

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1994  
106/3

Seite 249–378

## TITELBILD

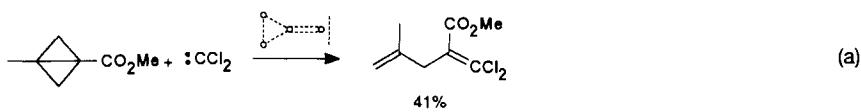
Das **Titelbild** zeigt die Topologie der Übergangszustände einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition und der Addition von Methylen an Bicyclobutan. Obwohl beide Reaktionen zunächst sehr verschieden erscheinen, profitieren sie von der gleichen Art aromatischer Stabilisierung im Übergangszustand. Die Topologie der Carbenaddition lässt sich durch „Einschnürung“ aus der Topologie der pericyclischen Reaktion ableiten. Neben den pericyclischen und polaren Reaktionen ( $S_N2$ ,  $E2$  usw.) bilden die Reaktionen mit eingeschränktem Übergangszustand eine dritte, bislang nie zusammenhängend beschriebene Klasse von konzertierten Reaktionen in der Organischen Chemie. Einige hundert Additions-, Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen lassen sich so zusammenfassen. Das physikalische Verständnis dieser Reaktionen ermöglicht nicht nur die Vorhersage von Mechanismus und Stereochemie, sondern auch das rationale Design neuer Beispiele dieser Reaktionsklasse. Mehr darüber berichtet R. Herges auf S. 261 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Das **gleichzeitige Lösen und Bilden von zwei Bindungen an einem Reaktionszentrum** kennzeichnet die hier unter dem Begriff „komplex“ zusammengefassten Reaktionen, z.B. die Carbenaddition an Bicyclobutane [Gl. (a)]. Die deskriptiven Ähnlichkeiten dieser Reaktionen kann man auf ein gemeinsames Reaktionsprinzip zurückführen, das die Vorhersage von mechanistischen Details ermöglicht und sich zum Ordnen der bekannten Reaktionen dieses Typs sowie zur Vorhersage neuer eignet.



**Einfacher in mehr Dimensionen** – dies könnte als Slogan über einem Plädoyer für die Verwendung drei- und vierdimensionaler NMR-Spektroskopie zur Aufklärung von Makromolekülstrukturen in Lösung stehen. Die Aufnahme mehrdimensionaler Spektren erfordert zwar einen nicht unerheblichen Zeitaufwand, doch ist ihre Aussagekraft durch die Auflösung überlagerter Signale beträchtlich höher. Wie die neuen Techniken zur Analyse von Proteinen mit bis zu 35 kD Molekulargewicht genutzt werden können, steht im Zentrum dieser Übersicht.

R. Herges\* ..... 261–283

Ordnungsprinzip komplexer Reaktionen und Theorie eingeschränkter Übergangszustände

H. Oschkinat\*, T. Müller,  
T. Dieckmann ..... 284–300

Proteinstrukturaufklärung mit dreidimensionalen NMR-Spektroskopie

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:** H. Brunner (Vorsitzender), K. Cammann, G. Ertl, H. Offermanns, H. Paulsen, H.-J. Quadbeck-Seeger (stellvertretender Vorsitzender), C. Rüchardt, H. Rudolph, W. Saenger, K. Sandhoff, D. Seebach, A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

**Redaktion**

Tel.: Int. + 6201/606-315 • Telefax: Int. + 6201/606-331 oder -328  
Telex: 465516 vchwh d • E-Mail: Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

**Postanschrift:** Postfach 101161, D-69451 Weinheim

**Lieferanschrift** (gilt auch für Kurierdienste): Pappelallee 3, D-69469 Weinheim

**Chefredaktion:** Peter Gölitz

**Redaktion:** Gerhard Karger, Gudrun Walter, Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

**Redaktionsassistenz:** Jutta Göhrig, Eva Schweikart

**Sekretariat:** Claudia Heilmann • **Herstellung:** Margitta Schmitt

**Abonnenten-Service:** Beate Geiß (Tel. -199) • **Vertrieb:** Ingrid Smieja (Tel. -146)

**Anzeigen:** Norbert Schippel (Tel. -312, Fax -328)

**Autoren**, die einen Beitrag in der *Angewandten Chemie* veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im ersten Heft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind.

**Verlag:** VCH Verlagsgesellschaft/Verlag I  
Postfach 101161, D-69451 Weinheim

**Geschäftsführung:** Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer

**Verlagsleitung:** Dr. Eva-Elisabeth Wille

**Anzeigen- und Vertriebsleitung:** Rainer J. Roth • **Anzeigenverwaltung:** Maria Merkl

**Bankverbindungen** (Bank, Kto.-Nr., Bankleitzahl): Volksbank Weinheim, 11024807, 67092300; Dresdner Bank AG, 75111880, 67080050; Deutsche Bank, 5813209, 67070010; Bezirkssparkasse Weinheim, 00003662, 67052385; BW-Bank, 5113840200, 67020020; Postgiro-Frankfurt, 145314-600, 50010060; Postgiro-Karlsruhe, 21755-754, 66010075.

**Erscheinungsweise:** 22mal im Jahr

**Anzeigenpreise:** Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste Nr. 35 vom 1. Oktober 1993.

**Bezugspreise** (incl. Versandkosten und Mehrwertsteuer): Jahresbezugspreis DM 1190,00, Einzelheft DM 90,00; für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): ordentliche Mitglieder DM 288,00, studentische Mitglieder DM 128,00; sonstige Studenten: DM 188,00.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag (Vertrieb). GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen. **Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag (Vertrieb) eingehen. **Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag (Vertrieb) umgehend mit.

**Lieferung** erfolgt auf Rechnung des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Die *Angewandte Chemie* ist die Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“.

Die Wiedergabe von **Gebrauchsnamen**, **Handelsnamen**, **Warenbezeichnungen** und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

**Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.** Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in einer von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Printed in the Federal Republic of Germany

**Satz, Druck, Bindung**  
Konrad Trötsch Druck- und Verlagsanstalt Würzburg GmbH

Gedruckt auf säurefrei und chlorfrei gebleichtem Papier.

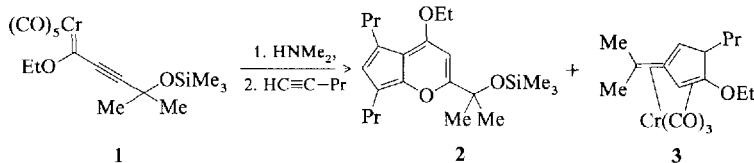
Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994.

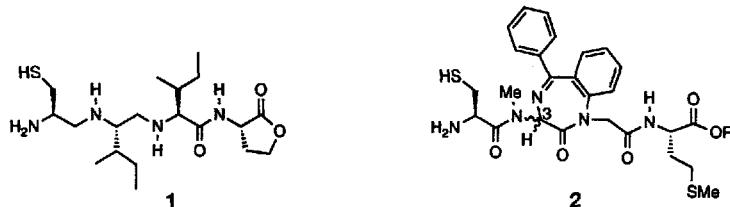
**Molekülen beim Reagieren zuzuhören**, und das mit einer Zeitauflösung bis zu 1 ns, gelingt mit der hier vorgestellten Technik bei photochemisch ausgelösten Reaktionen. Damit können thermodynamische und kinetische Daten reaktiver Spezies in Lösung einfach ermittelt werden. Zu den vorgestellten Beispielen gehören die Kinetik des Quenchens von Triplet-Benzophenon mit 2,3-Dimethyl-2-butene, die Ermittlung der Spannungsenergie von *trans*-1-Phenylcyclohexen und das Bleichen von Rhodopsin unter annähernd physiologischen Bedingungen.

## HIGHLIGHTS

**Unerwartete Reaktionsprodukte und -wege** scheinen bei Umsetzungen von Fischer-Carbenkomplexen keine seltene Ausnahme zu sein, und ihr ganzes Potential für die organische Synthese ist auch noch lange nicht bekannt. Bereits zu den klassischen Synthesemethoden zählt die Dötz-Reaktion. Eine der vielen neuen Transformatio-nen ist die sukzessive Umsetzung des Komplexes **1** mit  $\text{HNMe}_2$  und 1-Pentin zum Cyclopenta[b]pyran **2** und dem Fulvenkomplex **3**.



Als kompetitive Inhibitoren der Farnesylierung onkogener Ras-Proteine wirken modifizierte Peptide und Peptidmimetica wie **1** bzw. **2**. So wird verhindert, daß sich diese mutierten Proteine an der Zellmembran anlagern und ihre verheerende, Zellwucherungen fördernde Wirkung entfalten können. Dies eröffnet neue Perspektiven für die Entwicklung von Antikrebsmitteln, da onkogene Formen von *ras*-Genen, die für diese Proteine codieren, häufig in menschlichen Krebszellen auftreten.

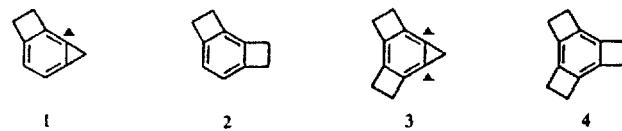


## KORRESPONDENZ

„Die Katalysatorforschung ist keine Schwarze Magie“ halten Vertreter der rationalen Katalysatorentwicklung der Feststellung von R. Schlögl (*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 402–405) entgegen, daß die Entwicklung technischer Katalysatoren immer noch sehr stark empirisch geprägt sei. Als Belege für ihre Auffassung führen sie eine Reihe industrieller Prozesse an, die exakt abgestimmte Katalysatoren erfordern. In seiner Antwort wiederholt R. Schlögl seine These und ermuntert zu einer produktiven Zusammenarbeit zwischen den Vertretern des „wissenschaftlichen“ und denen des „empirischen“ Ansatzes in der Katalysatorforschung.

## ZUSCHRIFTEN

**Beachtliche Deformationen des Benzolgerüstes** durch die Anellierung mit gespannten Ringen ergaben Röntgenstrukturuntersuchungen an **1–4**, den bislang am stärksten gespannten Benzolderivaten. In **1** und **3** sind die Winkel an den mit einem Dreieck markierten  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffzentren die größten bisher gefundenen: 176.9 bzw. 174.9°. Die Moleküle **2** und **4** zeigen eine leichte Alternanz der Bindungen im Aren-Teil (0.010–0.023 Å).



K. S. Peters \* ..... 301–309

Die zeitaufgelöste photoakustische Kalorimetrie und ihre Studienobjekte: von Carbenen bis zu Proteinen

H.-G. Schmalz \* ..... 311–313

Carbenchromkomplexe in der organischen Synthese: neuere Entwicklungen und Perspektiven

R. M. J. Liskamp \* ..... 313–315

Modifizierte Peptide und Peptidmimetica als potentielle Tumorhemmer

J. M. Thomas\*,  
K. I. Zamaraev\* ..... 316–319

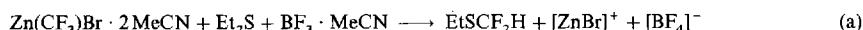
Rationally Designed Inorganic Catalysts for Environmentally Compatible Technologies

R. Schlögl\* ..... 319–320  
A Reply

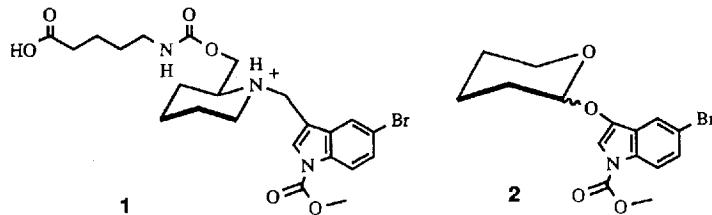
R. Boese\*, D. Bläser,  
W. E. Billups\*, M. M. Haley,  
A. H. Maultz, D. L. Mohler,  
K. P. C. Vollhardt\* ..... 321–325

Der Effekt angularer Anellierung durch gespannte Ringe auf Benzol: Strukturen von 1,2-Dihydrocyclobuta[a]cyclopropa[c]-, 1,2,3,4-Tetrahydronocyclobuta[a,c]-, 1,2,3,4-Tetrahydronocyclobuta[a,c]cyclopropa[e]- und 1,2,3,4,5,6-Hexahydrotri-cyclobuta[a,c,e]benzol im Kristall

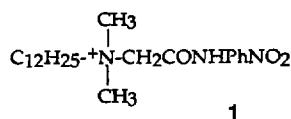
**CF<sub>3</sub>H-Derivate der Chalkogene** Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur entstehen selektiv bei carbenoiden Reaktionen von Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Zn(CF<sub>3</sub>)Br mit Dimethyl- oder Diethylchalkogeniden und Bortrifluorid [beispielsweise Gl. (a)]. NMR-spektroskopisch wurden Onium-Ionen wie [Et<sub>2</sub>SCF<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> als Zwischenstufen nachgewiesen.



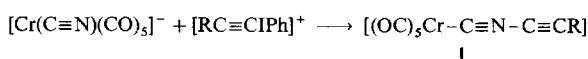
**Mit dem Piperidin-Hapten 1** konnten monoklonale Antikörper erzeugt werden, die die Hydrolyse des Substrats 2 bei pH 5.5 katalysieren ( $k_{\text{cat}} = 0.904 \text{ h}^{-1}$ ,  $K_M = 324 \mu\text{M}$ ). Das Hapten 1 ist ein kompetitiver Inhibitor der Antikörper-Reaktion. Die Ergebnisse sind für die Entwicklung katalytischer Antikörper zur sequenzspezifischen Hydrolyse von Oligosacchariden bedeutsam.



**Durch nicht-kovalente Aggregation** von Hexadecanoat in wässrigem Phosphatpuffer mit 3% Acetonitril entstehen „katalytische Klumpen“, die die Hydrolyse der Amidbindung in 1 extrem beschleunigen. Katalysatorkonzentrationen von  $10^{-5} \text{ M}$  führen bei pH 7–8 zu  $10^8$ fach höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Durch ein schnelles Screening sehr vieler organischer „Klumpen“ ließ sich dieser extrem simple Katalysator finden, dessen Amidhydrolyseaktivität die von katalytischen Antikörpern erreicht oder sogar übertrifft.



**Die elektrophile N-Alkylierung von Cyanoliganden mit Alkinylodoniumsalzen** macht das „frei“ nur in Spuren erhältliche interstellare Ethinylisocyanid 2a sowie weitere, neue Mitglieder dieser Stoffklasse (2b, 2c) in metallkoordinierter Form als 1a – c bequem zugänglich. Alkinylodoniumverbindungen mit R = Alkyl reagieren anders: Statt durch eine 1,2-Alkylwanderung stabilisiert sich die Isocyanvinyliden-Zwischenstufe durch Insertion in die (Alkyl)C-H-Bindung.



C≡N-C≡CR 2, a: R = H; b: R = Ph; c: R = SiMe<sub>3</sub>,

**Ein einzigartiger „Methylierungsschritt“** findet bei der Biosynthese des Antibiotikums Fosfomycin statt: Offensichtlich wird eine Methylgruppe von L-Methionin als „CH<sub>3</sub>“ auf Phosphonoacetaldehyd 1 übertragen. Bei dieser Addition entsteht (S)-2-Hydroxypropylphosphonsäure 2. Das biologische Methylierungssagens (S)-Adenosylmethionin überträgt dagegen formal CH<sub>3</sub><sup>+</sup> auf Nucleophile unterschiedlichster Art.



D. Naumann \*, R. Möckel,  
W. Tyrra ..... 325–326

Difluormethylchalkogenide: eine NMR-Studie der Reaktionen von Cd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 MeCN und ZnBr(CF<sub>3</sub>) · 2 MeCN mit Dialkylchalkogeniden und Bortrifluorid

J. Yu, L. C. Hsieh,  
L. Kochersperger, S. Yonkovich,  
J. C. Stephans, M. A. Gallop \*,  
P. G. Schultz \* ..... 327–329

Auf dem Weg zu Antikörper-Glycosidasen

F. M. Menger \*, Z. X. Fei ..... 329–331

Schnelle Spaltung von Amidbindungen unter milden Bedingungen; ein evolutionärer Ansatz zur bioorganischen Katalyse

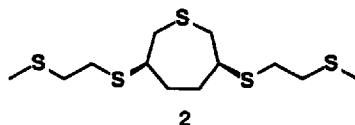
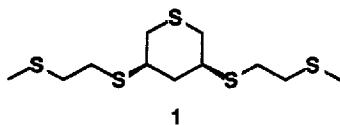
R. Kunz, W. P. Fehlhammer \* ... 331–333

Komplexstabilisierte Alkinyl- und Cycloalkenylisocyanide

F. Hammerschmidt \* ..... 334–335

Einbau von L-[Methyl-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]methionin und 2-[Hydroxy-<sup>18</sup>O]hydroxyethylphosphonsäure in Fosfomycin in *Streptomyces fradiae* – ein ungewöhnlicher Methyltransfer

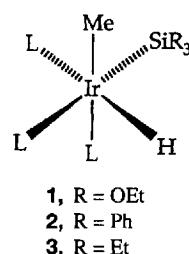
**Ausschließlich 1:1-Komplexe mit Cu<sup>II</sup>-Ionen** bilden die neuartigen Polythioether **1** und **2** mit zentraler, *cis*-disubstituierter Thian- bzw. Thiepaneinheit; mit einem entsprechenden acyclischen Polythioether werden dagegen Komplexe höherer Ordnung erhalten. Es können also auch andere als makrocyclische Thioether wirksame Chelatbildner sein; die stereospezifische Synthese von **1** und **2** zeigt darüber hinaus Wege zu neuartigen Thiacryptanden auf.



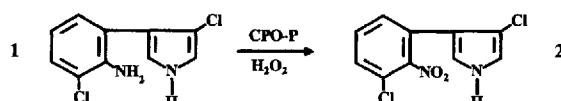
Um den Faktor 5 bis 10 schneller können NOESY-Experimente mit dem hier vorgestellten FAST-NOESY-Verfahren durchgeführt werden, ohne daß die Extraktion von Abstandsinformation unzuverlässig wird. Dazu müssen zusätzlich zur Aufnahme des FAST-NOESY-Spektrums nur die  $T_1$ -Zeiten der Protonen bestimmt werden.

**Kreuz- und Diagonalpeakintensitäten können in ihrem zeitlichen Verlauf** mit den hier beschriebenen eindimensionalen NMR-Experimenten schneller als mit 2D-NOESY-Experimenten gemessen werden. Dies ermöglicht beispielsweise einen rascheren Vergleich der Ergebnisse von Moleküldynamiksimulationen mit experimentellen Daten, wie am Beispiel von Cytosin-9 im Duplex d(CGCGAATTCGCG)<sub>2</sub> gezeigt wird.

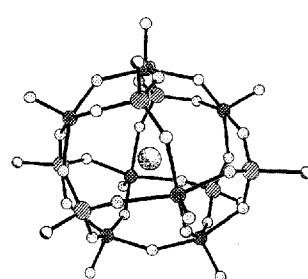
**Ausschließlich Methan** spalten die Iridiumkomplexe **1** und **2** beim Erhitzen ab. Dabei bilden sich durch Metallierung in  $\delta$ -Position eines OEt-Substituenten oder durch Orthometallierung neuartige fünf- bzw. viergliedrige Silametallacyclen; bei Komplex **3** hingegen kommt die ebenfalls a priori denkbare Eliminierung von Et<sub>3</sub>MeSi als Konkurrenzreaktion hinzu. Die Frage C-H- oder C-Si-Eliminierung bei katalytischen Prozessen wie der Hydrosilylierung wird letztlich also auch durch die Art des Substituenten am Silylliganden entschieden. L = PMe<sub>3</sub>.



**Die enzymatische Reaktion**  $\text{Aryl-NH}_2 \rightarrow \text{Aryl-NO}_2$ , deren nichtenzymatische Version drastische Bedingungen erfordert, war bisher kaum untersucht. Aus einem Bakterienstamm der Gattung *Pseudomonas*, der das Antibioticum Pyrrolnitrin **2** produziert, konnte eine Chlorperoxidase (CPO-P) isoliert werden. Sie katalysiert *in vitro* nicht nur Halogenierungen, sondern auch die Oxidation der Vorstufe **1** zu **2**.



Eine Hohlkugel aus quadratischen VO<sub>5</sub>-Pyramiden und PhPO<sub>3</sub>-Tetraedern, in deren Innerem ein Chlorid-Ion eingeschlossen ist, so läßt sich das Anion in **1** beschreiben (Strukturbild rechts). Auf den ersten Blick ähnelt dieses Anion mit seiner kugelförmigen Gestalt bekannten Polyoxoanionen, bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch die nahe Verwandtschaft zu entsprechenden zweikernigen V/P/O-Komplexen und zur Schichtstruktur von  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die über einfache topologische Beziehungen hinaus bis hin zu ähnlichem chemischem Verhalten reicht.



$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{ClV}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6]^{2-}$  **1**

J. M. Desper, S. H. Gellman \* ... 335–338

Neuartige fünffach koordinierende Polythioether – eine Alternative zu makrocyclischen Chelatbildnern

M. Köck, C. Griesinger \* ..... 338–340

FAST NOESY – ein Ansatz zur schnelleren Strukturbestimmung

S. J. F. Vincent, C. Zwahlen, G. Bodenhausen \* ..... 340–344

Selektive Messung der Zeitabhängigkeit des transienten Overhauser-Effekts in NMR-Spektren; Anwendung auf Oligonucleotide

M. Aizenberg, D. Milstein \* ..... 344–346

Konkurrierende Bildung von C-H- und C-Si-Bindungen bei reduktiver Eliminierung: Silametallacyclen durch Metallierung von Silylliganden

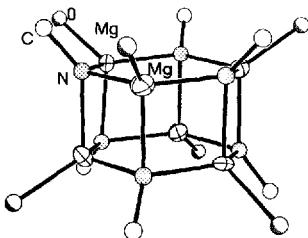
S. Kirner, K.-H. van Pee \* ..... 346–347

Biosynthese von Nitroverbindungen: Die enzymatische Oxidation einer Vorstufe mit Aminogruppe zu Pyrrolnitrin

Y.-D. Chang, J. Salta, J. Zubieta \* ..... 347–350

Synthese und Struktur eines Oxovanadium-(V)-organophosphonat-Clusters mit eingeschlossenem Chlorid-Ion:  $[\text{ClV}_7\text{O}_{12}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6]^{2-}$

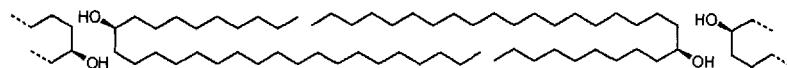
**Ein hexagonales Prisma** aus alternierenden Mg- und N-Atomen, dessen zwei parallele Sechsringe nahezu planar sind, bildet das Molekülgerüst der Titelverbindung (Ph- und THF-Substituenten sind im Bild rechts durch *ipso*-C- bzw. O-Atome dargestellt). Dieses erste gut charakterisierte Mg-Imid kann einfach aus  $\text{Et}_2\text{Mg}$  und  $\text{H}_2\text{NPh}$  in Ether synthetisiert werden.



T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge,  
P. P. Power \* ..... 350–351

Synthese und Struktur des Magnesium-imids  $[(\text{thf})\text{MgNPh}]_6$

**Unsymmetrische molekulare Wechselwirkungen** sind die Ursache dafür, daß sich die aus dem über eine Allylborierung hergestellten Titel-Enantiomer beim Ausfällen aus  $\text{CHCl}_3$  entstehenden Doppelschichten krümmen, während sich aus Lösungen des entsprechenden Racemats Plättchen ohne Kurvatur bilden. Die Kurvatur dieser natürlich vorkommenden Röhrchen läßt sich demnach auf die Chiralität der Alkoholbausteine zurückführen.

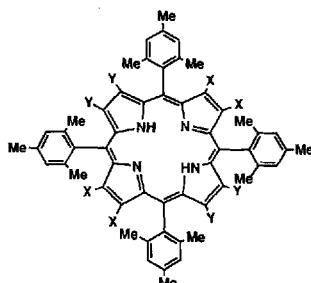


J.-H. Fuhrhop \*, T. Bedurke,  
A. Hahn, S. Grund, J. Gatzmann,  
M. Riederer ..... 351–353

Der Effekt chiraler Doppelschichten:  
Wachsröhrchen aus (S)-Nonacosan-10-ol

**Neue Möglichkeiten nicht nur in der Peptidsynthese** eröffnen Ester von Diethylenglycolmonomethylether. Diese 2-[2-(Methoxyethoxy)ethylester (MEE-Ester) lassen sich durch Lipasen in neutraler Lösung hydrolyseren. Dies überrascht: Bisher war angenommen worden, daß Lipasen nur solche Ester effizient spalten, die wie ihre natürlichen Substrate aus hydrophoben und polaren Teilen bestehen. Bei der Spaltung der MEE-Ester bleiben die Peptidbindungen und die in der Peptid- und Kohlenhydratchemie gebräuchlichen Schutzgruppen erhalten. Erstaunlicherweise lassen sich nicht nur MEE-Ester, sondern sogar Polyethylenglycolester von Peptiden mit Lipasen in neutralem Milieu hydrolyseren.

**Die octahalogenierten Verbindungen 2 sind stärker elektronenziehend substituiert und dennoch leichter zu oxidieren** als die tetrahalogenierten Derivate 1; dieser scheinbare Widerspruch läßt sich aufklären, wenn man die röntgenographisch ermittelten Strukturen beider Verbindungstypen vergleicht. Die Verbindungen 2 weichen ungünstigen Wechselwirkungen durch das Einnehmen einer Sattelkonformation aus, von der bekannt ist, daß sie die Oxidierbarkeit eines Porphyrinsystems erhöht.



1, X = Cl, Br, Y = H  
2, X = Y = Cl, Br

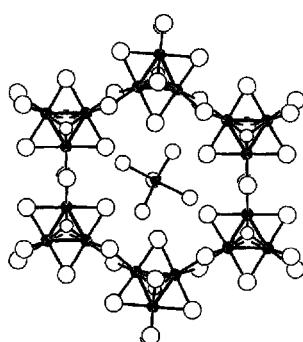
H. Kunz\*, D. Kowalczyk,  
P. Braun, G. Braum ..... 353–355

Enzymatische Hydrolyse hydrophiler Diethylenglycol- und Polyethylenglycolester von Peptiden und Glycopeptiden durch Lipasen

P. Ochsenbein, K. Ayougou,  
D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss \*,  
R. N. Austin, K. Jayaraj,  
A. Gold, J. Terner, J. Fajer ..... 355–357

Einfluß der Konformation auf die Redoxpotentiale von Porphyrinen, die in den  $\beta$ -Pyrrolpositionen halogeniert sind

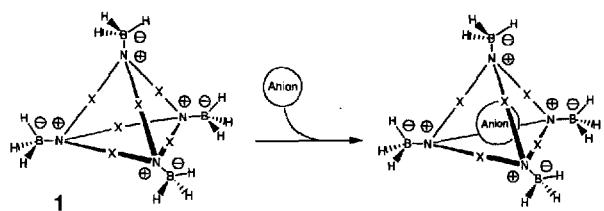
**Aus  $\text{Nb}_3\text{SI}_2$ -Schichten mit neuer Strukturmodifikation** und trigonal-bipyramidalen  $\text{NbI}_5$ -Monomeren, die in nahezu hexagonale Kanäle eingelagert sind, besteht die Titelverbindung (Bild rechts). Diese beiden Komponenten, die isoliert voneinander instabil sind, werden nach physikalischen Messungen und Strukturberechnungen vor allem durch van-der-Waals- und andere Dispersionskräfte zusammengehalten.



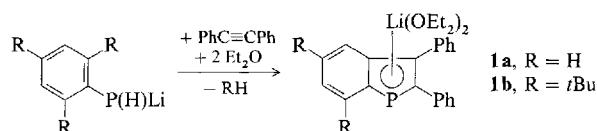
G. J. Miller \*, J. Lin ..... 357–359

In anorganischen Festkörpern stabilisierte kleine Moleküle:  $\text{NbI}_5$ -Monomere in der neuartigen Schichtverbindung  $\text{Nb}_3\text{S}_2\text{I}_{19}$

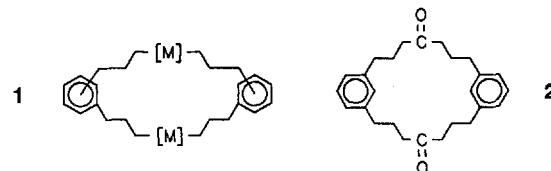
**Anionen als Gäste in elektroneutrale Wirtverbindungen ohne Lewis-Säure-Charakter zu packen** – das ist jetzt erstmals gelungen! Als Wirt fungiert das Boran-Amin-Addukt **1**, Gäste sind z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{CN}^-$ . Voraussetzung für die supramolekulare Einschlußkomplexierung der Anionen ist die exakte Präorganisation der starken B-N-Bindungsdipole. ( $\text{X} = -(\text{CH}_2)_6-$ ).



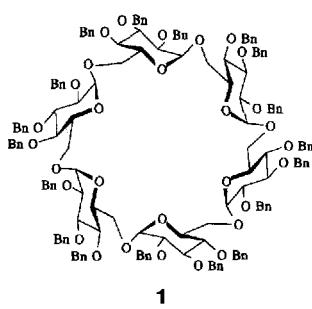
**Phosphindolylolithium-Komplex oder Lithiumsalz mit Phosphindolyl-Anion?** Überraschend wie die Leichtigkeit der Synthese ist die Struktur der Verbindungen **1**: Kristallines **1b** enthält zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle mit  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^3$ -Koordination des Lithium-Ions – dies deutet auf den Übergang vom Komplex zum Anion.



**Der Einbau von Übergangsmetallen in Cyclophan-Gerüste** gelingt mit der „Bistriflat-Methode“, wie am Beispiel von **1**  $[\text{M}] = \text{Os}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  erstmals gezeigt werden konnte. Die Metallkomplexfragmente sind reaktive Zentren. Sie ermöglichen durch ihre reduktive Eliminierung nach CO-Insertion in die M-C- $\sigma$ -Bindungen einen einfachen Zugang zu makrocyclischen Diketonen. Dies wurde für  $[\text{M}] = \text{Fe}(\text{CO})_4$  an der Synthese von **2** quantitativ untersucht.



**Das erste benzilierte 1,6-Analogon 1 des natürlichen  $\alpha$ -Cyclodextrins** wurde jetzt erhalten. Es entstand als Nebenprodukt bei der  $\text{I}^+$ -initiierten Umsetzung eines Pentenylisomaltotriosids (nach Fraser-Reid). Hauptprodukt war das erwartete Trimer.



- K. Worm, F. P. Schmidtchen \*,  
A. Schier, A. Schäfer,  
M. Hesse \* ..... 360–362

**Makrotricyclische Boran-Amin-Addukte:** Die ersten ungeladenen künstlichen Wirtverbindungen ohne Lewis-Säure-Charakter für Anionen

- E. Niecke \*, M. Nieger,  
P. Wenderoth ..... 362–363

**Phosphindolyl-Anionen durch Elimination aus 1-Phosphaallyllithium-Komplexen –  $\eta^5$ - und  $\eta^3$ -Koordination eines Phospholylfragments**

- E. Lindner \*, W. Wassing,  
R. Fawzi, M. Steimann ..... 363–365

**18-, 20- und 22gliedrige Dimetallaortho-,meta- und -para[7,7]cyclophane – die ersten typischen Metallaphane**

- S. Houdier,  
P. J. A. Vottero \* ..... 365–367

**Synthese von benzilierten Cycloisomaltotri- und -hexaosiden**

\* Korrespondenzautor

## BÜCHER

**Grundkurs Chemie** · A. Arni

**Catalytic Chemistry** · B. C. Gates

**A Semiempirical Life** · M. J. S. Dewar

**Handbook of Hot Atom Chemistry** · J.-P. Adloff et al.

**H. Laatsch** ..... 369

**W. A. Herrmann** ..... 370

**G. B. Kauffman, L. M. Kauffman** ..... 370

**E. Henrich** ..... 372

<b>The Chemical Bond. Structure and Dynamics</b> · A. Zewail	<i>B. Dick</i> .....	373
<b>Organic Photochemistry. A Visual Approach</b> · J. Kopecký	<i>J. Leitich</i> .....	374
<b>Michael Faraday and the Royal Institution: The Genius of Man and Place</b> · J. M. Thomas	<i>J. M. McBride</i> .....	375
<b>Super-Acids and Acidic Melts as Inorganic Reaction Media</b> · T. A. O'Donnell	<i>R. Minkwitz</i> .....	376
<b>Neuerscheinungen</b>		377

**Autorenregister und Konkordanz 259****Neue Produkte A-13****Vorschau 378**

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

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

Stickstoffdonoren in der Organometallchemie und in der Homogenkatalyse  
A. Togni und L. M. Venanzi

Nitrilimine: von der Charakterisierung in Matrix zu stabilen Verbindungen  
G. Bertrand und C. Wentrup

Die theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals  
R. F. W. Bader et al.

Chirale Aziridine – Herstellung und stereoselektive Transformationen  
D. Tanner

Die Strukturkorrelationsmethode und Reaktionswege für pentakoordinierte Metallkomplexe  
T. Auf der Heyde

Stereokontrollierte Synthese von Oligonucleosidphosphorothioaten  
W. J. Stec

Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften  
D. Lenz

Digitalis-Forschung in Berlin-Buch – Rückblick und Ausblick  
K. R. H. Repke et al.

Sind polare Organometallverbindungen „Carbanionen“? Der Gegenion-Einfluß auf Struktur und Energie von Alkalimetallverbindungen  
P. von R. Schleyer und C. Lambert

Cyclodextrine als Bausteine supramolekularer Strukturen und Funktionseinheiten  
G. Wenz

Chemische Analyse von anorganischen und organischen Oberflächen und dünnen Schichten mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)  
A. Benninghoven

Geschwindigkeit der Kation-Nucleophil-Reaktionen – Reaktivitätsskalen als Ordnungsprinzip polarer organischer und metallorganischer Reaktionen  
H. Mayr und M. Patz

Sterisch stabilisierte Vesikel  
D. D. Lasic

Über Peptidyl-Prolyl-*cis/trans*-Isomerasen und ihre Effektoren  
G. Fischer