

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/3

Seite 245–380

TITELBILD

Das Titelbild zeigt schematisch, wie Leukozyten an Endothelzellen binden und anschließend ins benachbarte Gewebe ausgeschleust werden. Eine wichtige Rolle beim Andocken spielt die Wechselwirkung von Glycoproteinen auf der Oberfläche der Leukozyten mit den Selectinen; dies sind Transmembranproteine der Endothelzellen, die als Rezeptoren dienen. Um die Rezeptorstellen der Selectine zu blockieren, so daß etwa Tumorzellen nicht ausgeschleust werden können, wurden von H. Kunz et al. Glycopeptide des in der Mitte des Bildes gezeigten Typs synthetisiert, die als Saccharidbausteine die Sialyl-Lewis^X-Einheiten enthalten, die auch in den natürlichen Substraten vorkommen. Im Unterschied zu diesen enthalten die synthetischen Verbindungen den Saccharidbaustein dreimal in einem Molekül, was zu einer besseren Bindung an den Rezeptor führen sollte. Die Ergebnisse der Adhäsionstests und die Synthese der Glycopeptide beschreiben die Autoren auf den Seiten 359 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Noch lang nicht ausgereizt ist die Horner-Wittig-Reaktion: So ist die sterisch anspruchsvolle, anionenstabilisierende Ph₂PO-Gruppe nicht nur für regio-, sondern gerade auch für stereoselektive Horner-Wittig-Additionen und -Eliminierungen sehr gut geeignet. Beispielsweise können Chiralitätsbeziehungen über Doppelbindungen mit definierter Konfiguration gezielt aufgebaut werden. Daß die Ph₂PO-Verbindungen gut abgetrennt und diastereomere β-Hydroxyphosphonoxide gut getrennt werden können, ist bei solchen Synthesen häufig ein entscheidender Vorteil.

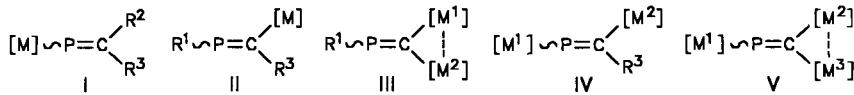
J. Clayden*, S. Warren 261–291

Stereokontrolle in der organischen Synthese durch Verwendung der Diphenylphosphorylgruppe

L. Weber 292–310

Metallophosphaalkene – von Außenseitern zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie

Cycloadditionen und Cyclooligomerisierungen sind nur zwei der Reaktionstypen, die mit Metallophosphaalken möglich sind. Die Metallkomplexfragmente in ihnen können auf fünf Arten (I–V) mit dem P=C-Skelett verknüpft sein. Die Synthesen, Strukturen und Reaktivitäten dieser Verbindungen, die auch als vielseitige Liganden fungieren, werden hier vorgestellt.



Neue Impulse sowohl für die Organometallchemie der Alkalimetalle als auch für die Organoborchemie sollten aus der Synthese von **1** durch Fu et al. folgen. Diese Verbindung ist der zweite Komplex eines am Boratom H-substituierten Boratabenzols, aber der erste eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte.



Nicht nur der Synthesechemiker, sondern auch die Natur bedient sich der spontan ablaufenden Diels-Alder-Reaktion. Inzwischen verdichten sich auch die Hinweise, daß es eine Diels-Alder-ase gibt, beispielsweise bei der Biosynthese der Solanapyrone. Sicher ist, daß die Suche nach einer in der Natur vorkommenden, enzymkatalysierten [4 + 2]-Cycloaddition weitergeht.

ZUSCHRIFTEN

[C(OR)₃]⁺-Ionen werden anders stabilisiert als [C(XR)₃]⁺-Ionen (X = S, Se, Te). Während bei RO-substituierten Carbenium-Ionen hauptsächlich die Polarität der C^{δ+}-O^{δ-}-Bindung die Stabilität bestimmt, ist die C-X-Bindung in den homologen S-, Se- und Te-haltigen Ionen umgepolt, und die Stabilisierung erfolgt durch den σ- und π-dativen Einfluß der Chalkogenzentren. Dies folgt aus ab-initio-Rechnungen an [C(XH)₃]⁺-Ionen und experimentellen Untersuchungen an den neuen Verbindungen [C(XR)₃][PF₆] (X = S, Se, Te; R = 2,4,6-iPr₃C₆H₂).

H. Nöth*, M. Schmidt 311–312

Borsubstituierte Heterocyclen als π-Donoren in der Organometallchemie: ein Sandwichkomplex aus 1*H*-Boratabenzol und Lithium

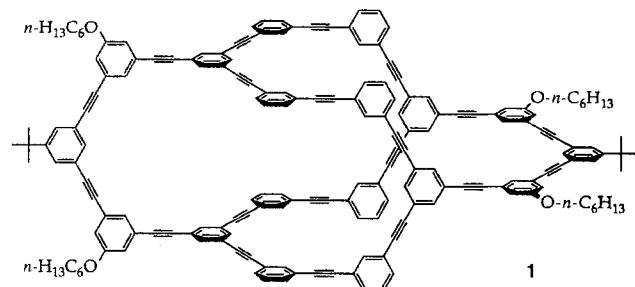
S. Laschat* 313–315

Pericyclische Reaktionen in biologischen Systemen – kennt die Natur die Diels-Alder-Reaktion?

D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher*, G. S. Chen, D. Farmer, R. Glaser*, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow 317–320

Tris(chalkogeno)carbenium-Ionen [C(XR)₃]⁺ (X = O, S, Se, Te): Ein experimenteller und quantenchemischer Vergleich

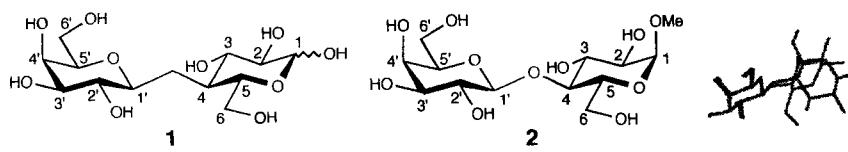
Ein endliches Fragment des prototypischen Siliciumnetzwerks von α -ThSi₂ ist unter topologischen Gesichtspunkten der kohlenstoffreiche Makrotricyclus **1**. Die Verbindung weist einen Hohlraum von $36 \times 12 \times 12 \text{ Å}^3$ auf und sollte, wie Rechnungen ergaben, durch konzertierte Drehungen um die Bindungen in Längsrichtung zusammengeklappt werden können. Wegen dieser Beweglichkeit sind Verbindungen wie **1** äußerst interessante Bausteine für auxetische Materialien.



Z. Wu, J. S. Moore* 320–322

Ein zusammenklappbarer Makrotricyclus mit einem molekularen Hohlraum

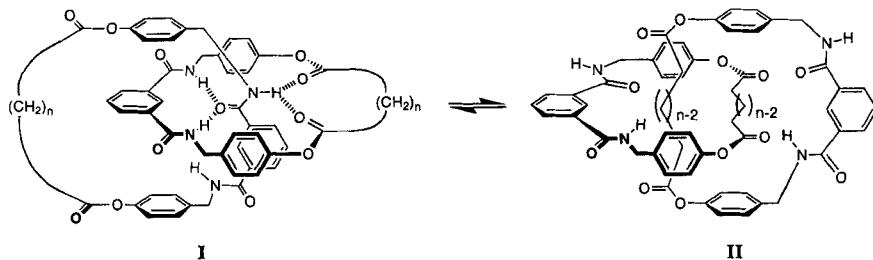
NMR-Technik ermöglichte den Beweis, daß C- und O-Glycoside keineswegs in der gleichen Konformation von einem Protein gebunden werden müssen. Unten rechts sind die beiden Konformationen von **1** und **2** übereinander projiziert, wie sie von Ricin B erkannt werden.



J.-F. Espinosa, F. J. Cañada, J. L. Asensio, H. Dietrich, M. Martín-Lomas, R. R. Schmidt, J. Jiménez-Barbero* 323–326

Unterschiede zwischen den Konformationen von O- und C-Glycosiden im proteingebundenen Zustand: Ricin B, ein Galactose-bindendes Protein, erkennt unterschiedliche Konformationen von C-Lactose und dessen O-Analogon

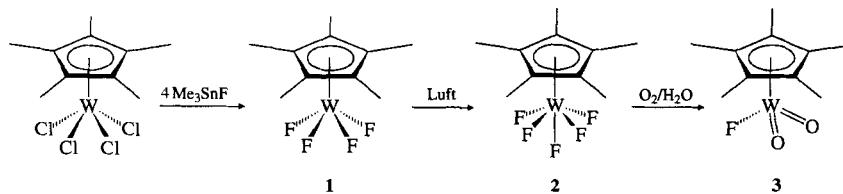
Zwei gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen legen die Vorzugs konformation I des unten gezeigten Catenans im Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln fest; in polaren Lösungsmitteln ist Konformation II die dominierende.



D. A. Leigh*, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin ... 326–331

Catenan-Chamäleons: von der Umgebung abhängige Translationsisomerie amphiphiler Benzylamid-[2]Catenane

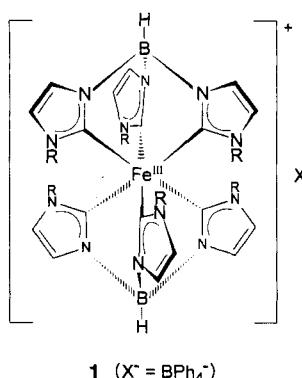
Tetrafluorid 1, Pentafluorid 2 und Fluoriddioxid 3 können in der unten dargestellten Reaktionssequenz aus $[Cp^*WCl_4]$ und Me_3SnF erhalten werden. Komplexe des Typs 2 waren bisher mit Chrom, Molybdän und Wolfram nicht erhältlich. Die Strukturanalyse von orangefarbenem 2 ergab, daß das W-Zentrum quadratisch-bipyramidal umgeben ist und die Verbindung monomer vorliegt.



K. Köhler, A. Herzog, A. Steiner, H. W. Roesky* 331–333

Synthese und Struktur des ersten Cyclopentadienyl(halogeno)metall(vi)-Komplexes der Chromtriade – $[(\eta^5-C_5Me_5)WF_5]$

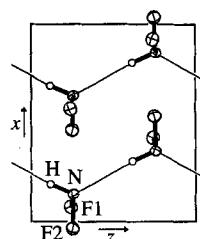
Über ein freies Triscarben verläuft höchstwahrscheinlich die Synthese des Komplexes 1 ($R = Me$) aus trimethyliiertem Tris(imidazolyl)borat, *n*-Butyllithium, Eisenchlorid und Tetraphenylborat. Der tripodale C,C',C'' -Chelatligand, dem die Autoren eine glänzende Zukunft prophezeien, ist isomer zum Trofimenkoschen Tris(pyrazolyl)borat und repräsentiert eine neue Klasse einfach negativ geladener Sechselektronendonoren mit größtmöglicher Ähnlichkeit zum Cyclopentadienyl-Liganden.



U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer* 333–335

Ein Triscarben-Chelatligand und sein Hexacarbeneisenkomplex

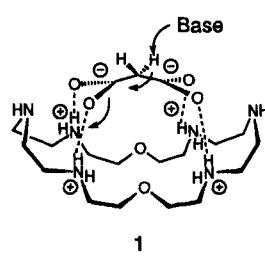
Potentiell explosives Difluoramin, HNF_2 , das bei Normalbedingungen gasförmig vorliegt, ist im festen Zustand über N–H ··· N-Wasserstoffbrückenbindungen – nicht etwa N–H ··· F-Brücken – zu unendlichen Zickzackketten assoziiert. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen frühere spektroskopische Befunde und theoretische Berechnungen.



M. F. Klapdor, H. Willner*, W. Poll, D. Mootz* 336–336

Die Kristallstruktur von Difluoramin

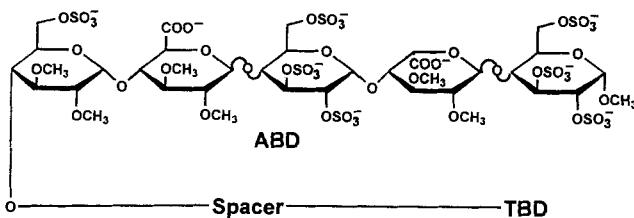
Gleich dreifach begünstigt das makrocyclische Polyamin [24]ane_nO₂ den H/D-Austausch in der α -Position von Malonat-Ionen: Es bildet im Neutralen in vierfach protonierter Form mit dem Malonat-Dianion den recht stabilen dikationischen Komplex 1, erleichtert dadurch die Annäherung einer Base und fördert durch die sauren NH^+ -Zentren die Enolisierung. Die mit dem vierfach protonierten Polyamin [24]ane_nO₂ erzielte Beschleunigung beträgt $k_{cat}/k_{uncat} \approx 1.4 \times 10^3$.



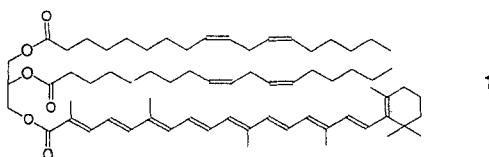
H. Fenniri, J.-M. Lehn*, A. Marquis-Rigault 337–339

Supramolekulare Katalyse des H/D-Austausches in der α -Position bei Malonat-Ionen durch makrocyclische Polyamine: ein Modell-Enzym mit Enolase-Aktivität

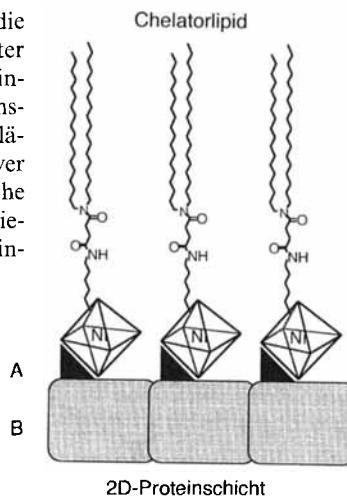
Nur ausreichend lang muß der Spacer zwischen der Antithrombin- und der Thrombin-bindenden Domäne (ABD bzw. TBD) sein, um zu einem synthetischen Glykonjugat mit Anti-Thrombin-Aktivität zu gelangen (schematische Darstellung unten). Der Spacer muß also nicht wie beim Heparin aus mehreren Zuckerbausteinen bestehen, sondern es reicht eine wesentlich einfachere Kette aus ca. 50 Atomen. Darüber hinaus kann die Inhibitoraktivität durch Veränderung der Ladungsdichte in der TBD gezielt beeinflußt werden, und auch symmetrische Glykonjugate (TBD = ABD) weisen hohe Anti-Thrombin-Aktivitäten auf.



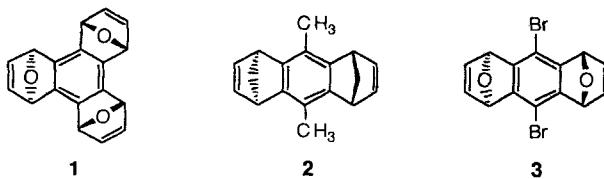
Das erste stabile hochungesättigte Fett! Bisherige Syntheseversuche führten zu weitgehend instabilen Verbindungen. Mit der Verwendung eines Carotinoids als Fett-säure gelang erstmals die Synthese stabiler, konjugierter Polyenglyceride wie 1.



Eine neue Klasse von Chelatorlipiden ermöglicht die Herstellung vororientierter, biofunktionalisierter Grenzflächen und zweidimensionaler Proteinschichten. Unter Verwendung externer Reflexions-FT-IR-Spektroskopie an der Wasser/Luft-Grenzfläche konnten sowohl die Bildung metallsensitiver Lipidfilme als auch die reversible und spezifische Immobilisierung eines Fusionsproteins (B) an diesen Chelatorlipidschichten über eine Oligohistidinsequenz (A) (Bild rechts) gezeigt werden.



Auffällig alternierende Bindungslängen im zentralen Benzolring sind das charakteristische Merkmal des Triepoxytriphenylens 1. Bei den linear bisanellierten Verbindungen 2 und 3 ist das anders. Hier läßt sich keine signifikante Alternanz der Bindungslängen ausmachen, was auf die Position der Anellierung zurückgeführt werden kann.



P. Westerduin, J. E. M. Basten,
M. A. Broekhoven, V. de Kimpe,
W. H. A. Kuijpers,
C. A. A. van Boeckel* 339–342

Synthese von maßgeschneiderten Glykonjugaten, die AT-III-vermittelt die Blutgerinnungsfaktoren Xa und Thrombin inhibieren

V. Partali, L. Kvittingen, H.-R. Sliwka*,
T. Anthonsen 342–344

Stabile, hochungesättigte Glyceride – enzymatische Synthese mit einer Carotinoidsäure

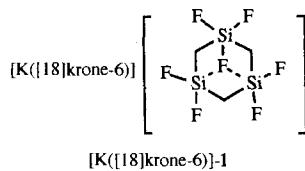
L. Schmitt, T. M. Bohanon, S. Denzinger,
H. Ringsdorf, R. Tampé* 344–347

Nachweis der spezifischen Proteinadsorption an Chelatorlipidmonoschichten mit FT-IR-Spektroskopie an der Wasser/Luft-Grenzfläche

F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke*,
F. M. Raymo, J. F. Stoddart,
D. J. Williams 347–349

Die Auswirkung spannungsreicher, bicyclischer Anellierung auf Benzol – die Strukturen von einem Triphenylen- und zwei Anthracen-Derivaten

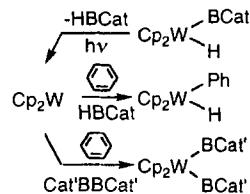
Sesselinversionen und F-Si-Wanderungen können erklären, warum das Trisilacyclohexan-Anion **1** in Lösung nur ein ^{19}F - und ein ^{29}Si -NMR-Signal liefert. Auch im Kristall zeigt das Ion ein fluktuierendes Verhalten, wie das nur ein Signal enthaltende ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum bei 298 K belegt.



D. Brondani, F. H. Carré,
R. J. P. Corriu*, J. J. E. Moreau*,
M. Wong Chi Man 349–352

Das Heptafluortrisilacyclohexan-Anion, ein neuartiges fluktuierendes Silicat mit raschem intramolekularem Fluoridaustausch: Synthese und dynamisches Verhalten

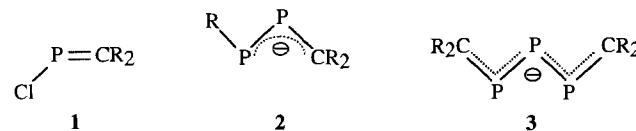
Bemerkenswert selektiv addiert photochemisch erzeugtes Wolframocen an die B-B-Bindung von Cat'BBCat' ($\text{Cat}' = 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_3\text{O}_2$) in Gegenwart von Benzol, was ein Gegensatz zur sonst üblichen Bevorzugung der Addition an C-H-Bindungen ist. Die Photolyse von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{BCat})]$ ($\text{Cat} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) in Benzol führt zur Bildung einer B-H-Bindung. Die leichte Spaltung von B-B- und die bevorzugte Bildung von B-H-Bindungen kontrastieren mit den bei C-C- und C-H-Aktivierungen bekannten Selektivitäten. Oben sind die Bildung und die Reaktionen von Wolframocen zusammengefaßt.



J. F. Hartwig*, X. He 352–354

Reaktivität von Wolframocen gegenüber B-B- und B-H-Bindungen im Vergleich zu C-H-Bindungen

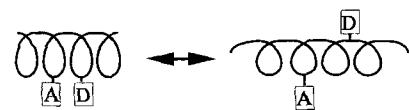
Drei Phosphoratome mit der Koordinationszahl zwei enthält das W-förmige 2,3,4-Triphosphapentadienid **3**, das als Lithiumsalz bei der Umsetzung des Phosphaalkens **1** mit **2** entsteht ($\text{R} = \text{SiMe}_3$). Heterocyclen und -bicyclen mit drei Phosphoratomen sind aus **3** zugänglich.



V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger,
E. Niecke*, W. W. Schoeller 354–356

Synthese, Struktur und Reaktivität eines 2,3,4-Triphosphapentadienids

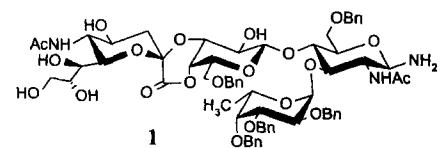
In zwei wohldefinierten, ineinander umwandelbaren helicalen Zuständen (schematische Darstellung unten) liegt das hier diskutierte synthetische Peptid mit Donor (D)- und Acceptor (A)-Einheiten vor. Die Konformere können anhand ihres Circulardichroismus und mit Fluoreszenzspektroskopie unterschieden werden. Dieses Peptid ist somit ein geeignetes Modell für einen über die Konformation regulierbaren molekularen „Schalter“, der Anwendung in der molekularen Elektronik finden könnte.



G. Hungerford, M. Martinez-Insua,
D. J. S. Birch, B. D. Moore* 356–359

Reversibler Übergang von der α -Helix zur 3_{10} -Helix in einem fluoreszenzmarkierten Peptid

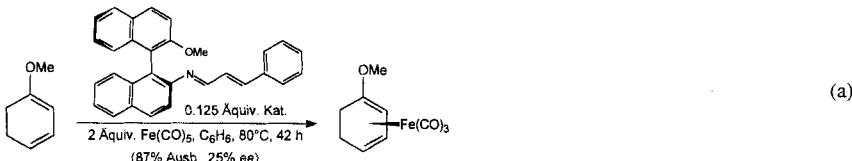
Dreifache Fragmentkondensation des Sialyl-Lewis^X-Aminbausteins **1** mit Cyclopeptiden führt in einer konvergenten Synthese zu oligovalenten Glycopeptiden mit repetitiven Saccharideinheiten. Ein trivalentes Sialyl-Lewis^X-N-Glycopeptid erwies sich als potenter Antagonist für E-Selectin.



U. Sprengard, M. Schudok, W. Schmidt,
G. Kretzschmar, H. Kunz* 359–362

Multiple Sialyl-Lewis^X-N-Glycopeptide: effektive Liganden für E-Selectin

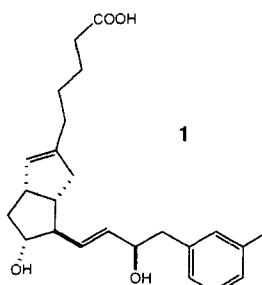
Die asymmetrische, katalytische Fe(CO)₃-Komplexierung eines prochiralen Liganden kann nach der hier vorgestellten Methode erstmals durchgeführt werden. Die Synthese enantiomerenreiner 1-Aza-1,3-butadien-Katalysatoren und ihre Anwendung in der enantioselektiven Synthese optisch aktiver, planar-chiraler π -Komplexe [Gl. (a)] werden beschrieben.



H.-J. Knölker*, H. Hermann 363–365

Asymmetrische Katalyse in der Komplexierung prochiraler Diene mit dem Tricarbonyleisen-Fragment: eine neue Methode für die enantioselektive Synthese planar-chiraler Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexe

Strukturell vom Prostacyclin-Agonisten Isocarbacyclin abgeleitet ist der stabile, hochselektive Ligand **1**, der eine hohe Bindungsaffinität gegenüber dem Prostacyclinrezeptor im zentralen Nervensystem aufweist. Damit weichen die Bindungseigenschaften von **1** stark von denen von Cicaprost und Iloprost ab.



M. Suzuki*, K. Kato, R. Noyori, Yumiko Watanabe, H. Takechi, K. Matsumura, B. Långström, Yasuyoshi Watanabe 366–369

(*15R*)-16-*m*-Tolyl-17,18,19,20-tetranorisorbicacyclin: ein stabiler hochselektiver Ligand mit hoher Bindungsaffinität gegenüber einem Prostacyclin-Rezeptor im zentralen Nervensystem

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Wörterbuch Chemie/Dictionary of Chemistry auf CD-ROM · G. Wenske

M. Bär 371

Organosulfur Chemistry. Synthetic Aspects · P. Page

R. Beckert 371

Grundkurs Chemie II. Organische Chemie · A. Arni

H. Laatsch 373

High Resolution NMR in the Solid State. Fundamentals of CP/MAS · E. O. Stejskal, J. D. Memory

A. Sebald 373

The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 3. Phosphonium Salts, Ylides, and Phosphoranes · F. R. Hartley

R. Schmutzler 374

Introduction to Biocatalysis: Using Enzymes and Micro-Organisms · S. M. Roberts, N. J. Turner, A. J. Willetts, M. K. Turner

R. Csuk 375

Neue Produkte 257

Stellenanzeigen 259

Stichwortregister 376

Vorschau 378

Autorenregister und Konkordanz 377

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