

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**1995**  
**107/15**

Seite 1661–1796

## TITELBILD

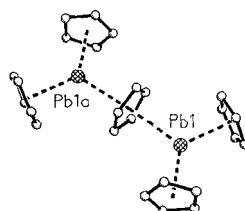
Das Titelbild zeigt eine Tabakpflanze (*Nicotiana tabacum*) und im Vordergrund die chemische Formel von Jasmonsäure sowie zwei Gaschromatogramme. Im oberen Chromatogramm ist das Duftstoffspektrum einer unbehandelten, im unteren das einer mit dem Pflanzenhormon Jasmonsäure behandelten Pflanze wiedergegeben. Man erkennt gut, daß nach der Inkubation zahlreiche flüchtige Substanzen biosynthetisiert und an die Luft abgegeben werden. Bei diesen Duftstoffen handelt es sich um Mono- und Sesquiterpene, Acetogenine, aromatische Alkohole und Ester sowie Indol, die der pflanzlichen Verteidigung dienen und in einigen Fällen sogar als intra- oder interspezifische Warnsignale fungieren können. Die Wirkung von Jasmonsäure auf Tabak und weitere ausgewählte Zier- und Nutzpflanzen beschreiben W. Boland et al. auf den Seiten 1717 ff. Die Aufnahme der Tabakpflanze stammt von Professor Wilhelm Barthlott, Bonn.



## AUFSÄTZE

Inhalt

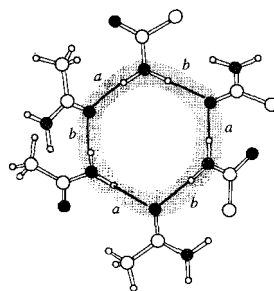
**Neue Reaktionen, neue Strukturen, neue Bindungssituationen** – das charakterisiert die in diesem Aufsatz beschriebene Chemie. Noch vor wenigen Jahren war die Existenz von Molekülen mit Bindungen zwischen „frühen“ und „späten“ Hauptgruppenmetallen nicht gesichert, jetzt ist z.B.  $\text{Ph}_3\text{SnLi}$  nach allen Regeln der Kunst charakterisiert. Typisch für diesen neuen Zweig der „metallorganischen Koordinationschemie“ ist auch das rechts gezeigte Ion  $[\text{Cp}_5\text{Pb}_2]^-$ , das in dem Komplex  $[\text{Li}([12]\text{-Krone-4})_2][\text{Cp}_5\text{Pb}_2][\text{Cp}_9\text{Pb}_4]$  vorliegt.



M. A. Paver, C. A. Russell,  
D. S. Wright\* ..... 1679–1688

Struktur und Bindung bei metallorganischen Anionen von schweren Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe

**Nur vier Deskriptoren oder eine Kombination davon** benötigt man, um Wasserstoffbrückenbindungsmuster in organischen Kristallen zu beschreiben und zu klassifizieren: einen Ring (wie in der rhomboedrischen Form von Acetamid rechts), eine Kette, den diskreten und den intramolekularen Typ. Die Prozeduren, um diese Deskriptoren zu entwickeln, werden ebenso vorgestellt wie ihr Nutzen für das Erkennen und Definieren von Wasserstoffbrückenbindungsfunktionalitäten, die die Grenzen traditioneller chemischer Funktionalität überschreiten.



J. Bernstein\*, R. E. Davis\*, L. Shimoni,  
N.-L. Chang ..... 1689–1708

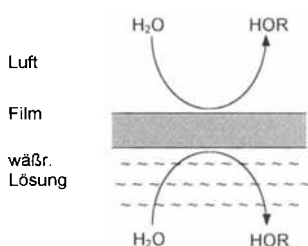
Muster aus H-Brücken: ihre Funktionalität und ihre graphentheoretische Analyse

**Die Vorteile der wäßrigen Zweiphasenkatalyse** – leichte Katalysatorabtrennung, ressourcenschonende Verfahren etc. – lassen sich nach neuesten Forschungen auch dann nutzen, wenn die Edukte zu wenig wasserlöslich sind und der Transfer von organischem Substrat in die wäßrige Phase oder wenigstens an die Phasengrenze behindert ist. Der Einsatz von „Promotorliganden“ oder von Katalysatoren mit „teilperfluorierten“ Liganden ermöglicht eine *homogene Zweiphasenkatalyse*, die die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse ideal kombiniert.

B. Cornils\* ..... 1709–1711

Neue Wege der homogenen Zweiphasenkatalyse

**Besonders dünne Oxidschichten von 4,3 nm** – bislang betrug die Schichtdicke mindestens 50 nm – wurden mit einem neuen Verfahren des Solution-Sol-Gel-Prozesses (SSG) erhalten. Hierbei wird das Metallalkoxid als Film auf eine wäßrige Phase aufgebracht und kann somit auf *beiden* Seiten des Films hydrolysiert werden (Bild rechts). Diese dünnen Filme lassen sich auch gut auf andere Substrate übertragen. Darüber hinaus gelang mit dem SSG-Prozeß erstmals die Herstellung von Röhren mit Außendurchmessern von 0,05–1,00 µm.

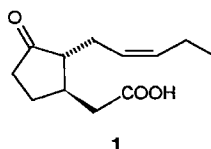


H. Reuter\*,  
M.-T. Brandherm ..... 1712–1714

Neue Dimensionen beim Sol-Gel-Prozeß

## ZUSCHRIFTEN

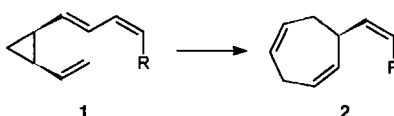
**Nicht nur negative Effekte** wie Blattfall und Alterungsprozesse werden durch das Pflanzenhormon Jasmonsäure **1** ausgelöst, sondern auch stimulierende wie das Wurzelwachstum und das Spiralisieren von Ranken. Jasmonsäure induziert darüber hinaus die Freisetzung von Duftstoffen, die als Warnsignal bei der pflanzlichen Verteidigung fungieren können, wobei zum Teil nur sehr geringe Konzentrationen an Jasmonsäure erforderlich sind, beispielsweise  $100 \text{ nmol mL}^{-1}$  bei der Tabakpflanze. Das strukturverwandte Phytotoxin Coronatin wirkt sogar bis zu einer Schwellenkonzentration von  $1 \text{ nmol mL}^{-1}$  duftinduzierend.



W. Boland\*, J. Hopke, J. Donath,  
J. Nüske, F. Bublitz ..... 1715–1717

Jasmonsäure- und Coronatin-induzierte Duftproduktion in Pflanzen

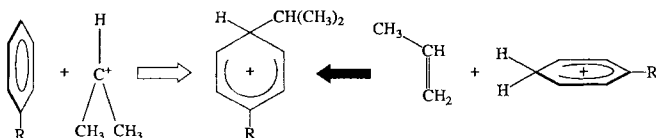
**Ein etwa 100mal aktiveres Sexualpheromon** als das Cyclohepta-1,4-dien **2** ( $R = C_2H_5$ , Ectocarpen) ist dessen Biosynthesevorstufe **1**. Dieses thermolabile, *cis*-disubstituierte Cyclopropan ist der eigentliche Signalstoff der marinen Braunalge *Ectocarpus siliculosus*. Die [3,3]-sigmatrope Umlagerung von **1** in **2** ist mit einer Halbwertszeit von 21 min bei  $18^\circ\text{C}$  die schnellste bekannte Reaktion zur spontanen Inaktivierung eines Sexualpheromons.



W. Boland\*, G. Pohnert,  
I. Maier ..... 1717–1719

Pericyclische Reaktionen in der Natur – Inaktivierung von Algenpheromonen durch spontane Cope-Umlagerung

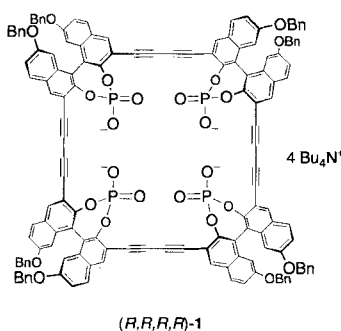
**Vertauschte Rollen des Elektrophils und Nucleophils** in bezug auf konventionelle Friedel-Crafts-Reaktionen (Aren plus Carbenium-Ion), d.h. ein eigenständiger Mechanismus, konnten für aromatische Alkylierungen in der Gasphase nachgewiesen werden. Hier reagiert ein Arenium-Ion mit einem Olefin in einem aus beiden Komponenten gebildeten Komplex (Bild unten).



M. Aschi, M. Attinà,  
F. Cacace\* ..... 1719–1721

Die Crafts-Friedel-Reaktion: aromatische Alkylierung innerhalb eines [Arenium-Ion-Olefin]-Komplexes in der Gasphase

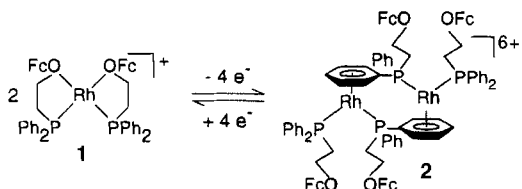
**Sogar in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels** (bis zu 20 Vol.-% CD<sub>3</sub>OD!) komplexiert das optisch aktive Cyclophan-Tetraanion in (*R,R,R,R*)-**1** Kohlenhydrate wie 1-*O*-Octyl- $\beta$ -D-glycopyranosid. Auch neutrale Cyclophane mit solch hoch präorganisierten Hohlräumen sind als Rezeptoren für Kohlenhydrate geeignet. Die Makrocyclen wurden durch Glaser-Hay-Kupplung eines neuartigen chiralen, diethinylierten 1,1'-Binaphthyls hergestellt.



S. Anderson, U. Neidlein, V. Gramlich,  
F. Diederich\* ..... 1722–1724

Eine neue Klasse chiraler, von 1,1'-Binaphthyl abgeleiteter Cyclophan-Rezeptoren: Komplexierung von Pyranosiden

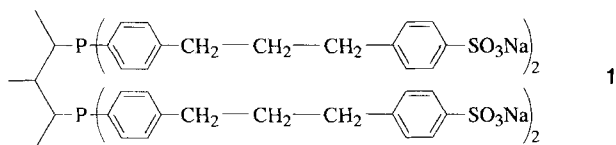
**Die elektrochemische Beeinflussung der Umgebung von Übergangsmetallzentren** gelingt mit redoxschaltbaren semilabilen Liganden (RHL): Die elektrochemische Oxidation des RHL-Rh<sup>I</sup>-Komplexes **1** führt über eine Dimerisierung schrittweise zu **2**. In Lösung ist bei geringen Konzentrationen **1** die dominierende Verbindung, während bei höheren Konzentrationen und im Festkörper die reduzierte Form von **2** (**2** = **2** + 4 e<sup>-</sup>) bevorzugt wird. Fc = Ferrocenyl, Gegenion = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.



E. T. Singewald, C. A. Mirkin\*,  
C. L. Stern ..... 1725–1728

Ein redoxschaltbarer semilabiler Ligand: Beeinflussung der Koordinationssphäre eines Rh<sup>I</sup>-Komplexes

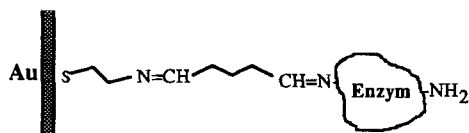
**Einfach und in guten Ausbeuten sulfonierbar** werden chirale Arylphosphane, wenn sie C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten enthalten. Das auf diese Art synthetisierte Diphosphan **1** ist oberflächenaktiv und erhöht die Aktivität und Selektivität von Rh-Katalysatoren bei der asymmetrischen Hydrierung von Zimtsäurederivaten in zweiphasigen Systemen.



H. Ding, B. E. Hanson\*,  
J. Bakos ..... 1728–1730

Synthese eines oberflächenaktiven chiralen Diphosphans und seine Verwendung zur Hydrierung von prochiralen Olefinen

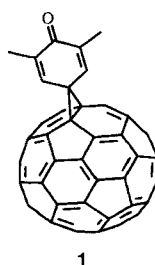
**Mehrlagige Anordnungen aus Glucose-Oxidase oder Glutathion-Reduktase** auf Au-Elektroden lassen sich durch ein Ferrocen-Nitrospiropyran bzw. ein Bipyridinium-Nitrospiropyran als photoisomerisierbare Elektronenträger reversibel aktivieren und deaktivieren. Die Verankerung der ersten Enzymlage ist unten schematisch dargestellt.



M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon,  
E. Katz, I. Willner\* ..... 1730–1733

Photoschaltbare elektrische Kommunikation von Glucose-Oxidase und Glutathion-Reduktase mit Elektrodenoberflächen durch photoisomerisierbare Redoxvermittler

**Ein deutlich besserer Elektronenacceptor** als das gesättigte Analogon mit Cyclohexanon-Teilstruktur und als C<sub>60</sub> ist das ungesättigte Spiromethanofulleren **1**. Dies ist auf ausgeprägte „Through-space“-Wechselwirkungen zwischen Addend und Kohlenstoffcluster zurückzuführen.



M. Eiermann, R. C. Haddon, B. Knight,  
Q. C. Li, M. Maggini, N. Martín,  
T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki,  
F. Wudl\* ..... 1733–1735

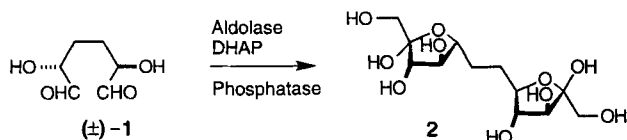
Elektrochemischer Nachweis von „Through-space“-Wechselwirkungen in Spiromethanofullerenen

**Neue Erkenntnisse zum Mechanismus der Spleißreaktion von Proteinen** lieferte der Ersatz des konservierten Ser1082-Rests an der stromaufwärts gelegenen Spleißstelle durch *O*-(2-Nitrobenzyl)serin mit Hilfe einer chemisch aminoacylierten Suppressor-tRNA bei einer selbstspleißenden DNA-Polymerase aus *Thermococcus litoralis*. Das Vorläuferprotein wurde in voller Länge exprimiert; das Spleißen erfolgte jedoch nur beim Bestrahlen.

S. N. Cook, W. E. Jack, X. Xiong,  
L. E. Danley, J. A. Ellman, P. G. Schultz,  
C. J. Noren\* ..... 1736–1737

Photochemisch induziertes Proteinspleißen

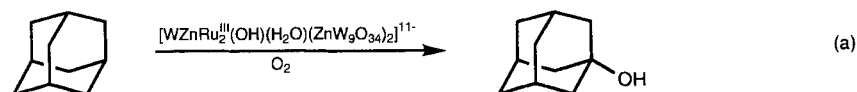
**Schwanz,Schwanz-C,C-verknüpfte Pyranosen oder Furanosen wie 2** mit disaccharid-ähnlicher Struktur wurden aus hydroxylierten Dialdehyden wie 1 unter Katalyse durch Aldolasen erhalten. Schlüsselschritt ist die doppelte Addition von Dihydroxy-acetonphosphat. Bei thermodynamisch selektierender Reaktionsführung lassen sich bis zu sechs Stereozentren im Produkt kontrollieren.



O. Eyrisch, W.-D. Fessner\* ... 1738–1740

Disaccharid-Mimetica durch enzymatische Tandem-Aldoladditionen

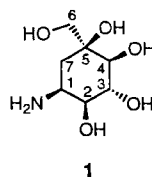
**Atmosphärendruck, 24 Stunden und 80°C** sind die Reaktionsbedingungen, unter denen das Titel-Polyoxometallat selektiv die Hydroxylierung von tertiären Kohlenstoffzentren in Alkanen durch molekularen Sauerstoff katalysiert [Gl. (a)]. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Suche nach Wegen,  $O_2$  direkt zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen einsetzen zu können, von großem Interesse.



R. Neumann\*, A. M. Khenkin,  
M. Dahan ..... 1740–1742

Die Hydroxylierung von Alkanen mit molekularem Sauerstoff, katalysiert durch das Ruthenium-substituierte Polyoxometallat  $[WZnRu_2^{III}(OH)(H_2O)(ZnW_9O_{34})_2]^{11-}$

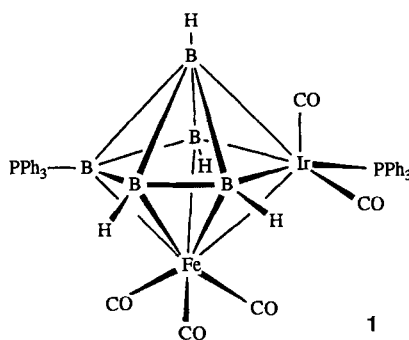
**Einfach und auf andere Pseudozucker** übertragbar ist die Reaktionssequenz zur Herstellung des  $\alpha$ -D-Glucosidase-Inhibitors Valiolamin 1 und dessen dreier Diastereomere aus 1,3,4,5-Tetrahydrocyclohexancarbonsäure (Chinasäure). Glycosidase-Inhibitoren wie 1 werden als Chemotherapeutica, z.B. gegen HIV-Viren, eingesetzt.



T. K. M. Shing\*,  
L. H. Wan ..... 1742–1744

Enantiospezifische Synthesen von Valiolamin und dessen (1*R*)-, (2*R*)-, (1*R*,2*R*)-Diastereomeren aus (–)-Chinasäure

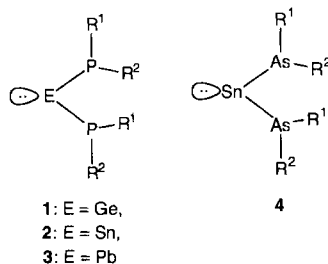
**Als eine pentagonal-pyramidale  $B_5$ Ir-Einheit**, die von einer  $Fe(CO)_3$ -Gruppe überkappt ist, läßt sich die Titelverbindung 1 beschreiben. Der *closo*- $B_5FeIr$ -Cluster 1 entsteht aus  $[Fe_2(CO)_9]$  und dem Iridahexaboran *nido*- $[B_5H_8\{Ir(CO)(PPh_3)_2\}]$  und wurde NMR-spektroskopisch und durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert.



J. Bould, N. P. Rath,  
L. Barton\* ..... 1744–1746

*closo*- $[B_5H_4PPh_3\{Fe(CO)_3\}-\{Ir(CO)_2PPh_3\}]$ : das erste strukturell charakterisierte *closo*-Heterodimetallheptaboran

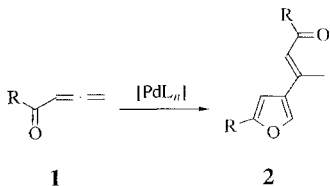
**Die ungewöhnliche, tiefgrüne Farbe** der kristallinen, stabilen Singulett-Carben-Homologe 1–4 spiegelt die im Vergleich zu anderen bisher bekannten Homologen erhebliche Destabilisierung der HOMOs wider. In Lösung und im Kristall liegen 1–4 monomer vor, nicht zuletzt weil zwischen den F-Atomen der sterisch anspruchsvollen Reste  $R^1$  und den elektronenarmen Metallzentren E überraschenderweise keine Donor-Acceptor-Wechselwirkungen bestehen.  $R^1 = Si(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_2F$ ,  $Si(tBu)(2,4,6-iPr_3C_6H_2)F$ ;  $R^2 = SiPr_3$ .



M. Drieß\*, R. Janoschek\*, H. Pritzkow,  
S. Rell, U. Winkler ..... 1746–1749

Diphosphanyl- und Diarsanyl-substituierte Carben-Homologe: German-, Stannan- und Plumbandiyle mit bemerkenswerten elektronischen Strukturen

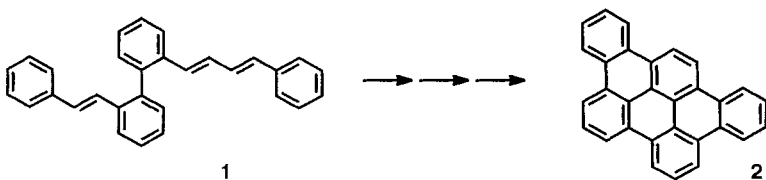
**Erstaunlich regioselektiv** und in guten Ausbeuten entstehen 2,4-disubstituierte Fura-  
ne **2** durch die Pd-katalysierte Cycloisomerisierung/Dimerisierung von einfach zu-  
gänglichen terminalen Allenylketonen **1** ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ). Dabei wird **2** ausschließ-  
lich mit (*E*)-konfigurierter trisubstituierter Doppelbindung an C4 gebildet. Bemer-  
kenswert ist, daß auch Allenylketone **1** mit  $R = \alpha\text{-Halogenalkyl}$  und Iodaryl glatt zu  
**2** reagieren.



A. S. K. Hashmi\* ..... 1749–1751

Übergangsmetallkatalysierte Dimerisie-  
rung von Allenylketonen

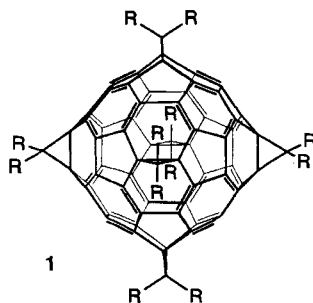
**Ein unkonventioneller Weg zu planaren Graphitfragmenten** wurde nun mit der origi-  
nellen Synthese von aromatischen Polycyclen wie **2** beschrieben: Durch Diels-Alder-  
Reaktion von **1**, anschließende Aromatisierung und oxidative Aryl-Aryl-Verknüp-  
fung wurde **2** ( $C_{30}H_{16}$ ) in hohen Ausbeuten erhalten. Analog konnte auch bereits  
das größere Graphitfragment  $C_{54}H_{22}$  erhalten werden.



M. Müller, H. Mauermann-Düll,  
M. Wagner, V. Enkelmann,  
K. Müllen\* ..... 1751–1754

Eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-  
Route von stilbenoiden zu ausgedehnten  
aromatischen Kohlenwasserstoffen

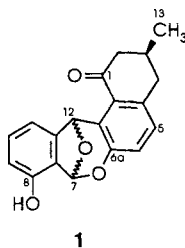
**Ein templataktiviertes Fullerengerüst** ist der Schlüs-  
sel für die sehr einfache Synthese des stabilen,  $T_h$ -  
symmetrischen  $C_{60}$ -Hexaadduktes **1** ( $R = \text{COOEt}$ )  
in hohen Ausbeuten. Die Daten aus der Kristall-  
strukturanalyse von **1** zeigten eine gegenüber  $C_{60}$   
erhöhte Aromatizität innerhalb des verbleibenden  
benzoiden  $\pi$ -Elektronensystems.



I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer,  
A. Hirsch\* ..... 1755–1757

Reversible Templataktivierung äquatoria-  
ler Doppelbindungen des  $C_{60}$ -Gerüsts:  
regioselektive Direktsynthese, Struktur  
und aromatische Eigenschaften von  
 $T_h\text{-}C_{66}(\text{COOEt})_{12}$

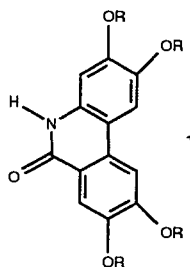
**Naturstoffe wie 1 mit neuartigen Molekülgerüsten**  
produzieren die Mutanten 1114-2 von *Streptomyces*  
*cellulosae* ssp. *griseoincarnatus* (FH-S 1114). Bio-  
syntheseuntersuchungen am genetisch veränderten  
Stamm zeigen, daß die molekularen Veränderungen  
auf den Einfluß einer Oxygenase zurückgeführt wer-  
den können und daß beim Entstehen der gefunde-  
nen Produkte eine ungewöhnliche Umlagerung eine  
Rolle spielt.



M. Gerlitz, G. Udvarnoki,  
J. Rohr\* ..... 1757–1761

Biosynthese neuartiger Emcine aus dem  
Mutanten-Stamm *Streptomyces cellulosae*  
ssp. *griseoincarnatus* 1114-2

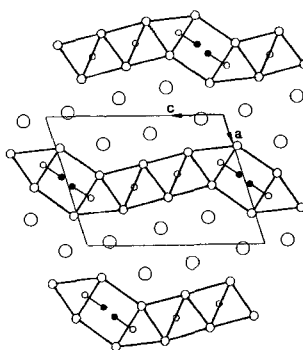
**Columnare Mesophasen** bilden die scheibenförmigen  
Dimere aus den 6(5*H*)-Phenanthridinonen **1** ( $R =$   
 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ). Die säulenförmigen  
Stapel aus den selbstorganisierten Dimeren sind da-  
bei hexagonal angeordnet. Beim Abkühlen aus der  
isotropen Phase tritt ein dendritisches Wachstum  
des Flüssigkristalls auf, das für die Bildung von col-  
umnaren Phasen typisch ist.



R. Kleppinger, C. P. Lillya\*,  
C. Yang ..... 1762–1764

Selbstorganisierte discotische Mesogene

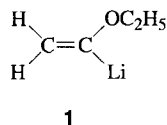
**Erste Beispiele für eine erwartungsgemäß große Substanzgruppe** von Halogeniden bei Seltenerdmetallboridcarbiden sind die neuen Verbindungen  $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$ ,  $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$  und  $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ . In ihren Strukturen liegen niedrigdimensionale Ausschnitte des dreidimensionalen Raumnetzes der Metallboridcarbide vor. Sie enthalten als typische Baueinheiten neben diskreten C-Atomen, B-C-, C-B-B-C- und C-B-C-Gruppen. Rechts ist die Projektion der Struktur von  $\text{Gd}_4\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}$  längs [010] gezeigt. ● = B, ○ = C, ○ = Gd.



H. Mattausch, A. Simon\* ..... 1764–1766

Bromide von Seltenerdmetallboridcarbiden – ein Baukastensystem

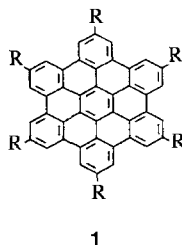
**Zwei unterschiedliche Li-Umgebungen** kennzeichnen die solvensfreie, polymere Struktur von **1** im Kristall. Die Tetramerenkette wird durch Li-Atome aufgebaut, die durch zwei O- und drei C- bzw. durch fünf C-Atome koordiniert sind. In THF liegt **1** dagegen tetramer vor. Die C(Li)O-carbenoide Natur von **1** äußert sich in einer verlängerten C-O-Bindung und in überbrückendem Lithium.



K. Sorger, W. Bauer, P. von R. Schleyer\*, D. Stalke ..... 1766–1768

$\alpha$ -Ethoxyvinylolithium: eine unerwartete polymere Struktur – tetramere Einheiten, verknüpft durch Li-C- $\pi$ -Wechselwirkungen

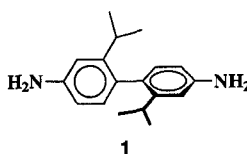
**Auf dem Weg zu einer Elektronik auf der Basis einzelner Moleküle** können die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie wertvolle Beiträge leisten. Die Strom-Spannungs-Kennlinie durch das mit submolekularer Auflösung lokalisierte Benzocoronon **1** hat einen diodenartigen Verlauf, der durch die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls in Kontakt mit zwei Elektroden verursacht wird. R =  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ .



A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen\*, J. P. Rabe\* ..... 1768–1770

Diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie durch ein einzelnes Molekül – Rastertunnelspektroskopie mit submolekularer Auflösung an einem alkylierten, peri-kondensierten Hexabenzocoronon

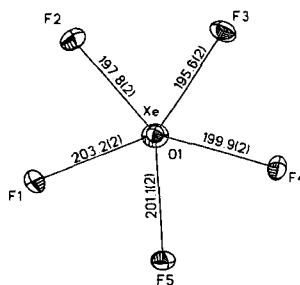
**Die direkte Bestimmung der Racemisierungsgeschwindigkeit** von konfigurationslabilen, chiralen Verbindungen wie **1** ist jetzt auch mit der Kapillarzonenoelektrophorese möglich. Die für chiroptische Methoden nötige Isolierung der Enantiomere vor dem Enantiomerisierungsexperiment sowie die für die Auswertung der Ergebnisse dynamischer Verfahren notwendige Computersimulation entfallen.



G. Weseloh, C. Wolf, W. A. König\* ..... 1771–1772

Eine neue Anwendung der Kapillarzonenoelektrophorese: Bestimmung der Energiebarriere von konfigurationslabilen, chiralen Verbindungen

**Durch interionische Kräfte nur wenig verzerrt** liegt das Anion  $\text{XeOF}_5^-$  (Bild rechts, Bindungslängen in pm) in Kristallen von  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  vor. Das Xenonatom befindet sich dabei nur wenig oberhalb der durch die Fluoratome aufgespannten Ebene und das doppelgebundene Sauerstoffatom in der apikalen Position der pentagonalen Pyramide.  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  entsteht unmittelbar durch Umsetzung von NOF mit  $\text{XeOF}_4$  und kristallisiert spontan aus der flüssigen Phase dieses Gemisches aus.



A. Ellern, K. Seppelt\* ..... 1772–1773

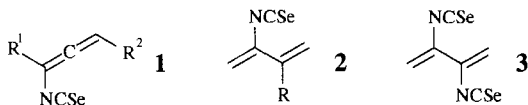
$\text{XeOF}_5^-$ , ein Anion mit pentagonal-pyramidaler Struktur

**Azid, Cyanid, Thiocyanid** sind die Anionen, deren Zugabe zu der durch ortsspezifische Mutagenese erzeugten Mutante Me121Gly von *Pseudomonas-aeruginosa*-Azurin zu Kupferproteinen mit präzedenzlosen spektroskopischen Eigenschaften führt. Mit der Möglichkeit, für Liganden zugängliche Metallzentren in koordinativ gesättigten Metalloproteinen durch ortsspezifische Mutagenese erzeugen zu können, scheint auch die Herstellung von Metalloproteinen, die als selektive Ionensensoren eingesetzt werden können, nähergerückt.

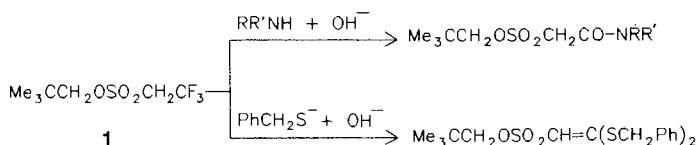
M. Vidakovic, J. P. Germanas\* ..... 1773–1776

Neuartige Kupferproteine durch Zugabe von Anionen zur Mutante Met121Gly von *Pseudomonas-aeruginosa*-Azurin

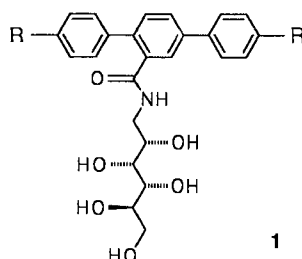
**Über [3,3]-sigmatrope Selenocyanat → Isoselenocyanat-Umlagerungen** gelang erstmals die Synthese von Verbindungen, die diese empfindliche funktionelle Gruppe, –NCSe, in einer Vinyl-Position tragen. Die Allene **1** ( $R^1, R^2 = H$  oder Me) und die Buta-1,3-diene **2** ( $R = H, Me$ ) und **3** eignen sich für die Herstellung von Selenazolen sowie für Cycloadditionen und Deselenierungen unter Bildung von Isocyaniden.



**In einer Folge von Eliminierung und Addition** reagiert Neopentyltresylat **1** wie unten gezeigt, mit einem Gemisch aus einem basischen Nucleophil und Natronlauge. Dies legt nahe, daß die Strukturen der Substrate für die Affinitätschromatographie, die sich von Tresylagarose ableiten, korrigiert werden müssen.



**Die laterale Fixierung von calamitischen Einzelmeso-**genen über Wasserstoffbrücken in facialen Amphiphilen ist eine neue Möglichkeit, smektische Materialien mit breiten mesomorphen Bereichen zu erzeugen. Verbindung **1** ist ein Beispiel für diese neuen Amphiphile und repräsentiert zugleich einen neuen Typ von flüssigkristallinen Kohlenhydratderivaten.  $R = OC_{10}H_{21}$ .



K. Banert\*, C. Toth ..... 1776–1778

Synthese und Reaktionen von Vinylisose-

nocyanaten

J. F. King\*, M. S. Gill ..... 1778–1780

Reaktionen von Neopentyl-2,2,2-trifluor-

ethansulfonat (Neopentyltresylat) mit Nu-

cleophilen: Modellstudie zur Kupplung

von Nucleophilen mit Tresylagarose

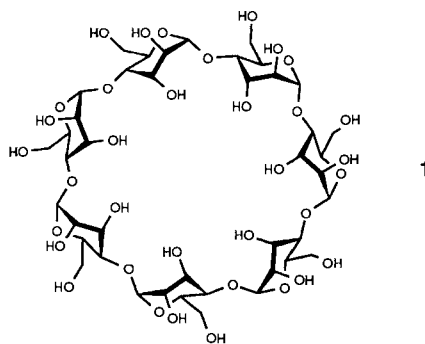
F. Hildebrandt, J. A. Schröter,  
C. Tschierske\*, R. Festag, R. Kleppinger,  
J. H. Wendorff ..... 1780–1783

Mesogene Eigenschaften amphiphiler Flüssig-

sigkristalle mit ungewöhnlicher Kopfgrup-

pentopologie

**Verblüffend einfach**, und zwar durch Erhitzen von Per-2,3-anhydro-(2S)- $\beta$ -cyclodextrin in Wasser unter Rückfluß, ist das neue Cyclooligosaccharid  $\beta$ -Cycloaltrin **1** in 73% Ausbeute zugänglich. Somit liefert die Behandlung mit Wasser in nur einer Stufe unter Ringöffnung für alle Zuckereinheiten die *altro*-Konfiguration. Auf die Einschlußeigenschaften von **1** darf man gespannt sein.

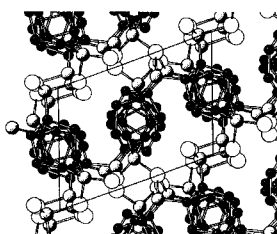


K. Fujita\*, H. Shimada,  
K. Ohta, Y. Nogami, K. Nasu,  
T. Koga ..... 1783–1784

$\beta$ -Cycloaltrin: ein Cyclooligosaccharid aus

sieben  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Altropyranosen

**Eine eindimensional unendliche Phosphor-Helix** aus  $P_{12}$ -Einheiten liegt in Kristallen von  $(CuI)_3P_{12}$  vor. Daß diese bisher unbekannte Form des Phosphors thermodynamisch stabil ist, war bereits nach Rechnungen erwartet worden. Nun gelang es, nadelförmige, silbrige Kristalle von  $(CuI)_3P_{12}$  aus CuI und elementarem Phosphor herzustellen und das neuartige Phosphoralotrop röntgenographisch zu charakterisieren (Bild rechts, P = schwarze, Cu = schattierte, I = leere Kreise).



A. Pfitzner\*,  
E. Freudenthaler ..... 1784–1786

$(CuI)_3P_{12}$ : ein Festkörper mit einer neuartigen, theoretisch vorhergesagten Form des Phosphors

\* Korrespondenzautor

Chemische Kabinettstücke · H. W. Roesky, K. Möckel	<i>H. G. von Schnering, D. Raschke</i> ..... 1787
Enzymes in Synthetic Organic Chemistry · C.-H. Wong, G. M. Whitesides	<i>H. Schick</i> ..... 1787
SaferChem. Chemikalienverwaltung auf dem PC · G. Huttner, W. Pülm	<i>A. Merz</i> ..... 1788
Tactics of Organic Synthesis · Tse-Lok Ho	<i>T. Bach</i> ..... 1789
Advanced Organic Chemistry of Nucleic Acids · Z. A. Shabarova, A. A. Bogdanov	<i>C. Meier</i> ..... 1790
Derivative Spectrophotometry. Low and High Order · G. Talsky	<i>H. M. Heise</i> ..... 1791

---

**Autorenregister und Konkordanz 1793****Stichwortregister 1792****Vorschau 1794****Berichtigung 1786**

---

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

---

*Chemistry—A European Journal* finden Sie nach S. 1794  
mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.