

ANGEWANDTE CHEMIE

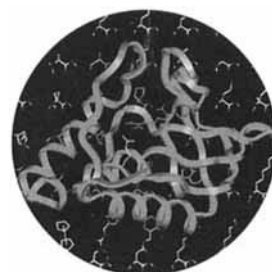
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/6

Seite 663–770

TITELBILD

Das Titelbild zeigt im Vordergrund schematisch die kristallographisch bestimmte Struktur (grün) der Mutante Glu43 → Homoglutamat (gelb) der Staphylococcen-Nuclease. Diese eine nichtnatürliche Aminosäure enthaltende Mutante wurde durch eine neue Methode der gezielten Oligonucleotid-gerichteten Mutagenese biosynthetisch hergestellt. Auf diese Weise können definierte, ortsspezifische Strukturänderungen an Proteinen vorgenommen werden, so daß z.B. physikochemische Untersuchungen an dieser bedeutenden Klasse von Makromolekülen möglich sind. Im Hintergrund sind einige der mehr als einhundert nichtproteinogenen Aminosäuren abgebildet, die ebenso erfolgreich in Proteine eingebaut wurden, z.B. in die Aspartat-Amino-Transferase, die Methionin-Amino-Peptidase, die Ribonucleotid-Reduktase, *ras* p 21, die Staphylococcen-Nuclease sowie in das Lysozym T 4. Mehr über die Methode und ihre Anwendung berichten P. G. Schultz et al. auf Seite 677 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Durch ortsspezifische biosynthetische Oligonucleotid-gerichtete Mutagenese von DNA, bei der ein ausgewähltes Codon durch das Nonsense-Codon UAG ersetzt wird, und mit Suppressor-tRNA, die das Codon AUC enthält und mit einer nichtnatürlichen Aminosäure acyliert ist, gelingt der selektive Einbau dieser Aminosäuren in Proteine und Peptide durch In-vitro-Proteinbiosyntheseapparate, z.B. dem aus *E. coli*. Mit dieser allgemein anwendbaren Methode können Proteine gezielt manipuliert und z.B. bestimmte Aminosäuren durch in ihren sterischen oder elektronischen Eigenschaften nur wenig veränderte ersetzt werden, so daß detaillierte Studien zur Proteinestabilität und -struktur sowie zur Enzymkatalyse möglich werden. Auch Aminosäuren, die biophysikalische Sonden enthalten, können effizient eingebaut werden; an den so markierten Proteinen können dann bislang unübliche Untersuchungen durchgeführt werden.

V. W. Cornish, D. Mendel,
P. G. Schultz* 677–690

Untersuchungen von Struktur und Funktion von Proteinen mit einem erweiterten genetischen Code

Metastabile, „entropiegestützte“ Hochtemperaturverbindungen, Substanzen mit anormalen Oxidationsstufen und solche mit makroskopischen Defekten herzustellen, ist seit der Einführung des CO₂-Lasers keine Hexerei mehr. Daß es eine hohe Experimentierkunst mit enormem apparativen Aufwand ist, steht außer Frage. Nachdem in den achtziger Jahren CO₂-Laser mittlerer Leistung verwendet wurden, kommen jetzt auch CO₂-Hochleistungslaser zum Einsatz, mit denen Reaktionstemperaturen > 3000 °C erreicht werden. Dabei gelang z.B. die Synthese neuer Oxotitanate und -niobate.

S. Möhr,
H. Müller-Buschbaum* 691–697

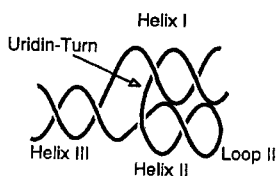
Präparative Festkörperchemie mit CO₂-Hochleistungslasern

Durch die Verwendung von Nanoliter-NMR-Meßzellen gelang erstmals die Direktkopplung der Kapillarelektrophorese mit der ^1H -NMR-Spektroskopie. Wie leistungsfähig diese kombinierte Technik sein wird und ob analytische Fragen mit ihr gelöst werden können, hängt wohl von der Weiterentwicklung des Spulendesigns ab, da die bislang erreichte Auflösung noch zu gering ist.

K. Albert* 699–701

Direktkopplung von Kapillarelektrophorese und ^1H -NMR-Spektroskopie

Zwei Methoden – ein Ergebnis: Durch Fluoreszenzenergietransfermessungen und eine Röntgenstrukturanalyse an Ribozym-Substrat-Komplexen gelangten die Gruppen um Eckstein und McKay unabhängig voneinander zu einem weitgehend übereinstimmenden Strukturmodell für Hammerhead-Ribozyme. Dessen drei Helices sind gestreckt Y-förmig angeordnet (Bild rechts) und werden außer durch Watson-Crick-Basenpaarung noch durch ungewöhnliche Wechselwirkungen stabilisiert.

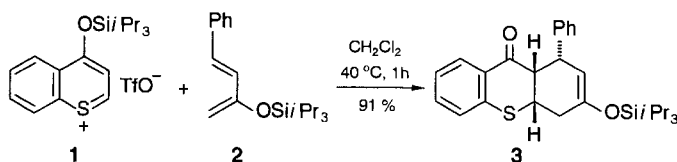


G. Sczakiel* 701–704

Die räumliche Struktur von Hammerhead-Ribozymen

ZUSCHRIFTEN

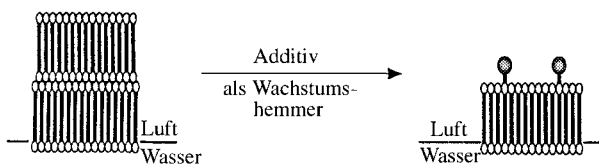
Bis zu drei stereogene Zentren werden bei der präparativ einfachen Kaskadenreaktion von 1-Benzothiopyrylium-Salzen mit 2-Silyloxy-1,3-butadienen, die aus 1,2- und anschließender intramolekularer 1,4-Addition besteht, in einem Schritt aufgebaut. So entsteht aus den in situ gebildeten Ausgangsverbindungen **1** und **2** das all-*cis*-Thioxanthon **rac-3** in 91 % Ausbeute. Die diastereoselektive Synthese solcher Verbindungen war bislang nicht bekannt.



U. Beifuss*, H. Gehm, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt 705–707

Diastereoselektive sequentielle Umsetzung von Benzothiopyrylium-Salzen zu anellierten Benzothiopyranonen

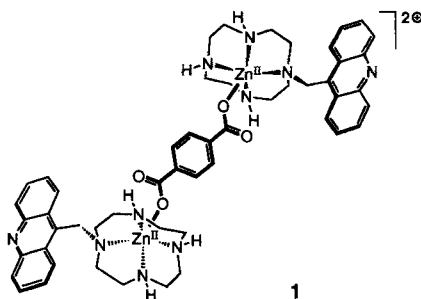
Doppelschichten bildet α,ω -Docosandiol (C_{22} -Diol), wenn es auf Wasser gespreitet wird. Röntgenographisch konnten die Raumgruppe (leicht relaxierte Form von $P2_1/a$) und die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmt werden. Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen, daß die Bildung von Multischichten durch die Zugabe von 10 % $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}$ oder 5 % $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OCH}_2\text{Ph}$ zur Spreitlösung verhindert werden kann (schematisch unten gezeigt). Die Belegung mit der Doppelschicht wurde dabei auf unter 15 % reduziert; der Rest wurde von der Monoschichtphase eingenommen.



J. Majewski, R. Edgar, R. Popovitz-Biro, K. Kjaer, W. G. Bouwman, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz* 707–711

Strukturbestimmung im Grenzbereich zwischen Monoschichten und dreidimensionalen Kristallen; eine Untersuchung nanokristalliner Aggregate von α,ω -Docosandiol an der Grenzfläche Wasser-Luft mit Röntgenbeugung unter streifendem Einfall

Unlöslicher Komplex durch Selbstorganisation. Aus Terephthalat und einem acridinsubstituierten Cyclen- Zn^{II} -Komplex entsteht ein 2:1-Komplex **1**, der durch intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen ein supramolekulares kettenförmiges, in Wasser unlösliches Aggregat bildet. Da die anderen Phthalatisomere sich nicht so verhalten, ist eine selektive Abtrennung von Terephthalat möglich.



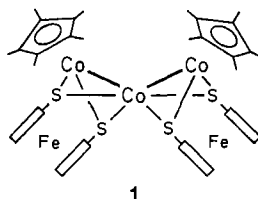
E. Kimura*, T. Ikeda, M. Shionoya, M. Shiro 711–713

Molekulare Erkennung von Terephthalsäure durch supramolekulare Selbstorganisation eines Cyclen- Zn^{II} -Komplexes mit Acridin-Seitenarm

Kleine Ursache – große Wirkung: Ein $n\text{Bu}_3\text{P}$ - statt eines Et_3P -Liganden verändert die Festkörper-NMR-Eigenschaften von Komplexen des Typs **1** drastisch. Ursache ist, daß – obwohl beide Verbindungen in Lösung ^{31}P - A_2 -Spinsysteme aufweisen – im einen Fall auch im Festkörper die ^{31}P -Kerne magnetisch äquivalent sind, im anderen aber nicht. Eine zuverlässige Interpretation von hochaufgelösten Festkörper- ^{31}P -NMR-Spektren erfordert daher unbedingt die Beachtung orientierungsabhängiger Wechselwirkungen in ^{31}P -Spinpaaren.

$\text{trans}[(\text{PR}_3)_2\text{MX}_2]$, M = Pd, Pt **1**

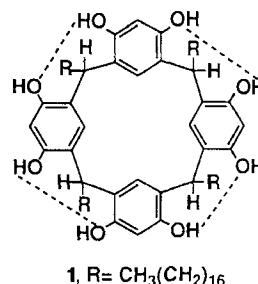
Als Zwei-, Vier- und Sechselektronen-Ligand kann der sperrige 1,1'-Ferrocendithiolato-Ligand $[\text{S}_2\text{fc}]$ in Cp^* -Komplexen der Co-Triade fungieren. Im Co_3 -Komplex **1** überbrückt $[\text{S}_2\text{fc}]$ symmetrisch die Co-Co-Bindungen und stellt sechs Elektronen zur Verfügung. Ungewöhnlich ist hier die offene, V-förmige Co_3 -Kette.



M. Herberhold*, G.-X. Jin,
A. L. Rheingold 716–717

Ein Co_3 -Komplex mit gewinkelter Tri-
metall-Kette und andere 1,1'-Ferrocendi-
thiolato-Komplexe

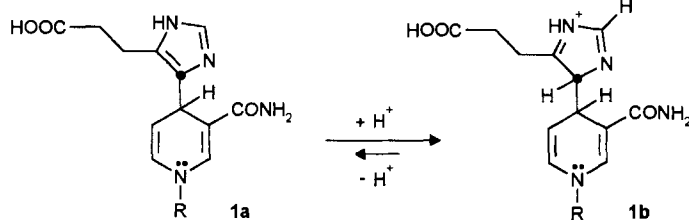
Das Resorcin-Octadecanal-Cyclotetramer 1 bildet einen Ionenkanal in einer planaren Lipid-Doppelschicht, mit dem ein stabiles Leitfähigkeitsniveau bei wohldefinierten Übergängen zwischen offener und geschlossener Form beobachtet wird. Der Kanal unterscheidet K^+ - und Na^+ -Ionen ebenso wie Kationen von Anionen mit einem Permeabilitätsquotienten von 3 bzw. 20. Rb^+ -Ionen blockieren den K^+ -Ionenstrom.



Y. Tanaka, Y. Kobuke*,
M. Sokabe 717–719

Ein nichtpeptidischer Ionenkanal mit K^+ -
Selektivität

Nicht die aromatische Form 1a, sondern die nicht-aromatische Form **1b** des Enzym-Inhibitor-Komplexes ist im aktiven Zentrum der Urocanase dominierend. Dies kann man durch spezifische ^{13}C -Markierung NMR-spektroskopisch in situ beobachten. Durch Einsatz von $(4\text{-}^{13}\text{C})\text{NAD}^+$ enthaltender Urocanase und dem markierten Inhibitor $(5'\text{-}^{13}\text{C})\text{Imidazolpropionsäure}$ konnte das enzymgebundene Addukt charakterisiert werden. ● = ^{13}C , R = Adenosindiphosphatribosyl.



C. Schubert, H. Röttele,
M. Spraul, J. Réty* 719–721

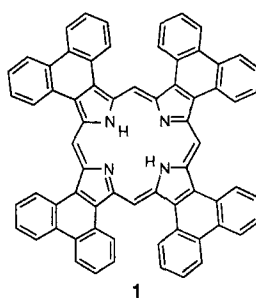
Zum Mechanismus der Urocanase-Reak-
tion: ^{13}C -NMR-spektroskopische Beob-
achtung des enzymgebundenen NAD^+ -In-
hibitor-Adduktes

Höchst energieeffizient und sicher Ethan zu Ethylen umzusetzen, gelingt durch die gleichzeitige exotherme oxidative Dehydrierung und das endotherme Cracken von Ethan in Gegenwart von Wasserdampf und begrenzter O_2 -Zufuhr. Die Verwendung des thermisch und hydrothermal sehr stabilen Trägerkatalysators $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{SA 5205}$, verdünnt mit dem inerten Trägermaterial, führt dazu, daß für diesen Prozeß nur eine geringe oder gar keine äußere Wärmezufuhr benötigt wird.

V. R. Choudhary*, B. S. Uphade,
S. A. R. Mulla 721–723

Kopplung des endothermen thermischen
Crackens mit der exothermen oxidativen
Dehydrierung von Ethan zu Ethylen unter
Verwendung eines verdünnten $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$ -
Katalysators

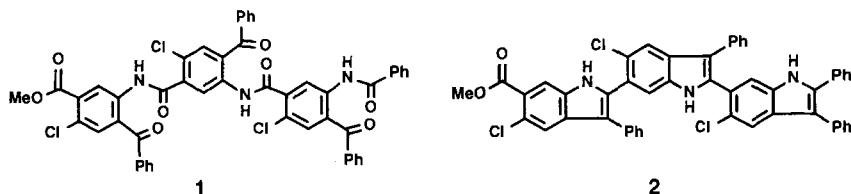
Durch Cyclotetramerisierung eines Hydroxymethyl-phenanthropyrrols konnte das hochkonjugierte Porphyrin **1** mit vier anellierten Phenanthrenringen erhalten werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man für die 68 Kohlenstoffatome des Dikations dieses hochsymmetrischen Heptadecacyclus – die Neutralverbindung ist extrem schwer löslich – lediglich neun Signale.



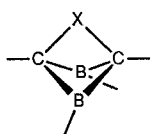
T. D. Lash*, B. H. Novak 723–725

Tetraphenanthro[9,10-*b*:9,10-*g*:9,10-*l*:9,10-*q*]porphyrin, ein neues hochkonjugiertes
Porphyrinderivat

Eine bemerkenswert hohe Chemo- und Regioselektivität wurde bei der einstufigen McMurry-Reaktion zwischen Keton- und Amid-Carbonylgruppen festgestellt. Dabei wird die aktive niedervalente Titanspezies erst nach der Komplexbildung von TiCl_3 durch die Carbonylgruppen gebildet und somit genau dort, wo sie zur reduktiven Kupplung führt. In einer reißverschlußartigen Folge von Carbonylkupplungen entsteht z. B. aus **1** die Verbindung **2** in 86% Ausbeute.



Nur teilweise verloren gehen die nicht-klassischen Eigenschaften von 1,5-Dicarba-pentaboranen **1** (= 2,4,5-Triborabicyclo[1.1.1]-pentanen), wenn ein Boratom durch ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom (**2–4**) ersetzt wird. Ursache dafür ist der Ersatz von C-B- durch C-C- oder C-Si-Hyperkonjugation.



- 1 : X = BR
2 : X = CH₂
3 : X = C=C(SiMe₃)₂
4 : X = SiMe₂

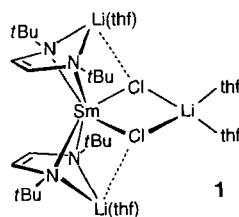
A. Fürstner*, A. Ptock, H. Weintritt,
R. Goddard, C. Krüger 725–728

Titaninduzierte Zipper-Reaktionen

M. Menzel, C. Wieczorek, S. Mehle,
J. Allwohn, H.-J. Winkler,
M. Unverzagt, M. Hofmann,
P. von R. Schleyer, S. Berger,
W. Massa, A. Berndt* 728–731

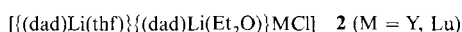
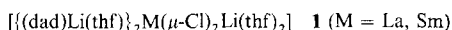
Heterobicyclo[1.1.1]pentane mit zwei Bor-
atomen als Elektronenmangelzentren

Einfach zu synthetisieren und gut löslich sind die neuen (1,4-Diaza-1,3-dien)-Komplexe **1** und **2**, die als alternative Edukte für die häufig in der Organolanthanoidchemie eingesetzten Cyclopentadienyllanthanoidhalogenide in Frage kommen. Die Ähnlichkeit von Cp-Liganden und der [(dad)Li]⁺-Einheit zeigt die Struktur rechts von **1** (M = Sm); aufgrund des geringeren Lanthanoid-Ionenradius haben die Komplexe **2** eine andere Struktur.

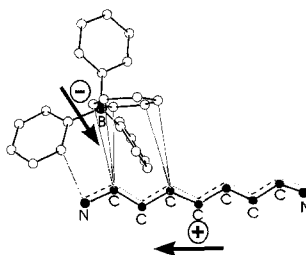


H. Görls, B. Neumüller,
A. Scholz, J. Scholz* 732–735

Lanthanoidkomplexe mit [(dad)Li]⁺-Ligan-
den – neue Ausgangsverbindungen in der
Organolanthanoidchemie



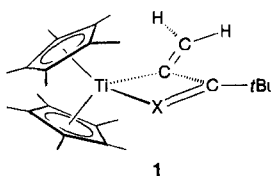
Das im Festkörper unsymmetrisch angeordnete BPh₄[−]-Gegenion polarisiert das Polymethin- π -Elektronensystem von **1** so stark, daß erstmals die Verzerrung des ansonsten symmetrischen Farbstoff-Kations nachgewiesen werden konnte. Die der Polymethinkette nahen Phenylringe positivieren die linke Molekülhälfte (Bild rechts), so daß eine Bindungslängenalternanz resultiert.



L. Dähne*, G. Reck 735–737

Deformation von Polymethinstrukturen
durch intermolekulare Wechselwirkungen

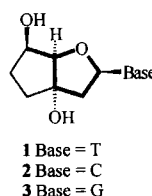
Die verminderte Elektrophilie des Ti-Zentrums durch die Cp^{*}-Liganden und die sp²-Hybridisierung der Ring-C-Atome bewirken die Stabilität von **1** (X = N, P), so daß erstmals ein 1-Aza- und ein 1-Phospha-2-titanacyclobut-4-en röntgenographisch charakterisiert werden konnten. Die Metallacyklen **1** entstehen beim Abfangen des $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ -Intermediats mit *t*BuCN (X = N) oder *t*BuCP (X = P), jedoch über unterschiedliche Mechanismen.



R. Beckhaus*, I. Strauß,
T. Wagner 738–740

Synthese und Struktur von 1-Aza- und
1-Phospha-2-titanacyclobut-4-enen

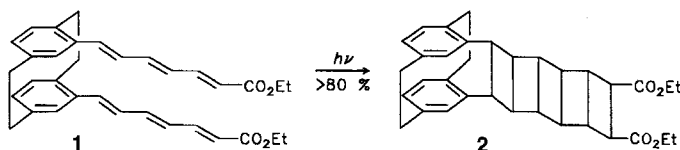
Eine bevorzugte Komplexierung komplementärer RNA an der Hoogsteen-Bindungsstelle der Nucleobase ist die Konsequenz der Zuckermodifikation in Oligonucleotiden des Bicyclodesoxyguanosins **3**. Außerdem weisen Experimente zur Tripelhelixbildung von Oligonucleotiden mit Bicyclothymidin **1** und Bicyclodesoxycytidin **2** auf spezifische Unterschiede in der bevorzugten Zuckerkonformation der Nucleoside im dritten Strang hin.



M. Bolli, C. Leumann* 740–742

Tripelhelixbildung von Oligonucleotiden mit [(3′S,5′R)-2′-Desoxy-3′,5′-ethano-β-D-ribofuranosyl]nucleosid(„Bicyclodesoxynucleosid“)-Bausteinen

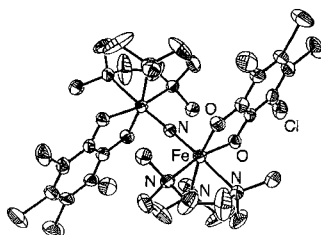
Die steuernde Rolle des Kristallgitters in vielen Festkörperreaktionen kann der starre [2.2]Paracyclophanspacer bei photochemischen Prozessen in Lösung übernehmen. So entsteht beim Bestrahlen des bisvinylgen Cinnamophans, **1**, das [5]Ladderan **2** in guter Ausbeute.



H. Hopf*, H. Greiving, P. G. Jones, P. Bubenitschek 742–744

Topochemische Reaktionskontrolle in Lösung

Sehr starke antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Fe-Zentren liegen in den N-verbrückten Komplexen **1** und **2** vor, wobei in **1** (Bild rechts) mit symmetrischer [Fe^{IV}=N=Fe^{IV}]-Einheit ein *S* = 0-Grundzustand und in **2** mit unsymmetrischer Fe^{III}–N=Fe^{IV}-Brücke ein *S* = 3/2-Grundzustand resultiert. **2** entsteht bei der Photolyse von [Fe^{III}(cat)N₃] und kann mit Br₂ zu **1** oxidiert werden. L = Trimethyltriazacyclononan, cat = Tetrachlorcatechol(2–).

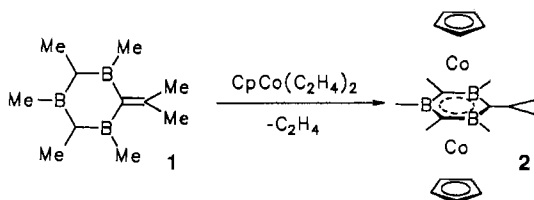


T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt 744–747

μ-Nitridodieisenkomplexe mit asymmetrischem [Fe^{IV}≡N–Fe^{III}]⁴⁺- und symmetrischem [Fe^{IV}=N=Fe^{IV}]⁵⁺-Strukturelement



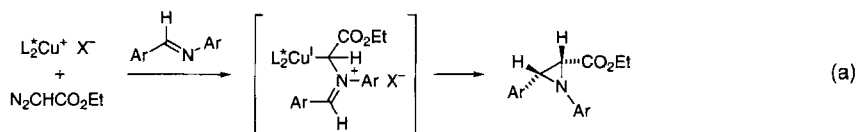
Durch eine CpCo-induzierte H-Wanderung und -Eliminierung in **1** entsteht der olivgrüne, paramagnetische Tripeldeckerkomplex **2** mit dem neuen 1,3,5-Triboratabenzol-Brückenliganden. Der B₃C₃-Ring ist planar und die B–C-Abstände sind nahezu gleich lang. **2** läßt sich mit AgBF₄ leicht zum diamagnetischen 2⁺BF₄[–] oxidieren.



T. Deforth, H. Pritzkow, W. Siebert* 748–749

Ein μ-η⁶:η⁶-1,3,5-Triboratabenzolbis-(cyclopentadienylcobalt)-Tripeldeckerkomplex

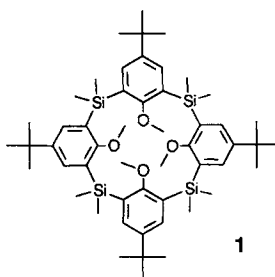
Über ein metallkomplexiertes Azomethin-Ylid verläuft wahrscheinlich die kupferkatalysierte Addition von Diazoestern an Diarylimine [Gl. (a)]. Dabei cyclisiert die Zwischenstufe diastereo- und enantioselektiv (≤ 67% ee) zu Diarylaziridinen, wenn das Metallatom durch einen chiralen Liganden L*, z.B. Bis(dihydrooxazol)-Verbindungen, komplexiert ist.



K. B. Hansen, N. S. Finney, E. N. Jacobsen* 750–752

Carbenoidübertragung auf Imine: eine neue asymmetrische katalytische Synthese von Aziridinen

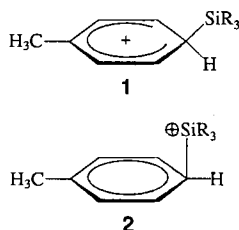
Aus einfachen Ausgangsmaterialien lassen sich durch Deprotonierung und Reaktion mit Me_2SiCl_2 siliciumverbrückte Makrocyclen unterschiedlicher Ringgröße herstellen. So konnten aus Heterocyclen wie Furan oder Thiophen Sila[1₄]- und Sila[1₆]-phane sowie aus *para-tert*-Butylanisol das erste Silacalix[4]aren **1** synthetisiert werden.



B. König*, M. Rödel,
P. Bubenitschek, P. G. Jones 752–754

Siliciumverbrückte Makrocyclen – Synthese von Silacalixarenen

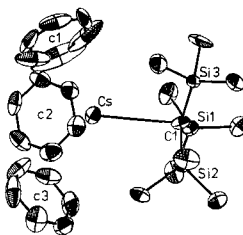
σ -Komplex 1 oder π -Komplex 2? Diese Frage wird bei $[\text{R}_3\text{Si-Aren}]^+$ -Addukten kontrovers diskutiert. Die hier vorgestellten Gasphasenstudien für Aren = Toluol liefern überzeugende Belege für das Vorliegen des σ -Komplexes **1** zumindest in diesem Medium.



F. Cacace*, M. Attinà,
S. Fornarini 754–756

$[\text{R}_3\text{Si-Aren}]^+$ - σ -Komplexe in der Gasphase

Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkalimetallverbindungen MR ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) können aus RH und MMe synthetisiert werden. Im Kristall ist RbR aus linearen Ketten von Rb^+ - und verzerrt planaren R^- -Ionen aufgebaut, während CsR isolierte Ionenpaare bildet, die durch C_6H_6 -Solvensmoleküle abgesättigt sind (Bild rechts).



C. Eaborn, P. B. Hitchcock,
K. Izod, J. D. Smith* 756–757

Synthesen und Strukturen von $\text{RbC}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{CsC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3.5 \text{C}_6\text{H}_6$: ein ein-dimensionaler ionischer und ein molekularer Festkörper

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Der clevere Organiker. Leitfaden zum Erfolg in der Synthese · H. J. E. Loewenthal,
E. Zass

S. Kirschbaum, H. Waldmann 759

Modern Medicinal Chemistry · J. B. Taylor, P. D. Kennewell

A. Giannis 759

Chemistry and Light · P. Suppan

D. Wöhrle 760

Shape in Chemistry. An Introduction to Molecular Shape and Topology ·
P. G. Mezey

D. H. Rouvray 761

Autorenregister und Konkordanz 763

Stichwortregister 762

Vorschau 764

Neue Produkte 673

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