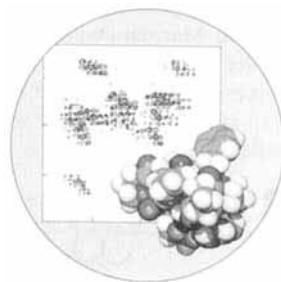


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 7

Das Titelbild zeigt das Kalottenmodell einer Konformation des cyclischen Decapeptids Antamand sowie als Hintergrund ein zweidimensionales E.-COSY-NMR-Spektrum, mit dem Struktur und Dynamik des Moleküls studiert werden können. Durch detaillierte Analyse der Kreuzpeak-Multipletts konnte insbesondere die Puckerbewegung der vier Prolinringe, d. h. die Umwandlung der Envelope-Konformationen ineinander, im Molekül bestimmt werden. Dabei wurde gefunden, daß zwei Prolinringe starr, die übrigen zwei aber beweglich sind. Die Puckerbewegung kann auch mit Moleküldynamikrechnungen simuliert werden. Das Kalottenmodell zeigt eine der dabei durchlaufenen Konformationen. Diese Untersuchung belegt einmal mehr, wie nützlich NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung sind und welch hoher Leistungsstandard mittlerweile erreicht ist. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der NMR-Spektroskopie sowie die Entwicklung dieser überaus wichtigen Untersuchungsmethode schildert R. R. Ernst in seinem Nobel-Vortrag, dessen Text wir auf S. 817 ff. drucken.



Aufsätze

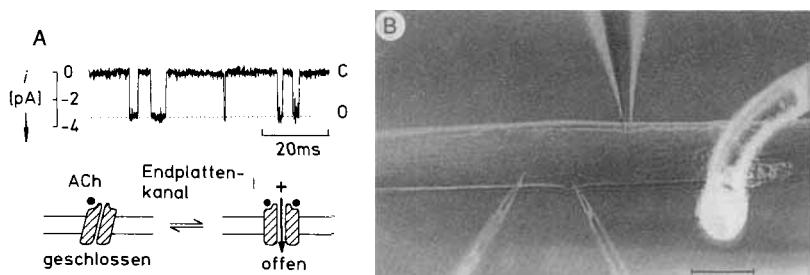
Das vielseitigste Spektroskopierwerkzeug des Chemikers, Biochemikers und Mediziners ist die NMR-Spektroskopie geworden. Dies ist nicht zuletzt das Verdienst von Richard R. Ernst, der dafür im letzten Jahr auch mit dem Nobel-Preis für Chemie ausgezeichnet wurde. In seinem Nobel-Vortrag schildert er die Entwicklung von den ersten Fourier-Transformations-NMR-Spektren zur zwei-, drei- und vierdimensionalen NMR-Spektroskopie und erläutert unter anderem an dem Cyclopeptid Antamand, welche Informationen über Konstitution, Konfiguration und Konformation einer Verbindung mit welchen NMR-Techniken erhalten werden können.

R. R. Ernst*

Angew. Chem. 1992, 104, 817...836

Kernresonanz-Fourier-Transformations-Spektroskopie (Nobel-Vortrag)

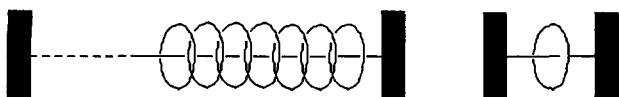
Eine neue Ära der Zellbiologie haben Erwin Neher und Bert Sakmann durch ihre preisgekrönten Arbeiten eröffnet. Den Laureaten gelang es, Ströme im Pikoamperebereich durch einzelne Ionenkanäle zu messen (siehe A; ACh = Acetylcholin). Der Trick für die Unterdrückung des Hintergrundrauschens bestand im Anlegen eines leichten Unterdrucks an die Meßpipette – dabei stieg der Abdichtwiderstand um zwei Größenordnungen. In B ist eine solche Patch-Pipette auf der Endplatte einer denervierten Muskelfaser des Frosches gezeigt. Die Patch-Clamp-Technik wird heute routinemäßig in Verbindung mit anderen Methoden wie DNA-Rekombinationstechniken oder fluorimetrischen Techniken angewendet, um z.B. die synaptische Übertragung im molekularen Detail zu studieren.



Polymere, Tenside, Flüssigkristalle und Kolloide standen und stehen im Mittelpunkt des Interesses von Pierre-Gilles de Gennes, der den Nobel-Preis für Physik 1991 erhielt. Sein Nobel-Vortrag ist eine „sentimentale Reise in das Wunderland der weichen Materie“, wie er komplexe Flüssigkeiten nennt. In seinem Beitrag hat de Gennes mehr Wert auf die Beschreibung von Experimenten als auf die Theorie gelegt. So wird z.B. der Herstellung von „Januskörnern“ aus hohlen Glaspartikeln ein Abschnitt gewidmet; dabei handelt es sich um Mikropartikel mit einer polaren und einer apolaren Seite, die interessante Anwendungseigenschaften haben.

Highlights

Reizvolle Spielereien von „Molekülkünstlern“ oder ernsthafte Anstrengungen zur Herstellung neuer funktioneller Materialien? – das ist die Frage bei der Beurteilung einiger neuerer Arbeiten von Kaifer et al., Wenz et al., Harada et al. und Macartney et al. zum Auffädeln von Cyclodextrinen auf „schlanke“ Moleküle. Sind diese kurz, so können [2]-Rotaxane synthetisiert werden, handelt es sich um Polymere, so sind Polyrotaxane die Produkte. Eins ist auf jeden Fall klar: Cyclodextrine werden auch weiterhin die Phantasie von Chemikern beflügeln.



Hat das Rennen um einen effizienten und sicheren Blutersatzstoff einen Spitzenreiter? Da dem Hämoglobin die entscheidende Aufgabe beim Sauerstofftransport im Körper zukommt, basieren die meisten Forschungsansätze zur Gewinnung eines Blutersatzstoffs auf diesem Protein. Da jedoch selbst körpereigenes Hämoglobin extreme Immunreaktionen auslösen kann, ist seine Verabreichung nicht ungefährlich. Nagai et al. konnten nun dieses Protein gentechnisch so modifizieren, daß einige der bisherigen Probleme – Zerfall von Hämoglobin in Dimere, zu hohe Sauerstoffaffinität – gelöst wurden. Bei Ratten und Hunden verliefen Versuche zur Eignung als Ersatzstoff erfolgreich.

E. Neher*

Angew. Chem. 1992, 104, 837...843

Ionenkanäle für die inter- und intrazelluläre Kommunikation (Nobel-Vortrag)

B. Sakmann*

Angew. Chem. 1992, 104, 844...856

Elementare Ionenströme und synaptische Übertragung (Nobel-Vortrag)

P.-G. de Gennes*

Angew. Chem. 1992, 104, 856...859

Weiche Materie (Nobel-Vortrag)

J. F. Stoddart*

Angew. Chem. 1992, 104, 860...862

Cyclodextrine – wohlfeile Bausteine für den Aufbau molekularer Systeme mit mechanischen Verknüpfungen

T.-H. Jessen, R. Hilgenfeld*

Angew. Chem. 1992, 104, 862...863

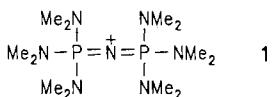
Protein Engineering: Modifiziertes Hämoglobin als Blutersatzstoff

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Correspondenz

Ohne Nitromethan als Lösungsmittel kommt die hier vorgestellte Modifikation der Synthese des erstmals 1991 in dieser Zeitschrift beschriebenen Phosphazinium-Ions **1** aus. Damit ist eine mögliche Gefahrenquelle dieser Reaktion eliminiert.



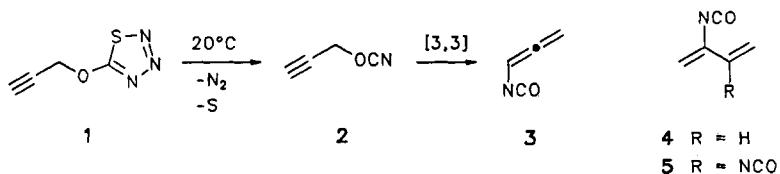
R. Link, R. Schwesinger*

Angew. Chem. 1992, 104, 864...864

Eine sichere Synthese von Diphosphazinium-Salzen

Zuschriften

Bei der Umwandlung des Thiatriazols **1 in das Allenylisocyanat **3**** konnte erstmals eine [3,3]-sigmatrope Cyanat → Isocyanat-Umlagerung (von **2**) NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Über ähnliche Reaktionen lassen sich nicht nur Alkylderivate von **3**, sondern ebenso die Verbindungen **4** und **5** synthetisieren. Auch dabei werden aus Alkoholen einstufig herstellbare Thiatriazole eingesetzt.

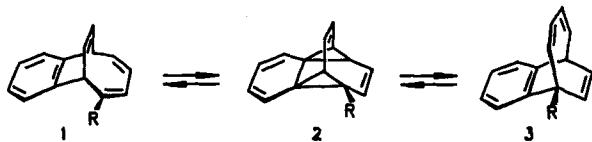


K. Banert*, S. Groth

Angew. Chem. 1992, 104, 865...867

Synthese von Isocyanat-substituierten Allenen und 1,3-Butadienen über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen

Eine Gibbs-Aktivierungsenergie von $41.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 35°C wurde für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt $3 \rightarrow 2$ der Umlagerung $3 \rightarrow 1$ ($\text{R} = \text{Me}$) ermittelt. Dieser Wert ist ca. 20 kcal mol^{-1} höher als derjenige der Umlagerung der Stammverbindung Bicyclo[4.2.2]decatetraen. **1** und **3** stehen bei 230°C miteinander im Gleichgewicht, wobei die durch intramolekulare [4+2]-Cycloaddition unter Beteiligung einer π -Bindung des Benzolrings gebildete Verbindung **2** als Zwischenstufe postuliert wird.

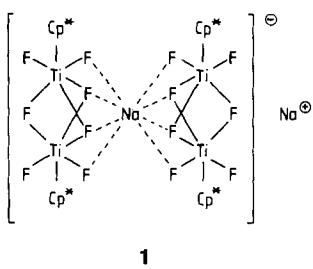


W. Grimme*, T. Grommes, W. R. Roth*, R. Breuckmann

Angew. Chem. 1992, 104, 867...869

Der Benzolring als Dienophil in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition; entartete Umlagerung des 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens

Selektiv läßt sich das Natrium-Gegenion in **1 durch PPh_4^+ ersetzen**, denn die Na-Ionen in **1** sind unterscheidbar: Ein Na-Ion wird von zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2\text{F}]^-$ -Fragmenten so komplexiert, daß sich eine „Fluoridoberfläche“ bildet. Das Anion in **1** gehört somit zu einer neuen Klasse von Wirt-Gast-Komplexen – bei Studien zur molekularen Erkennung wurden bisher nahezu ausschließlich Wirtmoleküle mit Rezeptoroberflächen aus O-, S-, N- und/oder P-Atomen verwendet. $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

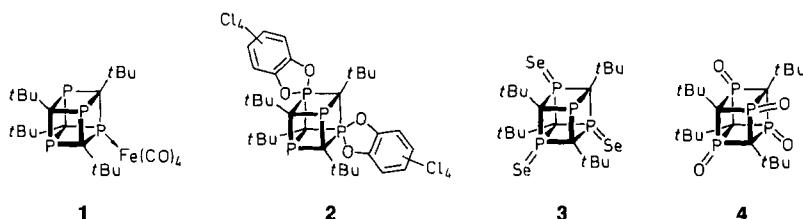


H. W. Roesky*, M. Sotoodeh, M. Noltmeyer

Angew. Chem. 1992, 104, 869...870

Templatgesteuerte Organisation einer Fluoridoberfläche am Beispiel der Reaktion von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiF}_3\}_2$ mit Natriumfluorid – eine Kronenether-analoge Verbindung

Unter Erhaltung des C_4P_4 -Gerüsts läßt sich Tetra-*tert*-butyltetraphosphacuban sukzessiv an den Phosphorzentren funktionalisieren, wie Reaktionen z.B. mit Nonacarbonyldieisen (\rightarrow **1**), Tetrachlor-*o*-benzochinon (\rightarrow **2**), Selen (\rightarrow **3**) und Bis(trimethylsilyl)peroxid (\rightarrow **4**) zeigen.

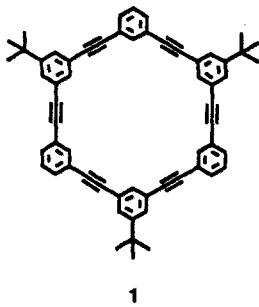


M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträßer, M. Regitz*

Angew. Chem. 1992, 104, 870...873

P-Funktionalisierung am Tetraphosphacuban

In ungewöhnlich hohen Ausbeuten von 75 und 70 % konnten Makrocyclen mit sechs (**1**) bzw. zwölf Areneinheiten durch Cyclisierung von α -Iod- ω -ethinylphenylacetylen-Oligomeren synthetisiert werden, was wahrscheinlich auf eine Vororientierung dieser difunktionalisierten Bausteine zurückzuführen ist. Aus Molekülmodellen lässt sich für **1** ein innerer Durchmesser von 8.4 Å herleiten, der des größeren Makrocyclus beträgt 22 Å!

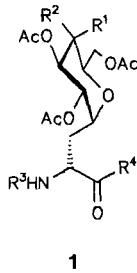


J. S. Moore*, J. Zhang

Angew. Chem. 1992, **104**, 873...874

Effiziente Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit Durchmessern im Nanometerbereich

In nur einem Reaktionsschritt kann man nicht natürliche C-Glycopeptide des Typs **1** erhalten (Bild rechts, (S)-Form). Diese neue Substanzklasse hat bemerkenswerte Eigenschaften; so könnten diese Glycopeptide aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität als Glycosidase-Inhibitoren in Frage kommen. Die absolute Konfiguration dieser Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch und mit Moleküldynamikrechnungen aufgeklärt ($R^1, R^2 = H, OAc$, Zucker; $R^3, R^4 = \text{Schutzgruppe}$).

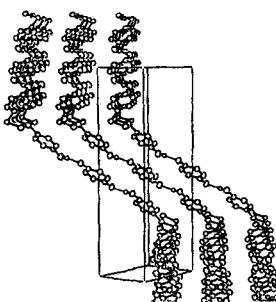


H. Kessler*, V. Wittmann, M. Köck, M. Kottenthal

Angew. Chem. 1992, **104**, 874...877

Synthese von C-Glycopeptiden durch radikalische Addition von Glycosylbromiden an Dehydroalaninderivate

Drei Faktoren bestimmen die Molekulanordnung der Charge-Transfer-Komplexe aus Bis(4-hydroxyphenyl)disulfid und 1,4-Benzochinon im Kristall: die Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den Komponenten, Wasserstoffbrückenbindungen und die Verdrehung der Phenylringe um die S-S-Bindung innerhalb der Disulfideinheiten. So entstehen die rechts dargestellten Bänder, die entlang der c-Achse aufgereiht sind.

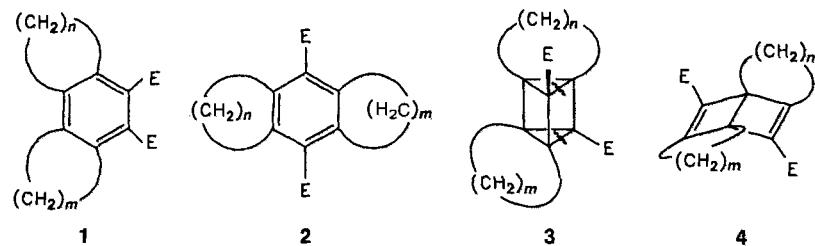


K. Sugiura, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, A. Kawamoto, J. Tanaka, K. Nakasui*

Angew. Chem. 1992, **104**, 877...879

Der dreidimensionale Aufbau von unsymmetrischen Protonen-Elektronen-Transfersystemen mit Disulfidbrücke – der Bis(4-hydroxyphenyl)disulfid-Benzochinon-Komplex

Durch einen doppelten „Seiltrick“, die Verkettung von je zwei benachbarten Zentren des Phthalsäureesters **1**, gelang bei dessen Photolyse zum isomeren Terephthalsäureester **2** der NMR- und UV-spektroskopische Nachweis der Intermediate zweifach überbrücktes Prisman **3** und Dewar-Benzol **4**. E = COOMe, n = m = 5.

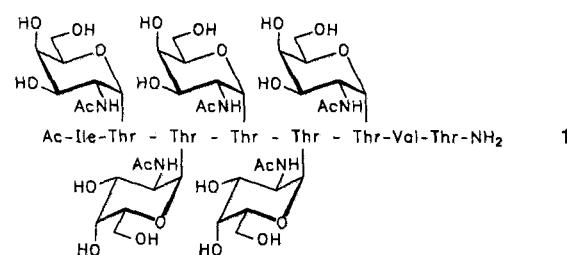


R. Gleiter*, B. Treptow

Angew. Chem. 1992, **104**, 879...881

Doppelt überbrückte Prisman- und Dewar-Benzol-Intermediate im Verlauf einer ungewöhnlichen photochemischen Umlagerung von tricyclischen Phthalsäureestern

Durch direkte Glycosidsynthese sind aktivierte Glycosylaminosäuren zugänglich, die in der Festphasensynthese zur Darstellung von Glycopeptiden mit 2-Azido-2-desoxy-D-galactose-Resten eingesetzt werden können. Die Umwandlung in die Acetamidoderivate und die anschließende Entblockierung erfolgen am polymeren Träger. Diese Methode ist recht leistungsfähig, wie die Synthese des pentaglykosidierten Octapeptids **1** beweist.

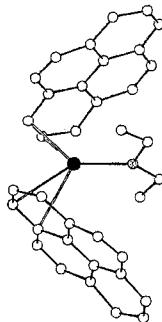


T. Bielfeldt, S. Peters, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen*

Angew. Chem. 1992, **104**, 881...883

Eine neue Strategie zur Festphasensynthese von O-Glycopeptiden

Als polymeres Kontaktionenpaar mit Zickzakanordnung der π -Elektronensysteme lässt sich die Stapelstruktur der Titelverbindung im Festkörper beschreiben (Strukturbild eines „Monomers“ rechts). Diese Struktur legt zwar einen Vergleich mit elektrisch leitfähigen Radikalkationensalzen nahe, ein Ladungstransport wäre hier jedoch durch starke Coulomb-Kräfte beeinträchtigt. ● = Na, ◊ = O, ○ = C.



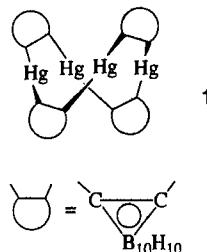
W. Jost, M. Adam, V. Enkelmann,
K. Müllen*

Angew. Chem. 1992, 104, 883...884

Die Kristallstruktur von $[(\text{Pyren}^{\cdot-})\text{Na}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]]$: ein Modell für stapelförmige Radikalanionensalze

C(NO₂)₄, mit >65 Gew.-% Sauerstoff eines der sauerstoffreichsten und daher nicht ungefährlichen Methan-Derivate, zerfällt bei der Gasphasen-Zersetzung bei 10⁻⁵ mbar und 610 K ausschließlich in die gasförmigen Produkte 'NO₂, 'NO, CO₂ und CO. Ausgehend von der bekannten Kinetik für eine Radikaldissoziation als Primärschritt wird anhand temperaturabhängig registrierter Photoelektronenspektren und umfangreicher quantenchemischer Rechnungen ein Zersetzungsvorlauf vorgeschlagen, der alle experimentellen Befunde erläutert. Umsetzungen an Silberwolle und Kohle sowie die Cothermolyse mit Dimethylamin zu Dimethylnitramin zeigen Möglichkeiten für weiterführende Untersuchungen.

Ein oder zwei Iodid-Ionen kann der Lewis-acide Wirt „[12]-Mercuracarborand-4“ **1** binden, wie ¹⁹⁹Hg-NMR-spektroskopische Studien zeigen. Der halogenfreie Makrocyclus **1** ist aus **1 · I₂Li₂** und Silberacetat zugänglich und konnte als Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplex strukturell charakterisiert werden.



H. Bock*, L. Zanathy

Angew. Chem. 1992, 104, 884...886

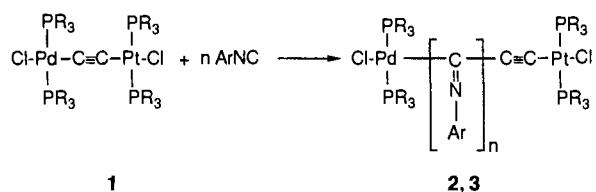
Die Pyrolyse von Tetranitromethan in der Gasphase

Ein Dreieck aus einem Cobalt- und zwei Wolframatomen liegt in der zentralen Einheit der Titelverbindung **1** vor, die aus [CpCo(C₂H₄)₂] und [W₂(OCH₂tBu)₆(py)] (py = Pyridin) zugänglich ist. Die Struktur von **1** weist erstaunliche Parallelen zur Struktur des CO-Komplexes **2** auf, was auf die Isolobalbeziehung zwischen CO und CpCo zurückgeführt werden kann. Verbindungen des Typs [W₂(OR)₆] sollten auch zum Aufbau weiterer Heterometallcluster geeignet sein.



Bis zu 0.34 Å beträgt die Versetzung des Eisenatoms in [HFe(CO)₄]⁻ aus seiner ursprünglichen Lage, wenn die Temperatur erhöht wird. Dies legen die Ergebnisse dynamischer Mößbauer-spektroskopischer Untersuchungen im Temperaturbereich 78 bis 280 K an einer Reihe von Ammoniumsalzen mit diesem Anion nahe. Die Versetzung wird von einer Bewegung der Liganden induziert und ist in Einklang mit einem raschen Platzwechsel („Tunneln“) der Hydridoliganden, der die vier Carbonylliganden äquivalent macht. Die Gibbs-Aktivierungsenergie des Tunnelns, bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der Versetzung des Eisenatoms, beträgt im Falle des Et₄N⁺-Salzes 29.2 und im Falle des Me₄N⁺-Salzes 9.7 kJ mol⁻¹.

Die lebende Polymerisation von Arylisocyaniden gelingt mit den PdPt-Ethindiy-Komplexen **1**. Die Molmassenverteilung ist bei den Polymeren **2** ($\bar{n} = 10$) und **3** ($\bar{n} = 100$) sehr eng, und die gleichen Endgruppen wie im Edukt **1** garantieren den „lebenden“ Charakter der Polymere. Beträgt das Verhältnis von Isocyanid zu **1** nur 2:1, kann das Produkt der Zweifach-Insertion isoliert werden. R = Et, nBu; Ar beispielsweise Ph, 4-NO₂C₆H₄.



X. Yang, S. E. Johnson, S. I. Khan,
M. F. Hawthorne*

Angew. Chem. 1992, 104, 886...889

Mehrähnige makrocyclische Lewis-Säuren. Freisetzung von „[12]-Mercuracarborand-4“ aus seinem Iodid-Komplex und die Struktur des Dihydrats seines Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplexes

M. H. Chisholm*, V. J. Johnston,
O. Eisenstein, W. E. Streib

Angew. Chem. 1992, 104, 889...891

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von [CpCoW₂(OCH₂tBu)₆] sowie Bemerkungen über gemeinsame Eigenschaften von CO und CpCo

G. J. Long*, F. Grandjean,
K. H. Whitmire

Angew. Chem. 1992, 104, 891...893

Mößbauer-spektroskopisch beobachtete Ligandendynamik in [HFe(CO)₄]⁻-Ionen; Hinweise auf „tunnelnde“ Hydridoliganden

K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi*

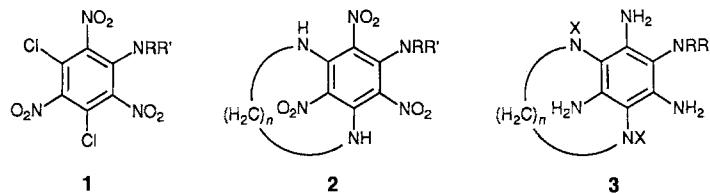
Angew. Chem. 1992, 104, 893...894

Reaktionen heterodinuclearer μ -Ethindiy-Komplexe von Palladium und Platin: mehrfache und sukzessive Insertion von Isocyaniden

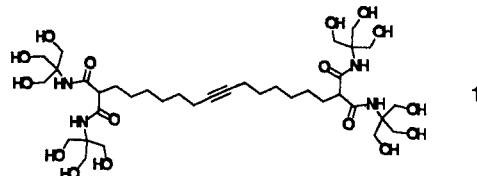
Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Lichtintensität und Desorptionsgeschwindigkeit ist bei einem dünnen Schwefelfilm eine rein thermische Desorption bei $\lambda = 255$ nm auszuschließen. Eine nichtthermische Desorption von adsorbiertem Cyclooctaschwefel war bisher unbekannt. Bei $\lambda = 328$ und 382 nm hingegen ist lichtstimulierte Desorption nur in geringem Ausmaß feststellbar. Statt dessen konnte bei diesen Wellenlängen eine Polymerisation des Schwefels in bedeutend größerem Umfang als bei $\lambda = 255$ nm beobachtet werden.

Einen Phasenübergang, bei dem innerhalb von 2–3 K die Leitfähigkeit um den Faktor 10^6 – 10^8 abfällt, löst der Ersatz von $R^1, R^3 = CH_3$ in den Radikalanionen-Salzen **1** durch $R^1 = CH_3$, $R^3 = CD_3$ und $R^1, R^3 = CD_3$ aus. Dieser extreme Unterschied steht im Gegensatz zu den bekannten geringen Eigenschaftsänderungen, die durch sekundäre Deuterium-Isotopeneffekte bewirkt werden.

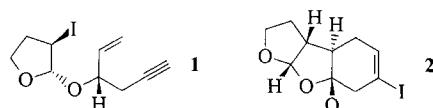
Die Neigung zur Verzerrung in dreifach Donor- und dreifach Acceptor-substituierten Benzolderivaten lässt sich zu einer einfachen Synthese von Metacyclophanen nutzen. Aus dem Dichlorbenzolderivat **1** lässt sich durch Umsetzung mit 1,9-Nonandiamin das Metacyclophan **2** in 67% Ausbeute erhalten. Der Benzolring in **2** ist wannenförmig. Durch Reduktion und Acetylierung wird **2** in **3** umgewandelt, in dem der Benzolring fast planar ist. $R, R' = -(CH_2)_5-$, $X = Ac$, $n = 9$.



Kaskadenmoleküle (Arborole, Dendrimere) können unter Selbstassoziation größere Strukturen definierter Gestalt bilden. Eine solche „supramolekulare Automorphogenese“ findet bei dem amphiphilen Arborol **1** statt, das in wässriger Lösung gelöst, wobei ein- und mehrsträngige Aggregate entstehen. Elektronenmikroskopisch wurden auch helicale Überstrukturen nachgewiesen.



Eine 6-endo-digonale Cyclisierung, bislang in der Radikalchemie nicht beobachtet, ist ein Teilschritt der Tandem-Cyclisierung von Eninen wie **1** zu Tricyclen wie **2**. Der stereochemische Verlauf dieser Reaktion wurde – unter anderem durch Einsatz von Edukten definierter Konfiguration und Röntgenstrukturanalyse der Produkte – detailliert analysiert. So erfordert die Bildung von **2** aus **1** einen Bootübergangszustand mit pseudoaxialer Propargylseitenkette.



J. Geyer, H. Stülpnagel, K. Rademann*

Angew. Chem. 1992, 104, 894...896

Photoselektive Prozesse in Cyclooctaschwefel-Schichten: Desorption contra Polymerisation

S. Hüning*, K. Sinzger, M. Jopp,
D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz,
H. C. Wolf

Angew. Chem. 1992, 104, 896...899

Deuterium-induzierte Phasenumwandlung eines organischen Metalls – ein ungewöhnlicher Isotopeneffekt

J. I. Wolff*, S. F. Nelsen, D. R. Powell,
B. Nuber

Angew. Chem. 1992, 104, 899...901

Drastische Konformationsänderung in Stickstoff-funktionalisierten Metacyclophanen: Synthese und Struktur zweier 1,11-Diaza[11]metacyclophane

G. R. Newkome*, C. N. Moorefield,
G. R. Baker, R. K. Behera,
G. H. Escamilla, M. J. Saunders

Angew. Chem. 1992, 104, 901...903

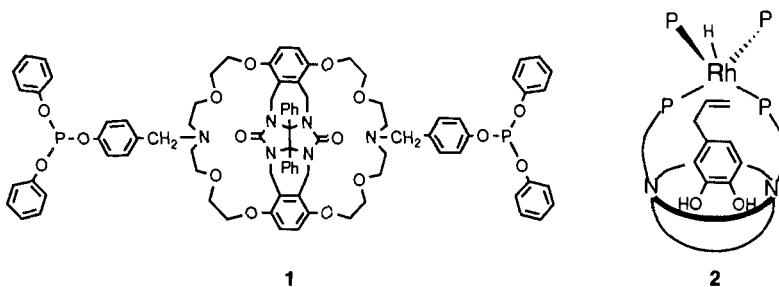
Supramolekulare Selbstorganisation von bidirektionalen Kaskadenmolekülen: Automorphogenese

U. Albrecht, R. Wartchow,
H. M. R. Hoffmann*

Angew. Chem. 1992, 104, 903...906

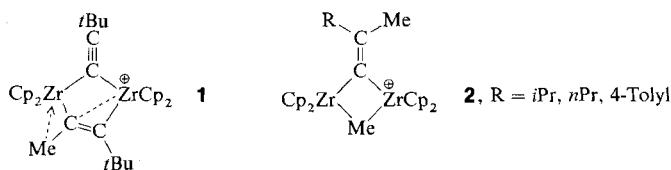
Stereokontrollierte Konstruktion von 6·5·6- und 5·5·6-Ringsystemen durch radikalische Tandem-Cyclisierung

Eine konkav Struktur zur Bindung von Substraten sowie zwei Phosphit-Zentren zur Bindung von Rh^I zeichnen die Verbindung **1** aus. Formel **2** zeigt schematisch die Struktur des Rh^I-Käfigkomplexes mit einem gebundenen 4-Allyl-brenzcatechin-Moleköl, das zu Methylstyrolen isomerisiert oder zum Propyl-derivat hydriert werden kann.

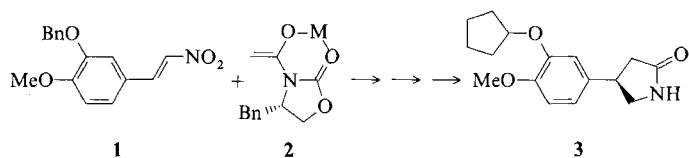


Als molekulare Analoga zu Aktivkohle mit großer innerer Oberfläche können die Fullerenen betrachtet werden. Entsprechend werden an diese im festen Zustand organische Moleküle und Luftsauerstoff angelagert. Dadurch werden die elektronischen und kristalldynamischen Eigenschaften des van-der-Waals-Kristalls Fullerenen von den Bedingungen der Herstellung, Reinigung und Aufbewahrung abhängig. Dies erschwert die Gewinnung von Fullerenen mit definierten und reproduzierbaren Eigenschaften.

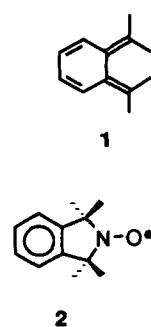
Die selektive Bildung der katalytisch inaktiven Komplexe **1** und **2** aus dem Katalysatorsystem „[Cp₂ZrMe]⁺“/[Cp₂ZrMe₂] und RC≡CH zeigt, wie empfindlich die katalytische Oligomerisierung von Alkinen von den sterischen Anforderungen der Substituenten am Alkin und am Cp-Liganden des Katalysators abhängt – bekanntlich katalysiert das sterisch anspruchsvollere [(C₅Me₅)₂ZrMe]⁺ diese Oligomerisierung. Aufgrund des Elektronenmangels an den Zr-Zentren ist der MeCC*t*Bu-Ligand in **1** stark deformiert und der Alkinyligand stärker an das Zr-Atom gebunden, das eine agostische Wechselwirkung zur Methylgruppe aufweist; der Alkenylenligand in **2** verbrückt dagegen symmetrisch.



In nur vier Stufen lassen sich beide Enantiomere des Antidepressivums Rolipram **3** herstellen. Schlüsselschritt der hoch enantioselektiven Synthese ist die Michael-Addition des Nitroolefins **1** an das Evans-Enolat **2**. Bn = Benzyl, M = Na.



Effektiv und schnell reagiert das *ortho*-Chinodimethan **1** als Diradikal-Äquivalent in einer cheletropen Reaktion mit dem Radikal ·NO zu **2**, das sich sehr gut ESR-spektroskopisch nachweisen lässt. Daß Diradikal-Äquivalente vom Typ **1** zur Bestimmung von ·NO unter physiologischen Bedingungen geeignet sein sollten, wurde durch den ESR-spektroskopischen Nachweis der Bildung von **2** aus **1** und dem von Leber-Makrophagen freigesetzten ·NO demonstriert.



H. K. A. C. Coolen,
P. W. N. M. van Leeuwen,
R. J. M. Nolte*

Angew. Chem. 1992, 104, 906...909

Eine Käfigverbindung mit einem Rh^I-Zentrum mit selektiven katalytischen Eigenschaften

H. Werner, D. Bublak, U. Göbel,
B. Henschke, W. Bensch, R. Schlögl*

Angew. Chem. 1992, 104, 909...911

Materialeigenschaften und Reinheit von C₆₀

A. D. Horton*, A. G. Orpen

Angew. Chem. 1992, 104, 912...914

Strukturell deformierter Ligand in Dizirconocen-Kationen mit Elektronenmangel – ungewöhnliche 1,2- und 1,1-Dimetallioalkene

J. Mulzer*, R. Zuhse, R. Schmiechen

Angew. Chem. 1992, 104, 914...915

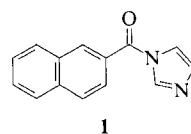
Enantioselektive Synthese des Antidepressivums Rolipram durch Nitroolefin-Michael-Addition

H.-G. Korth*, K. U. Ingold*,
R. Sustmann, H. de Groot, H. Sies

Angew. Chem. 1992, 104, 915...917

Tetramethyl-*ortho*-chinodimethan (NOCT-1), das erste Mitglied einer Familie maßgeschneiderter cheletroper Spinfänger für Stickstoffmonoxid

Noch 0.1 pmol eines Zuckers lassen sich nachweisen, wenn dieser in das Aldit überführt und mit **1** zum Pernaphthoat umgesetzt wird. Eine Mischung aus neun Zuckern und Aminozuckern konnte so HPL-chromatographisch sehr gut getrennt werden. Zur Detektion der Pernaphthoate diente ihre intensive Fluoreszenz bei 374 nm. Damit ist **1** ideal zur Derivatisierung von Naturstoffen mit Hydroxy- und Aminogruppen für analytische Zwecke geeignet.



N. Ikemoto, L.-C. Lo, K. Nakanishi*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 918...919

Nachweis von Verbindungen mit Hydroxy- und Aminogruppen im Subpicomol-Bereich mit 2-Naphthoylimidazol als Fluoreszenzmarker

Eine leichtere Ionenpassage durch Phospholipidvesikel resultiert aus dem Einbau von Alkylsubstituenten in die Lipidketten, wie anhand der Fluoreszenzabnahme eines pH-empfindlichen Farbstoffs im Inneren der Vesikel bei Erniedrigung des externen pH-Werts gezeigt werden konnte. Mit dieser Methode ließ sich auch der Einfluß der Größe, Position und Zahl der Substituenten auf den Ionenfluß untersuchen. Als besonders wirksam erwiesen sich Substituenten im Kettenmittelbereich. Derartige Studien sind unter anderem für die Entwicklung von Systemen zur gezielten Medikamentenfreisetzung von Interesse.

F. M. Menger*, P. Aikens

Angew. Chem. **1992**, *104*, 919...921

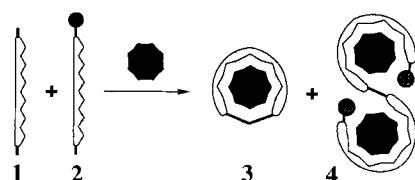
Synthetische kettensubstituierte Phospholipide; Ionentransport durch die Doppelschichtmembran

Zur Vermeidung schwer trennbarer Gemische bei der Synthese oligomerer Verbindungen eignet sich die Verwendung von „Reinigungstemplaten“. Bei der unten skizzierten schematischen Reaktion wird aus dem Gemisch der beiden Edukte **1** und **2** mit zwei bzw. einem reaktiven Ende durch ein Templat (schwarz) die Cyclisierung von **1** zu **3** stark gefördert. Dies ermöglicht die ausschließliche Dimerisierung von **2** zu **4**; Kupplungen von **1** mit **2**, Dimerisierungen von **1** (und Folgereaktionen) werden unterdrückt. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode wird an der Synthese eines Porphyrin-Octamers demonstriert.

S. Anderson, H. L. Anderson,
J. K. M. Sanders*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 921...924

„Reinigungstemplate“: Synthese und Electrospray-Massenspektrometrie eines linearen Porphyrin-Octamers



Einen einfachen Weg zu großen Fe-Te-Clustern scheinen die Autoren mit der Redoxreaktion zwischen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Te}_4$ gefunden zu haben. Je nach Molverhältnis der Reaktanten wird $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{-1}$ oder $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{-2}$ isoliert. Zudem kann **1** durch elementares Te in **2** umgewandelt werden. Besonders bemerkenswert an **2** ist ein Te_2^{2-} -Ligand, der zwei kaum verzerrte Fe_4Te_4 -Cubane verknüpft.



L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 924...926

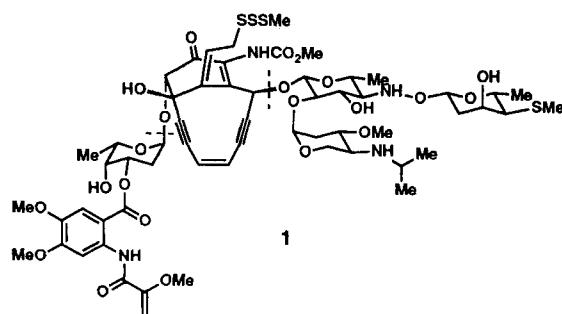
Neue Carbonyleisen-Tellur-Cluster:
Synthese und Charakterisierung von
 $[\text{Fe}_5\text{Te}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$ und $[\text{Fe}_8\text{Te}_{10}(\text{CO})_{20}]^{2-}$

In optisch aktiver Form und mit Schutzgruppen, die sie für eine Totalsynthese des Naturstoffes geeignet machen sollten, wurden beide Kohlenhydratbausteine des Endiin-Antibioticums Esperamicin A **1** erhalten.

K. C. Nicolaou*, D. Clark

Angew. Chem. **1992**, *104*, 926...928

Die Totalsynthese der Kohlenhydratbausteine von Esperamicin A₁



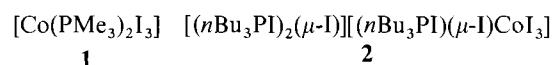
Nicht α -helical, sondern gestreckt ist die Konformation des antigenen Peptids in der Bindungstasche des menschlichen Haupt-Histokompatibilitätskomplex-(MHC)-Proteins HLA-A2 der Klasse I. Dies ergaben Molecular-Modeling-Studien und Moleküldynamiksimulationen an einem Komplex aus HLA-A2 und einem Nonapeptid aus dem Influenza-Matrixprotein, die auf der röntgenographisch bestimmten Struktur von HLA-A2 und dem kürzlich ermittelten HLA-A2-spezifischen Peptidbindungsmotiv basieren. Das beschriebene Modell stützt vollständig bisherige Vorstellungen bezüglich der MHC-restringierten Antigenbindung.

N. Zimmermann, O. Rötzschke, K. Falk,
D. Rognan, G. Folkers,
H.-G. Rammensee, G. Jung*

Angew. Chem. 1992, 104, 928...931

Moleküldynamiksimulation für ein allel-spezifisches virales Nonapeptid aus dem Influenza-Matrixprotein in der Bindungstasche eines menschlichen MHC-Klasse-I-Proteins

Die Alkylsubstituenten am Iodphosphoran bestimmen die Produktbildung bei der Umsetzung mit Cobaltpulver. Während Co und Me_3PI_2 bis zum trigonal-bipyramidalen Cobalt(III)-Komplex **1** reagieren, bleibt die Reaktion zwischen Co und $n\text{Bu}_3\text{PI}_2$ auf der Stufe der sehr ungewöhnlichen Cobalt(II)-Verbindung **2** stehen; die Struktur von **2**, die einem möglichen Übergangszustand bei der Bildung von **1** entspricht, eröffnet Einblicke in das Reaktionsgeschehen bei der Umsetzung von Metallpulvern mit Dihalogenphosphoranen.

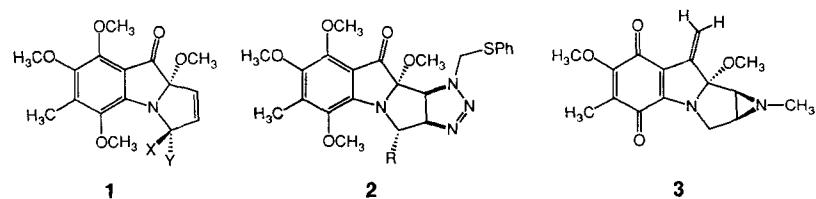


C. A. McAuliffe*, S. M. Godfrey,
A. G. Mackie*, R. G. Pritchard

Angew. Chem. 1992, 104, 932...934

Umsetzung von nicht aktiviertem Cobaltpulver mit Iodphosphoranen; Synthese von $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_3]$ und Isolierung von $[(n\text{Bu}_3\text{PI})_2(\mu\text{-I})][(n\text{Bu}_3\text{PI})(\mu\text{-I})\text{CoI}_3]$, einer Verbindung, die einem „eingefrorenen“ Übergangszustand“ entspricht

Der Einsatz von Phenylthiomethylazid zum Aufbau der *N*-Methylaziridin-Einheit und die unerwartete Bildung einer Imidazoldithiocarboxy-Gruppe sind entscheidend bei der Totalsynthese von (\pm)-Mitomycin K **3** über **1** und **2**. Mitomycine vom Typ **3** lassen aufgrund der exocyclischen Doppelbindung eine interessante bioorganische Chemie erwarten. X = H, Y = OH; R = SC(S)-Imidazol.

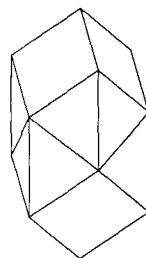


J. W. Benbow, G. K. Schulte,
S. J. Danishesky*

Angew. Chem. 1992, 104, 934...936

Die Totalsynthese von (\pm)-Mitomycin K

Eine neue Klasse raumfüllender Polyeder leistet wertvolle Dienste bei der Beschreibung von Festkörperstrukturen. Dabei betrachtet man die Atome der Minoritätskomponente als quasi-isolierte Einheiten, die in die Hohlräume solcher dicht gepackter Polyeder aus Atomen der Majoritätskomponente eingelagert sind. Diese Polyeder sind in gewisser Weise Fragmente der kubisch-raumzentrierten Kugelpackung. Ihnen liegen also sich durchdringende Würfel zugrunde – im Bild rechts für drei Würfel gezeigt.

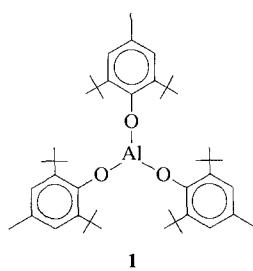


S. Lidin*, T. Popp, M. Somer,
H. G. von Schnering

Angew. Chem. 1992, 104, 936...939

Verallgemeinerte Edshammar-Polyeder zur Beschreibung einer Familie von Festkörperstrukturen

Drei sterisch anspruchsvolle Aryloxosubstituenten um ein einzelnes Aluminiumatom angeordnet? Daß dies möglich ist, zeigt $\text{Al}(\text{OAr}^*)_3$, **1** ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-tBu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$), das Produkt der Umsetzung von HOAr^* mit LiAlH_4 . Das $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Einklang mit einem sehr elektronenreichen, dreifach koordinierten Aluminiumzentrum.

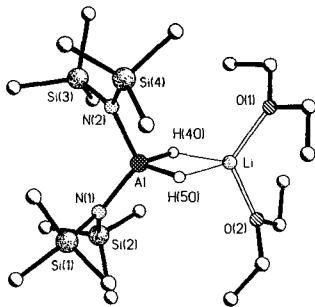


M. D. Healy, A. R. Barron*

Angew. Chem. 1992, 104, 939...941

Synthese und Struktur von $\text{Al}(\text{OAr}^*)_3$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-tBu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$): das erste dreifach koordinierte homoleptische Aluminiumaryloxid

Ein zentraler drachenförmiger AlH_2Li -Ring, in dem das Li-Atom die beiden an das Al-Atom gebundenen hydridischen Wasserstoffatome verbrückt, liegt in einem der Intermediate der Umsetzung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiAlH_4 vor. Die Bindungswinkel zeigen, daß Verbindung **1** relativ gespannt ist. Dennoch dissoziiert **1** in Lösung nicht: Im ^7Li -NMR-Spektrum bei niedriger Temperatur wird eine $^1J(\text{Li}, \text{H})$ -Kopplung beobachtet.



A. Heine, D. Stalke*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 941...942

Strukturen zweier hochreaktiver Intermediate bei der LiAlH_4 -Reduktion im Festkörper und in Lösung:
 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\text{AlH}_3\text{Li} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]_2$ und
 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlH}_2\text{Li} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Modern Synthetic Methods 1992. Vol. 6

R. Scheffold

F. Theil
Angew. Chem. **1992**, *104*, 943

Introduction to Zeolite Science and Practice

H. van Bekkum, E. M. Flannigan, J. C. Hansen

M. Nimz
Angew. Chem. **1992**, *104*, 943

Wood and Cellulosic Chemistry

N. D. S. Hon, N. Shiraishi

O. Wienhaus
Angew. Chem. **1992**, *104*, 944

Maximum Entropy in Action

B. Buck, V. A. Macauley

C. Griesinger
Angew. Chem. **1992**, *104*, 945

Cyclobutarenes. The Chemistry of Benzocyclobutene, Biphenylene, and Related Compounds

M. K. Shepherd

H. Butenschön
Angew. Chem. **1992**, *104*, 946

Physical Chemistry from Ostwald to Pauling.

The Making of a Science in America

J. W. Servos

D. H. Rouvray
Angew. Chem. **1992**, *104*, 947

Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry

M. B. Davies, J. Austin, D. A. Partridge

H. Sies
Angew. Chem. **1992**, *104*, 948

Nucleoside Synthesis. Organosilicon Methods

E. Lukevics, A. Zablocka

C. Meier
Angew. Chem. **1992**, *104*, 948

Microscale Techniques for the Organic Laboratory

D. W. Mayo, R. M. Pike, S. S. Bucher, P. K. Truper

N. Krause
Angew. Chem. **1992**, *104*, 949

Essential Molecular Biology. A Practical Approach

T. A. Brown

W.-D. Fessner, M. Dreyer
Angew. Chem. **1992**, *104*, 950

The Science of Crystallization. Microscopic Interfacial Phenomena

W. A. Tiller

J. Hulliger
Angew. Chem. **1992**, *104*, 951

Memofix – Chemie und Chemietechnik

M. Jakubith

D. Raschke
Angew. Chem. **1992**, *104*, 951

Autorenregister A–230

Neue Geräte A–231

Bezugsquellen A–245

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der Juli-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im August-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungsmöglichkeiten der Radialene
H. Hopf und G. Maas

Rastertunnel- und Kraftmikroskopie – Anwendungen in der Organischen Chemie
J. Frommer

Cubane: Ausgangsmaterial der neunziger Jahre und des neuen Jahrhunderts
P. E. Eaton

„August Wilhelm Hofmann“ – Regierender Oberchemiker
C. Meinel

Flexible Moleküle mit definierter Gestalt – Konformationsdesign
R. W. Hoffmann

Die Organoschwefelchemie der Gattung *Allium* und ihre Bedeutung für die Organische Chemie
E. Block

Strategien zum Aufbau molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope
F. Diederich und Y. Rubin

In-vitro-Selektion spezifisch ligandenbindender Nucleinsäuren
M. Famulok und J. W. Szostak

Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen – zehn Jahre Entwicklung
K. Dehnicke und J. Strähle

Quantifizierung der Chiralität
K. Mislow et al.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Gölitz

Redakteur/innen: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 23 15
Telefax (0 62 01) 60 23 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 61 31
Telex 4 67 155 vchwh d
Telefax (0 62 01) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (0 62 01) 60 2 - 0
Telex 4 65 516 vchwh d
Telefax (0 62 01) 60 23 28

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 870.00
Einzelheft	DM 83.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 770.00
Ordentliche Mitglieder	DM 280.00
Studentische Mitglieder	DM 125.00

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.