Tetratelluraufvaleneinheit ergänzt werden<sup>[4]</sup>. Eine nochmalige Erweiterung ist vorstellbar, indem Schwefel durch Phosphor ersetzt wird. Die resultierende Tetraphosphaufvaleneinheit öffnet einen Weg zu drei Systemen, die isoelektronisch zu TTF oder seinen Kationen sind (A - C), sich jedoch in ihrem Redox- und Koordinationsverhalten von ihren TTF-Analoga unterscheiden dürften.

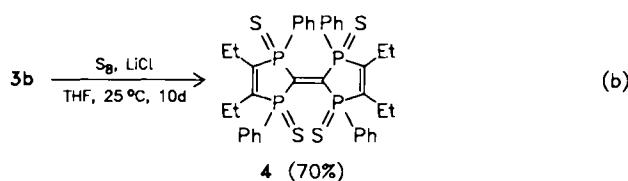


Als Ausgangsverbindung für die Synthese des bislang unbekannten Tetraphosphafulvalengerüsts wählten wir das mit einer Vielzahl von Substituenten erhältliche 1,2-Dihydrodiphosphetsystem **1<sup>[5]</sup>**. Durch Spaltung der PP-Bindung mit Lithium in THF gelangt man zu Dianionen **2<sup>[6]</sup>**, die mit Tetrachlorethen in mäßiger, doch akzeptabler Ausbeute die gewünschten Tetraphosphafulvalene **3** (≈ Typ A) ergeben [Gl. (a)].



[\*] Prof. F. Mathey, Dr. N. Maigrot, Dr. L. Ricard, Dr. C. Charrier  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
DCPH Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (France)

Tabelle 1 enthält die spektroskopischen Daten der Verbindungen **3a-c**. Um die neuen Verbindungen vollständiger zu charakterisieren, setzen wir **3b** gemäß Gleichung (b) zum Tetrasulfid **4** um, an dem eine Röntgenstruktur-



analyse durchgeführt wurde (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Die CC-Doppelbindungen sind vollständig lokalisiert. Die beiden fünfgliedrigen Ringe sind nahezu planar, doch leicht gegeneinander gedreht (Diederwinkel 4.22(7) $^\circ$ ). Die Torsion der

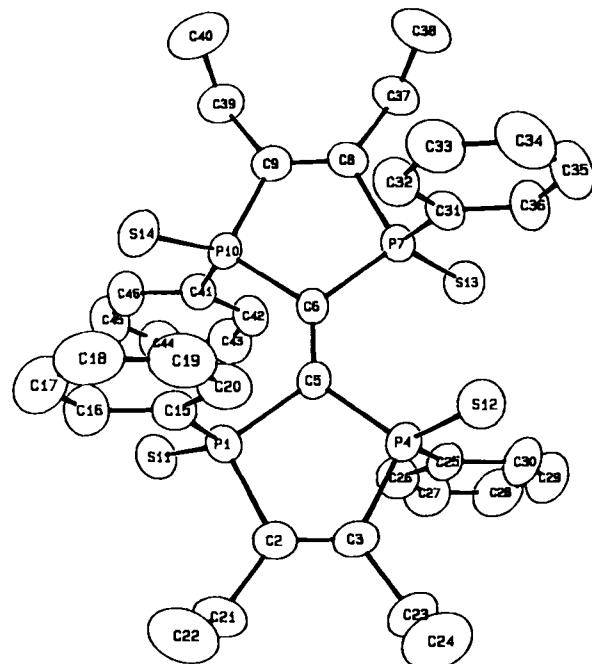


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [7]. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: S11-P1 1.934(1), S12-P4 1.932(1), S13-P7 1.937(1), S14-P10 1.936(1), P1-C2 1.815(3), P1-C5 1.862(3), P1-C15 1.812(3), P4-C3 1.796(3), P4-C5 1.846(3), P4-C25 1.813(4), P7-C6 1.853(3), P7-C8 1.800(3), P7-C31 1.811(3), P10-C6 1.856(3), P10-C9 1.809(3), P10-C41 1.815(3), C2-C3 1.325(4), C2-C21 1.520(4), C3-C23 1.529(5), C5-C6 1.342(4), C8-C9 1.340(4), C8-C37 1.502(4), C9-C39 1.511(4), (C-H) 0.97(13); C2-P1-C5 98.7(1), C3-P4-C5 99.2(1), C6-P7-C8 99.4(1), C6-P10-C9 98.9(1), P1-C2-C3 116.8(2), P4-C3-C2 117.9(2), P1-C5-P4 107.2(1), P1-C5-C6 125.6(2), P4-C5-C6 127.2(2), P7-C6-P10 107.2(1), P7-C6-C5 126.3(2), P10-C6-C5 126.5(2), P7-C8-C9 117.0(2), P10-C9-C8 117.3(2).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3a-c** und **4** (NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

<b>3a</b> :	$^{31}\text{P-NMR}$ : $\delta = 47.4$ ; $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 15.03$ (m, $\text{CH}_3$ ), 142.47 (s, $\text{MeC}=\text{CMe}$ ), 157.7 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z$ 565 ( $M^+$ + 1, 100%)
<b>3b</b> :	$^{31}\text{P-NMR}$ : $\delta = 44.0$ ; $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 14.23$ (s, $\text{CH}_3$ ), 23.17 (m, $\text{CH}_3$ ), 149.45 (s, $\text{EtC}=\text{CEt}$ ), 157.7 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z$ 620 ( $M^+$ , 100%)
<b>3c</b> :	$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 63.2$ ; $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 148.30$ (s, $\text{PhC}=\text{CPh}$ ), 156.76 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z$ 812 ( $M^+$ , 100%)
<b>4</b> :	$^{31}\text{P-NMR}$ : $\delta = 48.9$ ; MS (EI, 70 eV): $m/z$ 748 ( $M^+$ , 20%), 716 ( $M^+$ - S, 15%), 684 ( $M^+$ - 2S, 21%), 639 ( $M^+$ - $\text{PhS}$ , 60%), 607 ( $M^+$ - $\text{PhS}_2$ , 55%), 576 ( $M^+$ + H - $\text{PhS}_3$ , 51%), 431 (100%)

zentralen C=C-Bindung ist zweifellos auf die sterische Belastung zurückzuführen. Die Schwefelatome sind *all-trans* angeordnet.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren unter Argon durchgeführt.

**3a-c**: Eine Mischung von 8 mmol **1** und 17 mmol Lithium in THF wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Lithium vollständig auflöst. Die Lösung wird auf 50°C erhitzt und tropfenweise mit 0.41 mL (4 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  versetzt. Die Reaktion setzt unverzüglich ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand, der an Silicagel mit einem entgasten Hexan/Toluol-Gemisch (80/20) chromatographiert wird.

**4**: Eine Mischung aus 0.5 g (0.8 mmol) **3b**, 0.15 g  $\text{S}_8$  und 0.1 g LiCl wird in 15 mL THF 10 d bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Silicagel mit Toluol chromatographiert. Ausbeute: 0.4 g (70%). Kristalle können aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

Eingegangen am 6. April 1988 [Z 2694]

- [1] Neuere Übersichten zu diesem Gebiet: D. O. Cowan, F. M. Wiegul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 261; R. L. Greene, G. B. Street, *Science (Washington D.C.)* 226 (1984) 651; M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* 309 (1984) 119. Erst kürzlich wurde mit  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>[Cu(NCS)] [ET = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen] eine supraleitende Substanz mit einer Sprungtemperatur von 10.4 K bei Atmosphärendruck entdeckt; siehe hierzu: H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 55; K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, M. A. Beno, J. M. Williams, C. S. Cariss, G. W. Crabtree, M.-H. Whangbo, M. Evain, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 965.
- [2] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *Chem. Commun.* 1970, 1453; F. Wudl, D. Wobshall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 670; D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2633; D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2258; R. Zahradník, P. Carsky, S. Hüning, G. Kiesslich, D. Scheutzow, *Int. J. Sulfur Chem.* 6 (1971) 109; S. Hüning, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310.
- [3] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7376; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 671; *J. Org. Chem.* 40 (1975) 387.
- [4] R. D. McCullough, G. B. Kok, K. A. Lerstrup, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4115.
- [5] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [6] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3; C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [7] 4: Geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten. Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 9.635(2)$ ,  $b = 11.391(2)$ ,  $c = 20.917(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 79.58(1)$ ,  $\beta = 87.61(1)$ ,  $\gamma = 65.48$ ,  $V = 2052.78(85)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{er}} = 1.372$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.4$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 884$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MeBtemp. } 18 \pm 1^\circ\text{C}$ .  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073$   $\text{\AA}$ ). 5641 unabhängige Reflexe, Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Verwendung des Enraf-Nonius-SDP-Programmpakets. Die Kristalle enthalten ein schlecht definiertes Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. H-Atome verfeinert mit festen, 1.3 mal so großen isotropen Temperaturfaktoren wie die der C-Atome, an die sie gebunden sind.  $R(R_s) = 0.050$  (0.075), GOF = 1.52. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Diisocyan\*\*

Von **Thomas van der Does** und **Friedrich Bickelhaupt\***

Das Cyanradikal  $\text{CN}^\bullet$  kann sich mit anderen Radikalen  $\text{R}^\bullet$  sowohl über C als auch über N vereinigen; dabei ent-

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. T. van der Does  
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

[\*\*] Wir danken Herrn R. F. Schmitz, Amsterdam, für die schwierige Aufnahme des Massenspektrums.