

Der zweite Schritt besteht in einer Bildrekonstruktion, bei der die elektronenmikroskopische Abbildung selbst nun als Objekt dient. Die Filterung von Fourier-Frequenzen im reziproken Raum (sekundäres Beugungsbild) wird dabei üblicherweise mit einem leistungsstarken Personal-Computer durchgeführt. Die Frequenzfilterung umfaßt sehr komplizierte Schritte, bei denen die physikalischen Grundlagen genauestens berücksichtigt werden müssen, um keine Artefakte zu produzieren. Der sicherste Weg ist der direkte Vergleich des Originalbildes (welches von sehr hoher Qualität sein muß) mit dem computerverarbeiteten Bild, um sicherzustellen, daß keine Defekte eingeführt wurden (genaue Beschreibung der Methode siehe [16]).

Eingegangen am 22. September,
ergänzte Fassung am 2. Dezember 1988 [Z 2974]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 118891-82-0 / 1b: 69079-52-3.

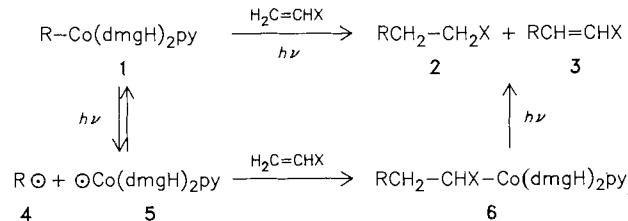
- [1] L. D. Marks, D. J. Smith, *Nature (London)* 303 (1983) 316; J.-O. Malm, J.-O. Bovin, A. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem. 100* (1988) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 555.
- [2] H. Durst, I. G. Voigt-Martin, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 785; I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 585; I. G. Voigt-Martin, H. Durst, H. Krug, *Macromolecules*, im Druck.
- [3] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 601.
- [4] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromolecules* 21 (1988) 1620.
- [5] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Macromolecules* 22 (1989) 168.
- [6] H. Finkelman, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816; H. Finkelman, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.* 60/61 (1984) 174.
- [7] W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807.
- [8] Synthese und Charakterisierung von 1: W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367.
- [9] G. Wenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 577.
- [10] O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 97.
- [11] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 30566y.
- [12] J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 535; C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 121.
- [13] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81.
- [14] D. Goldfarb, R. Poupko, Z. Luz, H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4035.
- [15] J. L. Amorós, M. Amorós: *Molecular Crystals: Their Transforms and Diffuse Scattering*, Wiley, New York 1983; J. M. Cowley: *Diffraction Physics*, North Holland, Amsterdam 1986.
- [16] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, H. Krug, *Macromolecules*, im Druck.
- [17] M. Gharbia, M. Cagnon, G. Durand, *J. Phys. Lett.* 46 (1985) 683; vgl. A. M. Levelut, *J. Chem. Phys.* 80 (1983) 149.
- [18] H. Ringsdorf, B. Schlarp, J. Venzmer, *Angew. Chem. 100* (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113; H. Ringsdorf, G. Schmidt, J. Schneider, *Thin Solid Films* 152 (1987) 207.
- [19] T. Iwayanagi, T. Ueno, S. Nonogaki, H. Ito, C. G. Willson: „Materials and Processes for Deep U. V. Lithography“, *Adv. Chem. Ser.*, im Druck.
- [20] L. Y. Chiang, J. P. Stokes, C. R. Safinya, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 279; B. Mourey, J. N. Perbet, M. Hareng, S. Le Berre, *ibid.* 84 (1982) 193.
- [21] P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecki, V. Gionis, *J. Phys. Lett.* 44 (1983) 823.

Zum Auftreten „freier Radikale“ aus Alkylcobalt-Komplexen**

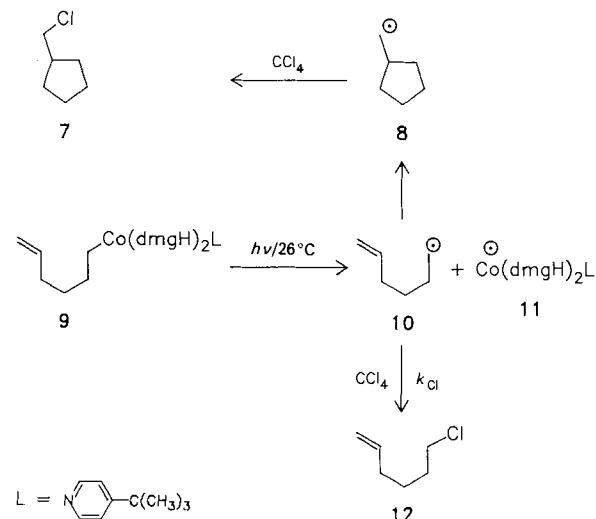
Von Bernd Giese*, Jens Hartung, Jianing He,
Ottmar Hüter und Andreas Koch

Alkylcobaloxime vom Typ 1 gewinnen in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung, weil bei ihrer Bestrahlung Radikale auftreten, die sich für den Aufbau

von Kohlenstoff-Kohlenstoff-[1], aber auch von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen[1c,2] eignen. Präparativ nutzen lassen sich neben Cyclisierungsreaktionen[1a] auch intermolekulare Additionen an Olefine[1b-d], bei denen je nach Reaktionsbedingungen und Substituenten Alkane 2 und/oder Alkene 3 entstehen ($H_2dmg = 2,3$ -Butandion-dioxim).



Aus ESR-Messungen wurde geschlossen, daß die aus Alkylcobaloximen erzeugten Alkyl-Radikale noch in Wechselwirkung mit dem Co^{II} -Komplex 5 stehen[3]. Wir konnten nun zeigen, daß unter den Bedingungen der CC-Verknüpfung freie Radikale reagieren, die sich nicht von den aus anderen Quellen erzeugten Radikalen unterscheiden. Hierzu führten wir Reaktivitäts- und Selektivitätsmessungen an Alkylcobaloximen in organischen Lösungsmitteln durch.



Zur Bestimmung der Reaktivität wurde das Hexenylcobaloxim 9 in Gegenwart unterschiedlicher Mengen von CCl_4 mit einer 300-Watt-Tageslichtlampe bei 26°C bestrahlt. Aus dem Verhältnis der Produkte 12 und 7 und der bekannten Cyclisierungsgeschwindigkeit des Hexenyl-Radikals 10^[4] wurde die Geschwindigkeit der Chlorabstraktion aus CCl_4 zu $6.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert deckt sich erstaunlich genau mit dem Literaturwert für das Hexenyl-Radikal, das aus der entsprechenden Azoverbindung erzeugt wurde^[5].

Auch bei der intermolekularen Addition an Alkene 16 stimmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenstufen, die durch Reduktion des Cyclohexylquecksilbersalzes 13^[6] und durch Photolyse des Cyclohexylcobaloxims 14 gebildet wurden, innerhalb der Fehlergrenze überein (Tabelle 1). Weil aus den Quecksilbersalzen freie, unkomplexierte Radikale entstehen, kann aus diesen Reaktivitätsexperimenten auf das Auftreten freier Radikale bei der Photolyse von Cobaloximen geschlossen werden.

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Ing. J. Hartung, Dipl.-Ing. J. He,
Dipl.-Ing. O. Hüter, Dipl.-Ing. A. Koch
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

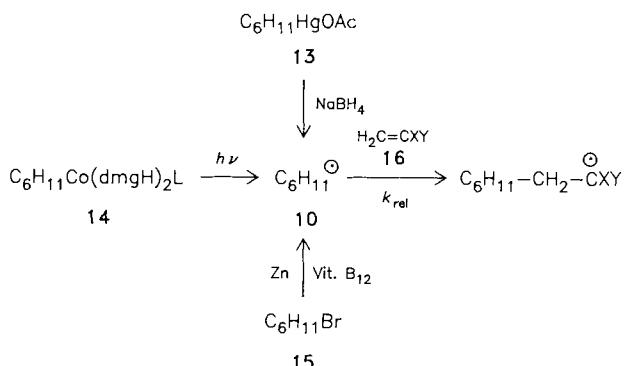
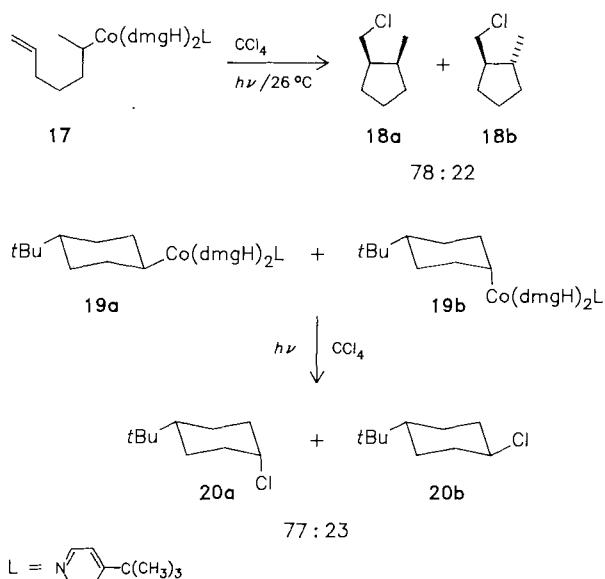


Tabelle 1. Reaktivitätsabstufung k_{rel} (20°C) der Alkene 16 bei der CC-Verknüpfung mit dem Cyclohexyl-Radikal 10, das aus unterschiedlichen Vorfätern erzeugt wurde. L in 14 = Pyridin.

X	Y	Alken 16		
		13 (NaBH ₄) [a]	14 ($h\nu$) [a]	15 (Zn/Vit. B ₁₂) [b]
CH ₃	C ₆ H ₅	0.04	—	0.04
EtO	CN	0.14	0.13	—
CH ₃	CO ₂ Et	0.21	—	0.22
H	CO ₂ Et	0.27	—	0.27
CH ₃	CN	0.58	—	0.61
H	CN	≈ 1.00	≈ 1.00	≈ 1.00
Cl	CO ₂ Et	3.1	2.6	—
Cl	CN	8.8	11	—

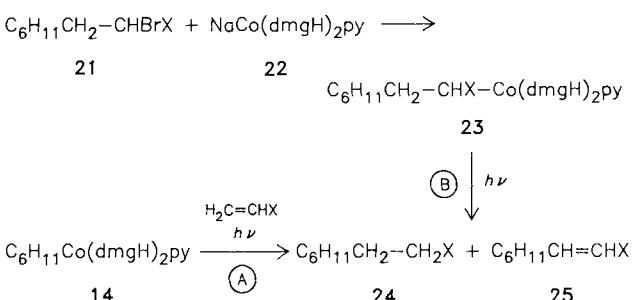
[a] Lösungsmittel: CH₂Cl₂. [b] Lösungsmittel: DMF.

Dieser Schluß wird durch stereochemische Studien gestützt. So cyclisiert das 1-Methylhexenylcobaloxim 17 bevorzugt zum *cis*-disubstituierten Cyclopentan (18a : 18b = 78 : 22, 26 °C), und die *tert*-Butylcyclohexylcobaloxime 19a und 19b liefern unabhängig von ihrer Konfiguration mit CCl₄ bei 25 °C die Chloride 20a und 20b im Verhältnis 77 : 23. Diese Stereoselektivitäten entsprechen denen freier, unkomplexierter Radikale^[7].



Bei der photochemischen Reaktion des Cobaloxims 1 bilden sich die CC-Verknüpfungsprodukte 2 und 3 demnach über die freien Alkyl-Radikale 4. Es bleibt die Frage, ob bei dieser Reaktion das „Adduktcobaloxim“ 6 als Zwischenstufe auftritt. Um dies zu klären, haben wir Cobaloxime 23 aus den entsprechenden Bromiden 21 und dem

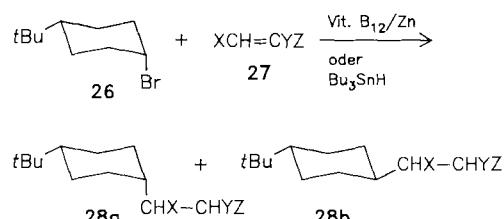
Co^I-Komplex 22 unabhängig hergestellt^[8]. Bei der Photolyse von 23 entstehen Alkane 24 und Alkene 25 in einem Verhältnis, das vom Substituenten X und vom Lösungsmittel abhängt. Wie die Daten zeigen, stimmen die Produktverhältnisse der photolytischen Umsetzung der Ausgangscobaloxime 14 (≈ 1) mit Alkenen (Reaktion ④) und der Bestrahlung des Adduktcobaloxims 23 (≈ 6) (Reaktion ⑤) überein. Der Anteil der Alkane 24 im Produktgemisch nimmt mit steigendem Elektronenzug des Substituenten X und beim Übergang vom aprotischen zum protischen Lösungsmittel zu. Außerdem wird bei Durchführung der Experimente in Gegenwart von CH₃OD ein Deuteriumatom eingebaut. Dies spricht für einen ionischen Bruch der Kohlenstoff-Cobalt-Bindung bei der Alkanbildung. Die Alkene 25 entstehen aus dem Cobaloxim 23 durch Hydriodocobaloxim-Eliminierung^[9].



X	Lösungsmittel	Reaktion ④		Reaktion ⑤	
		24 : 25	E : Z (25)	24 : 25	E : Z (25)
CO ₂ Et	CH ₂ Cl ₂	0 : 100	20 : 1	0 : 100	20 : 1
	CH ₃ CO ₂ H	58 : 42	20 : 1	58 : 42	20 : 1
CN	CH ₂ Cl ₂	29 : 71	1.4 : 1	23 : 77	1.1 : 1
	CH ₃ CO ₂ H	90 : 10	2.4 : 1	88 : 12	2.0 : 1

Bei Vitamin-B₁₂-katalysierten CC-Verknüpfungen von Alkyhalogeniden mit Alkenen reagieren ebenfalls freie, unkomplexierte Alkyl-Radikale. Dies zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkene 16, wenn das Cyclohexyl-Radikal 10 nach der Methode von Scheffold et al.^[10] aus Cyclohexylbromid 15, Vitamin B₁₂ und Zn generiert wird (Tabelle 1). Auch ist die Stereoselektivität der CC-Verknüpfung unabhängig davon, ob man die radikalische Zwischenstufe aus *tert*-Butylcyclohexylbromid 26 mit Vitamin B₁₂ oder mit Tributylstannan erzeugt.

Das hier nachgewiesene Auftreten freier, unkomplexierter Radikale ist wichtig für die Syntheseplanung mit Cobaloximen und hat Bedeutung für die Diskussion von Umla-



X	Alken 27		Vit. B ₁₂ 28a : 28b	Bu ₃ SnH 28a : 28b
	Y	Z		
H	CO ₂ Et	CO ₂ Et	61 : 39	56 : 44
CN	H	CN	44 : 56	40 : 60
Me	H	CN	30 : 70	27 : 73
Me	CO ₂ Et	CO ₂ Et	30 : 70	27 : 73
iPr	CO ₂ Et	CO ₂ Et	11 : 89	12 : 88

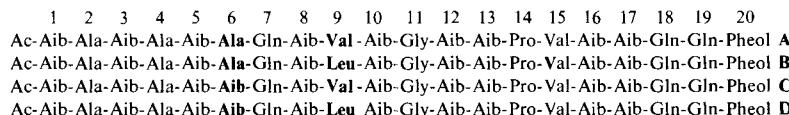
gerungsreaktionen im Organismus, die von Vitamin B₁₂ katalysiert werden^[1].

Eingegangen am 20. Oktober 1988 [Z 3018]

- [1] a) M. Tada, M. Okabe, *Chem. Lett.* 1980, 201; b) B. P. Branchaud, M. S. Meier, Y. Choi, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 167; c) A. Ghosez, T. Göbel, B. Giese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1807; d) Salophen-Co-Komplexe (z. B. 2,2'-o-Phenylenbis(nitrilomethylidin)diphenolato)cobalt(II)) wurden ebenfalls eingesetzt: V. F. Patel, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 871.
[2] a) B. P. Branchaud, M. S. Meier, M. N. Malekzadeh, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 212; b) V. F. Patel, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1451.
[3] a) P. Maillard, C. Gianotti, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1402; b) D. W. R. Rao, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1984, 423.
[4] C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7739.

stanzen und die Selektivität der Trennung durch folgende Eigenschaften der stationären Phase beeinflußt: chemische Struktur und Oberfläche des Basissilicagels, Art, Kettenlänge und Dichte des hydrophoben Liganden.

In dieser Arbeit wird die durch ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ermittelte Beweglichkeit von *n*-Alkylgruppen an Kieselgelen dem ungewöhnlichen Retentionsverhalten von Paracelsin-Peptiden an diesen RP-Trägern gegenübergestellt. Die verwendete natürliche Mischung sequenzanaloger Icosapeptide (Schema 1) ist wegen ihrer antibiotischen und membranaktiven Eigenschaften (Hämolyse von Erythrocyten, spannungsabhängige Ionenleitwerte in Lipid-Bilayer-Membranen) von großem Interesse^[1-3].



Schema 1. Struktur der Paracelsin-Peptide A-D. Ac = Acetyl; Aib = α -Aminoisobuttersäure (2-Methylalanin); Pheol = Phenylalaninol; alle chiralen Komponenten sind L-konfiguriert.

- [5] D. R. Jewell, L. Mathew, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 311.
[6] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
[7] a) A. L. J. Beckwith, I. A. Blair, G. Phillipou, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1613; b) F. D. Greene, C. C. Chu, J. Walia, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 728.
[8] Die Struktur der Cobaloxime 23 (X = CO₂Et und X = CN) wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektroskopie gesichert. Besonders charakteristisch sind die ¹H-NMR-Daten (300 MHz, CDCl₃): 23 (X = CO₂Et): δ = 0.55–1.17 (m, 8 H, Cyclohexyl + CH₂), 1.22 (t, 3 H, J = 7.5 Hz, CH₃, Ethylester), 1.50–1.64 (m, 5 H, Cyclohexyl + CH₂), 2.09–2.13 (m, 1 H, Co—CH), 2.18 (s, 6 H, CH₃, Hdmg), 2.21 (s, 6 H, CH₃, Hdmg), 3.89–3.91 (m, 2 H, CH₂, Ethylester), 7.27–7.30 (m, 2 H, Pyridin), 7.68–7.73 (m, 1 H, Pyridin), 8.49–8.51 (m, 2 H, Pyridin), 17.89 (s, 2 H, OH). – 23 (X = CN): δ = 0.48–2.20 (m, 14 H), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.26 (s, 6 H, CH₃), 7.28–7.34 (m, 2 H, Pyridin), 7.71–7.77 (m, 1 H, Pyridin), 8.45–8.49 (m, 2 H, Pyridin), 18.05 (s, 2 H, OH).
[9] Zum Mechanismus der Eliminierung siehe S. Derenne, A. Gaudemer, M. D. Johnson, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 22.
[10] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3642; R. Scheffold, S. Albrecht, R. Orlinski, H. R. Ruf, P. Stamuli, O. Tinembart, L. Walder, C. Weymuth, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 363; R. Scheffold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 261.
[11] Allerdings kann bei Enzymreaktionen das Radikal sowohl in seiner Lage als auch in seiner Konformation vom Enzym festgelegt werden; siehe J. Retey, J. A. Robinson: *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim 1982; J. Halpern, *Science (Washington, D.C.)* 227 (1985) 869.

Korrelation des dynamischen Verhaltens von *n*-Alkylgruppen der stationären Phase mit den Retentionszeiten von Paracelsin-Peptiden bei der Reversed-Phase-HPLC

Von Bettina Pfleiderer, Klaus Albert, Klaus D. Lork, Klaus K. Unger, Hans Brückner und Ernst Bayer*

In der Reversed-Phase-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) werden die Retention von Sub-

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dipl.-Chem. B. Pfleiderer, Dr. K. Albert
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Dr. K. D. Lork, Prof. Dr. K. K. Unger
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität

J.-J.-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Priv.-Doz. Dr. H. Brückner

Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität Hohenheim
Postfach 7005 62, D-7000 Stuttgart 70

RP-Materialien mit *n*-Alkylketten der Länge 1 < n < 20 wurden durch Umsetzung von LiChrospher, Si 100, 10 μ m, mit den entsprechenden *n*-Alkyldimethylchlorsilanen hergestellt^[4]. Die Ligandendichte betrug $3.5 \pm 0.2 \mu\text{mol m}^{-2}$.

Da sich Änderungen der Beweglichkeit von *n*-Alkylgruppen im Relaxationsverhalten der Kohlenstoffatome widerspiegeln, können sie CP/MAS-NMR-spektroskopisch über die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 ^[5] oder der Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\text{pH}}$ ^[6] charakterisiert werden. Wir haben die $T_{1\text{pH}}$ -Zeiten der Protonen als Maß für die Beweglichkeit der Alkylketten gewählt, da $T_{1\text{pH}}$ Aufschluß über Bewegungen mit Geschwindigkeiten im kHz-Bereich gibt^[6] und relativ kleine Beweglichkeitsänderungen große Unterschiede in den $T_{1\text{pH}}$ -Zeiten zur Folge haben. Hingegen sind die Unterschiede in den T_1 -Zeiten, die sensitiv im MHz-Bereich sind, nur gering^[7]. Die $T_{1\text{pH}}$ -Werte von Festkörpern sind im Bereich der langsamsten Molekülbewegungen normalerweise durch Spindiffusion aufgrund von dipolaren ¹³C-¹H- und ¹H-¹H-Wechselwirkungen gemittelt^[8]. Durch die hohe Eigenbeweglichkeit der Alkylketten, die flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigen, und die zusätzliche schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel (MAS, $\nu_{\text{rot}} = 4000$ –5000 Hz) werden die dipolaren Wechselwirkungen drastisch reduziert, so daß die Mittelung durch Spindiffusion bei diesen Systemen nicht auftritt. Dieses Phänomen wurde bei sehr beweglichen Molekülen schon von Alemany et al. beobachtet^[9, 10].

Festkörper-NMR-Spektroskopie an C₈- und C₁₈-Phasen hat ergeben, daß die Gesamtbeweglichkeit der C₁₈-Kette kleiner ist als die der C₈-Kette^[11]. Für eine eingehendere Untersuchung wurden von den synthetisierten Materialien die mit n = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 und 18 für $T_{1\text{pH}}$ -Messungen mit der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ausgewählt.

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit der Relaxationszeiten $T_{1\text{pH}}$ der terminalen Methylgruppen der stationären Phasen von der Alkylkettenlänge dargestellt. Analoge Verläufe ergeben sich für die (n-1)ten und (n-2)ten Methylengruppen (ab C₅) des jeweiligen *n*-Alkylgruppen. Überraschenderweise tritt ein Maximum des $T_{1\text{pH}}$ -Wertes von ca. 85 ms bei einer Kettenlänge von n = 6–8 auf. Die $T_{1\text{pH}}$ -Werte der Alkylketten-Kohlenstoffatome der C₄- und der C₈-Phase sind einander in Tabelle 1 gegenübergestellt. Bei der C₈-Phase nehmen sie (ebenso wie bei den C₅- und C₆-