

ANGEWANDTE CHEMIE

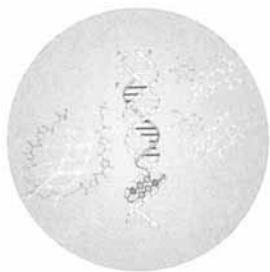
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996/108
13/14

Seite 1457–1692

TITELBILD

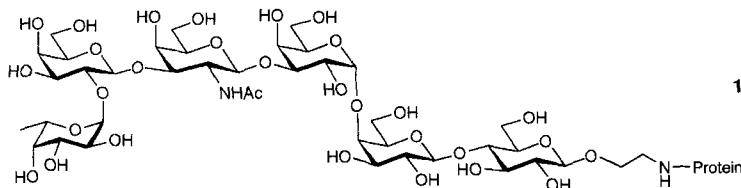
Das **Titelbild** zeigt im Modell die gleichzeitige Bindung eines „Haarnadel“-Pyrrol/Imidazol-Polyamid-Oligonucleotids in der großen und der kleinen DNA-Furche (rote Kreise: N-Methylimidazol-; blaue Kreise: N-Methylpyrrolringe; Raute: β -Alaninrest). Die Strukturformeln rechts veranschaulichen die molekularen Wechselwirkungen, die für die sequenzspezifische Erkennung ursächlich sind: T·AT- und C+GC-Basentriplett durch Hoogsteen-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen T und einem Watson-Crick-AT-Paar bzw. zwischen protoniertem ^{32}C und einem Watson-Crick-GC-Paar. Links ist der Komplex zwischen dem Polyamid ImPyPy β und der Sequenz 5'-TGACA-3' gezeigt (Kreise mit Punkten: freie Elektronenpaare der Purin-N3- und Pyrimidin-O2-Atome; Kreise mit einem eingeschriebenen H: N2-Proton von Guanin; gestrichelte Linien: vermutete H-Brücken). Mehr über die Energetik und die Spezifität dieser Komplexbildung berichten J. W. Szewczyk et al. auf den Seiten 1596 ff. Das Bild wurde mit der MacDraw-Pro-Software erzeugt.



AUFSÄTZE

Inhalt

Geduld, Glück und Glycale sind gute Rohstoffe für die Synthese von zahlreichen Oligosacchariden, die unter anderem als Blutgruppendeterminanten und Antigen-Erkennungsdomänen bekannt sind. Bei der Glycalmethode entfallen nicht nur viele lästige Schutzgruppenmanipulationen, in einigen Fällen kann sie auch an fester Phase durchgeführt werden. Das hinsichtlich vorklinischer Prüfungen am weitesten entwickelte künstliche Glycoprotein ist das menschliche Brusttumoren-Antigen 1 mit einem Hämocyanin als Proteinbestandteil.



Neue Synthesevorstufen und andere Gelierungsverfahren, das sind die wichtigsten Forschungsergebnisse der letzten Jahre auf dem Gebiet der Sol-Gel-Chemie. Vor allem die Verwendung nichthydrolytischer Prozesse und der Einsatz organisch-anorganischer Synthesevorstufen bei der Herstellung des Gels sind vielversprechende Weiterentwicklungen, die die gezielte Synthese von Festkörpern mit im voraus festgelegten Eigenschaften ein Stück näherrücken lassen.

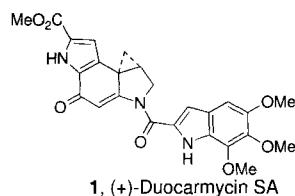
S. J. Danishefsky*,
M. T. Bilodeau 1482–1522

Glycale in der organischen Synthese: die Entwicklung umfassender Strategien zum Aufbau von Oligosacchariden und Glykonjugaten mit biologischer Bedeutung

R. Corriu*, D. Leclercq 1524–1540

Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse

Eine Klasse wirksamer Cytostatica/Antibiotica, darunter CC-1065 und die Duocarmycine (z.B. **1**), ist das Thema dieser Übersicht. In ihr werden deren DNA-Alkylierungs-Eigenschaften definiert und elementare Zusammenhänge zwischen Struktur, funktioneller Reaktivität und biologischen Eigenschaften beschrieben.

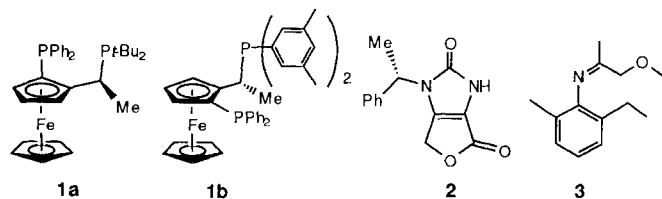


D. L. Boger*,
D. S. Johnson 1542–1580

CC-1065 und die Duocarmycine: mechanistische Studien zum Verständnis ihrer biologischen Funktion

HIGHLIGHTS

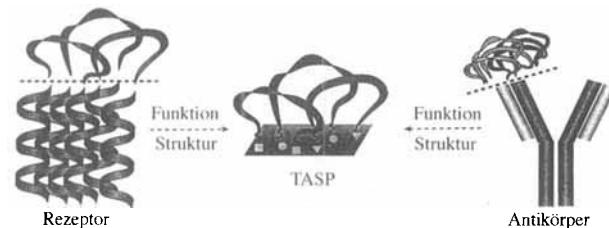
Die ersten industriellen Anwendungen von chiralen Ferrocenylliganden des *Josiphos*-Typs wurden kürzlich bekanntgegeben. Verbindung **1a** wird in der Rh-katalysierten Hydrierung von **2**, der Vorstufe in einer neuen kommerziellen Synthese von (+)-Biotin, eingesetzt. Ligand **1b** ist Teil eines sehr aktiven Ir-Katalysators für die Reduktion des Imins **3**, aus dem das Herbizid (*S*)-Metolachlor hergestellt wird.



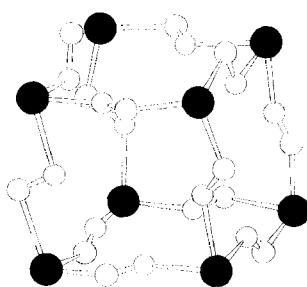
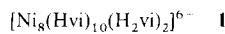
Warum dienen Diradikale bei den Endiin-Antibiotica zur H-Abstraktion, und welche Konsequenzen zöge die Verwendung eines „nichtnatürlichen“ Diradikals nach sich? Die sehr niedrigen Abstraktionsgeschwindigkeiten scheinen die Antwort auf die Frage nach der Bedeutung der Funktionsweise von Diradikalen im Vergleich zu einfachen Radikalen in sich zu bergen, womit neue Strategien für eine rationale Modifizierung von DNA-spaltenden Wirkstoffen durch eine Umgestaltung des Diradikal-„Sprengkopfes“ eröffnet werden.

ZUSCHRIFTEN

Auf das Wesentliche zurückgeführt wird ein natives Protein, wenn man dessen Strukturteil durch ein synthetisches Templat ersetzt (siehe Bild unten). Der funktionsbestimmende Teil bleibt also erhalten, und das Templat-assozierte synthetische Protein (TASP) sollte beispielsweise als Rezeptor- oder Antikörpermimeticum fungieren. Neue Strategien zur Synthese von derartigen TASP-Verbindungen wurden nun erarbeitet.



Ein Ni₈-Würfel, dessen Kanten durch zwölf μ -Violurato-Liganden verbrückt sind, liegt in **1** vor (H_3vi = Violuronsäure). Die Oximat-Gruppen der Liganden sind entlang der Kanten des Würfels angeordnet und verbinden die Metall-Ionen in einer neuartigen *trans*-Konformation (Strukturbild rechts, • = Ni), wobei sie eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den paramagnetischen Zentren im Abstand von ca. 5 Å vermitteln. Gegenionen: Ni^{2+} , 4 K^+ .



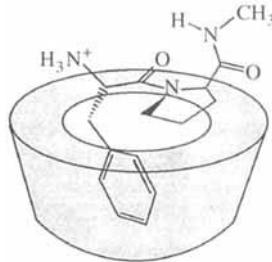
M. Mutter*, P. Dumy, P. Garrouste,
C. Lehmann, M. Mathieu, C. Peggion,
S. Peluso, A. Razaname,
G. Tuchscherer 1588–1591

Templat-assozierte synthetische Proteine (TASP) als funktionelle Proteinmimetica

J. Faus*, F. Lloret, M. Julve,
J. M. Clemente-Juan, M. C. Muñoz,
X. Solans, M. Font-Bardia 1591–1593

Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines achtkernigen Nickel(II)-Komplexes mit einer zentralen hexahedro-Ni₈-Einheit

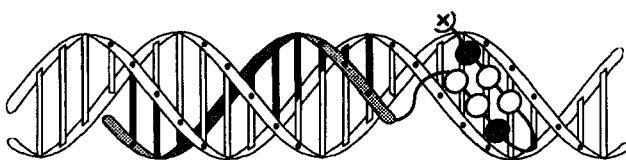
Kombinatorische Chemie ermöglichte den Nachweis einer hochselektiven Wechselwirkung der Dipeptide L-Phe-D-Pro und D-Phe-L-Pro mit β -Cyclodextrin. NMR-spektroskopische Studien und Molecular Modeling gaben Aufschluß über die Bindungsgeometrie des Komplexes (siehe Bild rechts) und liefern eine Erklärung für die Selektion dieser beiden Dipeptide aus dem Repertoire der verwendeten Tripeptidbibliothek.



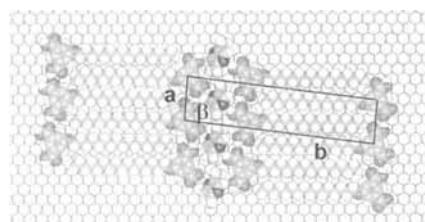
M. Maletic*, H. Wennemers*,
D. Q. McDonald, R. Breslow,
W. C. Still 1594–1596

Selektive Wechselwirkung der Dipeptide L-Phe-D-Pro und D-Phe-L-Pro mit β -Cyclodextrin

Durch Kombination der Bindungsmotive für die Erkennungsdomänen der großen und der kleinen DNA-Furchen wurde ein Polyamid-Oligonucleotid-Ligand entworfen, der an ein entsprechendes DNA-Fragment mit einer Assoziationskonstanten von $> 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ bindet. Dabei bildet das Oligonucleotid in der großen Furche mit der Doppelstrang-DNA eine Tripelhelix und das Polyamid in der kleinen Furche einen „Haarnadel“-Polyamid-DNA-Komplex (siehe schematische Bandmodelldarstellung unten).



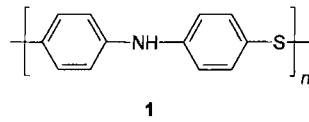
Molekulare Erkennung in Monoschichten auf Graphit: Stöchiometrische Donor-Acceptor(DA)-Komplexe von 5-Alkoxyisophthalsäuren mit difunktionellen aromatischen Basen konnten mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) nachgewiesen werden. Unten ist das 2D-Kristallgitter des DA-Komplexes aus der Hexadecoxy-substituierten Isophthalsäure und 2,5-Dimethylpyrazin, schematisch dargestellt.



K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel,
G. Moessner, D. Declercq,
S. Valiyaveettil, V. Enkelmann,
K. Müllen*, J. P. Rabe* 1599–1602

Selbstorganisation eines Zweikomponentensystems über Wasserstoffbrückenbindung in zwei und drei Dimensionen: Vergleich von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen und Röntgenstrukturanalysen

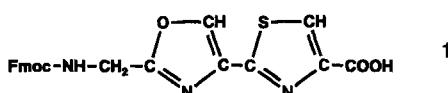
Zwei Strukturen, ein Polymer. Die beiden wichtigen Materialien Polyanilin und Polyphenylensulfid sind in Poly(phenylensulfidphenylenamin) (PPSA) **1** zu einer Verbindung vereinigt. Über ein Polysulfoniumkation als Synthesevorstufe kann das lösliche Polymer **1** mit perfekter Struktur und hohen Molekulargewichten erhalten werden.



L. Wang, T. Soczka-Guth, E. Hovinga,
K. Müllen* 1602–1604

Poly(phenylensulfidphenylenamin) (PPSA) – die „Verbindung“ von Polyphenylensulfid mit Polyanilin

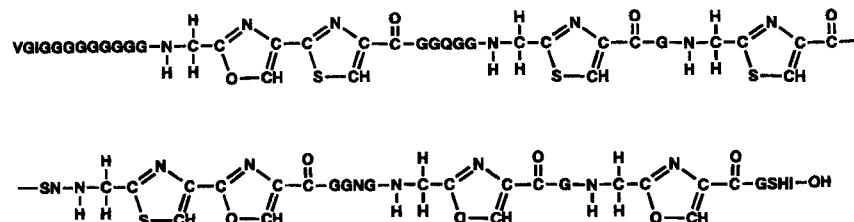
Ein wichtiger Schritt bei der Synthese neuartiger heterocyclischer Aminosäuren wie **1,** die als das Peptidrückgrat modifizierende und verstifende Bausteine verwendet werden können, ist die neu entwickelte Oxidation von Dihydrooxazolen zu Oxazolen mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(DBU)/CCl₄/Acetonitril/Pyridin.



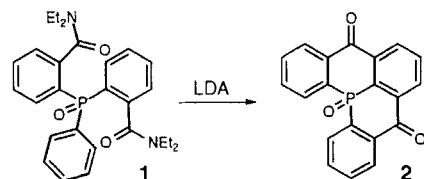
G. Videnov, D. Kaiser, C. Kempfer,
G. Jung* 1604–1607

Synthese natürlich vorkommender, konformativ eingeschränkter Oxazol- und Thiazol-haltiger Di- und Tripeptidmimetika

Eines der ungewöhnlichsten ribosomal synthetisierten und posttranslational modifizierten Polypeptide ist Microcin B17. Die Totalsynthese dieses großen Polypeptidantibiotikums (Formel siehe unten) mit Oxazol- und Thiazolbausteinen öffnet nun den Weg für das Studium von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen auf dem Gebiet der Gyrase-Inhibitoren.



Eine glatte, Carbanionen-induzierte, doppelte Cyclisierung zum Phosphacyclus 2 tritt bei Behandlung des Carbamoyltriarylphosphonoxids 1 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) auf. Die Anwendungsbreite dieses neuen anionischen Äquivalents der Friedel-Crafts- und verwandter Reaktionen wird diskutiert.



Vollständig ausstrecken kann sich das große Tetrabutylammoniumion in den weiten Kanälen der neuen Wirt-Gast-Verbindung $[(n\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_6]$, deren lipophile Wände aus miteinander vernetzten helicalen $[\text{Fe}-\text{CN}-\text{Sn}-\text{NC}]_{\infty}$ -Ketten mit zugleich enantiomorph derivatisierten $\{\text{Fe}(\text{CNSnMe}_3)_6\}$ -Oktaedern bestehen.

G. Videnov, D. Kaiser, M. Brooks,
G. Jung* 1607–1609

Synthese des DNA-Gyrase-Inhibititors Microcin B17, eines Peptidantibiotikums mit 43 Aminosäuren und acht aromatischen Heterocyclen im Peptidrückgrat

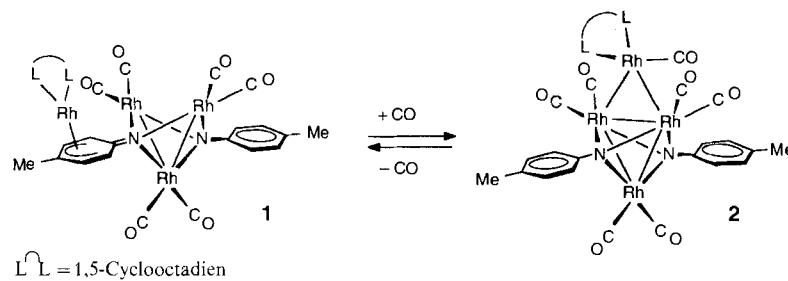
M. Gray, B. J. Chapell, N. J. Taylor,
V. Snieckus 1609–1611

Carbanionen-vermittelte Heterocyclisierungen: allgemeiner und regiospezifischer Zugang zu Dibenzo[b,e]phosphininonen durch Synthese Äquivalente der anionischen Friedel-Crafts- und entfernten Fries-Umlagerung

P. Schwarz, S. Eller, E. Siebel,
T. M. Soliman*, R. D. Fischer*,
D. C. Apperley, N. A. Davies,
R. K. Harris* 1611–1614

Templatgesteuerte Synthesen polymerer Metallcyanide: ein chiraler, nanoporöser Wirt für das $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ion

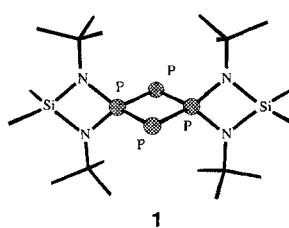
Die Bildung von drei neuen Metall-Metall-Bindungen bewirkt die Addition von CO an den Mehrkernkomplex 1. Dabei wandert das an den Arenliganden gebundene Metallzentrum zur offenen Kante des Rh_3 -Gerüstes, und es entsteht der Komplex 2. Diese Reaktion ist vollständig reversibel.



C. Tejel, Y.-M. Shi, M. A. Ciriano*,
A. J. Edwards, F. J. Lahoz,
L. A. Oro* 1614–1616

Reversible Bildung eines Organoimido-tetrarhodium-Clusters mit floßartiger Struktur durch Wanderung eines RhL_n^+ -Komplexfragments

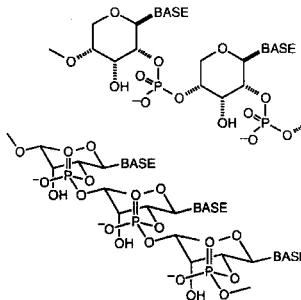
Gleich lange P-P-Bindungen weisen die Phosphoratome mit den Koordinationszahlen 4 und 2 auf, die den zentralen Vierring des spirocyclischen Tetraphosphats 1 bilden. Der Vierring weist eine starke rautenförmige Verzerrung auf, die sich in einem ungewöhnlich spitzen $\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Winkel ausdrückt.



W. Frank*, V. Petry, E. Gerwahn,
G. J. Reiβ 1616–1618

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse eines gemischtvivalenten Tetraphosphats

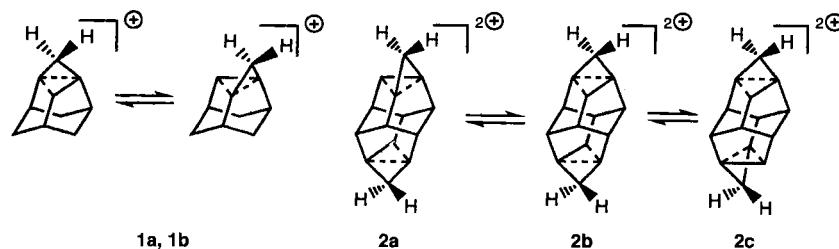
Die zu natürlicher RNA isomere Pyranosyl-RNA (p-RNA) – Ausschnitt schematisch im Bild rechts – zeigt höchst bemerkenswerte Eigenschaften. Homochirale Stränge mit entgegengesetztem Chiralitätsinn bilden quasi-racemische Duplexe nach Basenauswahlregeln, die von jenen der isochiralen Paarung verschieden sind.



R. Krishnamurthy, S. Pitsch, M. Minton, C. Miculka, N. Windhab, A. Eschenmoser* 1619–1623

Pyranosyl-RNA: Paarungskomplexe zwischen homochiralen Oligonucleotidsträngen entgegengesetzten Chiralitätssinns

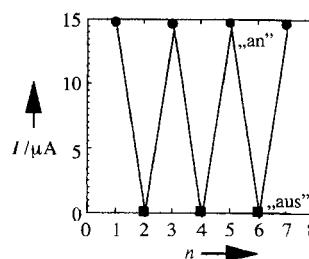
Als Sätze von nichtklassischen, unsymmetrischen, überbrückten Bicyclobutonium-Ionen 1 und 2 können die Titelverbindungen beschrieben werden. Diese sind durch Ionisierung der entsprechenden Methanolderivate in supersauren Medien zugänglich; die Strukturzuordnung basiert auf ab-initio-Rechnungen und auf dem Vergleich experimenteller und berechneter ^{13}C -NMR-chemischer Verschiebungen.



G. A. Olah*, H. A. Buchholz*, G. K. S. Prakash*, G. Rasul, J. J. Sosnowski, R. K. Murray, Jr.* M. A. Kusnetsov, S. Liang, A. de Meijere* 1623–1626

Triaxanmethyl-Kation und $2,10-p-[3^2.5^6]$ -Octahedrandimethyl-Dikation

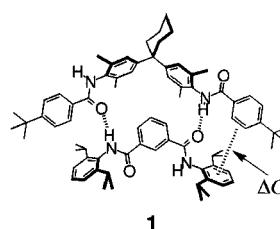
Ein Phenoxyphthalocyanin bildete zusammen mit 1-Tetradecanol die Monoschicht auf einer Goldelektrode, mit der dann reversibel zwischen der Aufzeichnung eines optischen Signals und dessen Umwandlung in ein amperometrisches Signal gewechselt werden konnte (siehe Bild rechts).



A. Doron, E. Katz, M. Portnoy, I. Willner* 1626–1628

Eine elektroaktive, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektrode: eine Schaltoberfläche für die Umwandlung gespeicherter optischer in amperometrische Signale

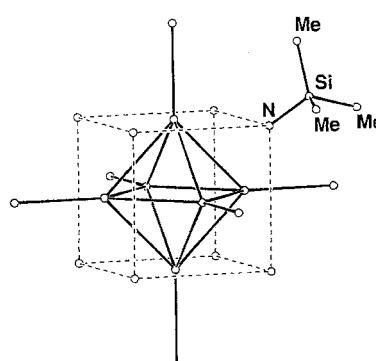
Für die quantitative Bewertung komplexer Erkennungsprozesse ist die Bestimmung der Größe schwacher intermolekularer Wechselwirkungen wie der π - π -Wechselwirkung zwischen Areneinheiten wichtig. Durch den Aufbau thermodynamischer Cycloane aus hinsichtlich der Struktur variierten Verbindungen sind solche Bestimmungen leicht möglich. So wurde die Gibbs-Energie ΔG der Kante-auf-Fläche-Wechselwirkung im Komplex **1** zu $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt.



H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter*, J. C. Morales, E. M. Seward 1628–1631

Chemische Cycloane mit doppelter Strukturvariation zur Bestimmung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen: aromatische Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen

Unter äußerst sanften Bedingungen reagieren $[\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_9]^-$ -Ionen ($\text{Q} = \text{S, Se}$) mit Bis(trimethylsilyl)amin-Derivaten zu Clustern des Typs $[\text{Re}_6\text{Q}_5(\mu_3\text{-NSiMe}_3)\text{Cl}_8]^{2-}$ (siehe Bild). Diese sind isostrukturell und isoelektronisch zu den Chevrel-Sargent-Clusterkernen $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{4-}$. Die μ_3 -imidofunktionalisierten Cluster reagieren mit Elektrophilen und eröffnen so völlig neue Möglichkeiten zur Erweiterung der Chemie echter anorganisch-organischer Hybridverbindungen.



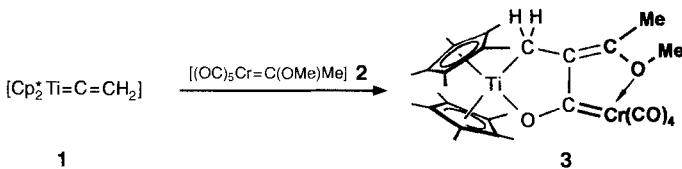
S. Uriel, K. Boubeker, P. Batail*, J. Orduna 1631–1634

μ_3 -Imidofunktionalisierte Molekülcluster vom Chevrel-Sargent-Typ, eine neue Klasse von anorganisch-organischen Hybridverbindungen: Herstellung und Alkylierungsreaktionen

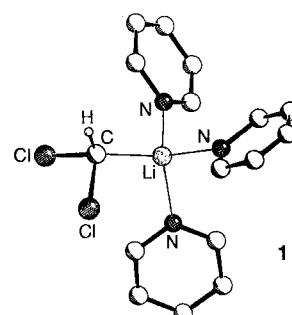
Einhändig-helicale Polymere des Typs **2** sind das Produkt der gangselektiven Polymerisation achiraler Isocyanide m ArNC mit den helicalen Oligomerkomplexen **1** als Initiatoren. Letztere sind aus μ -Ethindiyil-verbrückten, zweikernigen Pd,Pt-Komplexen durch Umsetzung mit m -CNC₆H₄CO₂R* (R* = (+)- und (-)-Menthyl) zugänglich.



Das erste Beispiel für eine intermolekulare Kupplung zwischen einem Fischer- und einem Schrock-Carben-Liganden ist die Verknüpfung des Vinylidenliganden in **1** mit dem Methoxyethylidenliganden in **2**. In dem so erhaltenen, roten titanacyclischen Chromcarbenkomplex **3** wird das Chromatom durch den Methoxysubstituenten so koordiniert, daß das bicyclische Gerüst nahezu planar ist.



Ca. 10 pm länger sind die C-Cl-Bindungen in LiCHCl₂ · 3C₅H₅N **1** gegenüber denen in CH₂Cl₂. Dies bestätigt den erhöhten p-Charakter der Bindungen. Rechnungen am solvatisierten und am unsolvatisierten Carbenoid zeigen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Struktur, der Stabilität und der ¹³C-chemischen Verschiebung, was zur Voraussage der Strukturen solcher Moleküle in Lösung nützlich ist.



F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka,
S. Takahashi* 1634–1636

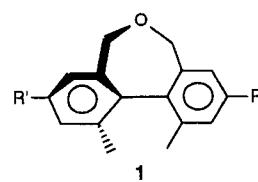
Gangselektive Polymerisation von Iso-cyaniden durch zweikernige μ -Ethindiyil-Komplexe

R. Beckhaus*, J. Oster, R. Kempe,
A. Spannenberg 1636–1638

Intermolekulare Carben-Carben-Kupplung eines nucleophilen Vinyliden- mit einem elektrophilen 1-Methoxyethyliden-Liganden

A. Müller, M. Marsch,
K. Harms, J. C. W. Lohrenz,
G. Boche* 1639–1640

LiCHCl₂ · 3 Pyridin, Struktur eines Carbenoids mit tetraedrischem C-Atom im Kristall



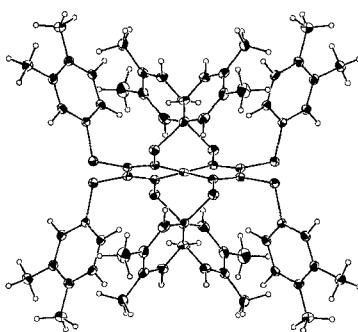
G. Solladié*, P. Hugelé, R. Bartsch,
A. Skoulios 1640–1642

Bildung von enantiomerenreinen Flüssigkristallen aus axial-chiralen Biphenylen

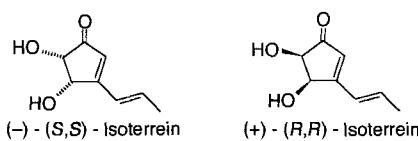
Angewandte Chemie im WWW

Das jeweils neueste Inhaltsverzeichnis der *Angewandten Chemie* (in der englischen Version) ist auf dem WWW verfügbar, sobald die deutsche Ausgabe erschienen ist, d. h. schon einige Tage, bevor das Heft seine Leser erreicht. Unter <http://www.vchgroup.de> finden Sie alle Inhaltsverzeichnisse von 1995 sowie die bisher 1996 veröffentlichten, ferner auch die der *Chemischen Berichte* und *Liebigs Annalen* sowie von *Chemistry—A European Journal* und von *Advanced Materials*.

Nanometergroße Hohlräume mit T -Symmetrie bildet die gezielt entworfene Titelverbindung. Ihre Addukte mit so unterschiedlichen Gästen wie $S=CCl_2$, $PbEt_4$ und $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ kristallisieren in der für organische Einschlußverbindungen ungewöhnlichen Raumgruppe $Pn\bar{3}$. Rechts ist die Struktur der Titelverbindung im Kristall des $PbEt_4$ -Addukts dargestellt.



Die vollständige Desymmetrisierung von optisch inaktiver *meso*-Weinsäure mit (+)-Campher in Gegenwart von Orthoameisensäuretrimethyl-ester ermöglichte die Synthese beider Enantiomere von Isoterrein, einem Cyclopentanoid, in optisch reiner Form.



G. A. Downing, C. S. Frampton,
J. H. Gall,
D. D. MacNicol* 1643–1645

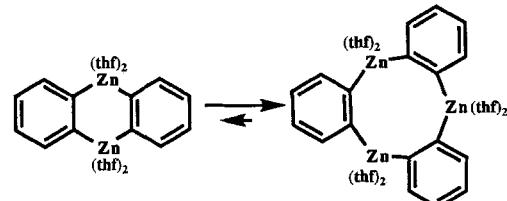
Octakis(3,4-dimethylphenylthio)naphthalin:
eine maßgeschneiderte, spinnenförmige
Wirtverbindung von einzigartiger Vielsei-
tigkeit

Als Rotation der Atome um den Molekülschwerpunkt kann die kooperative, intramolekulare Bewegung der beiden Lithium-Atome im festen Amid $Li_2[(tBu-O-SiMe_2)_2N]_2$ kurz über Raumtemperatur beschrieben werden. Diese Bewegung kann durch Abkühlung der Probe angehalten werden, wobei ein Phasenübergang stattfindet. Bei Temperaturen oberhalb 100 °C tritt ein weiterer Phasenübergang in eine „plastische Phase“ auf, in der die gesamten Moleküle um ihre Schwerpunkte tau- meln.

M. Mikołajczyk*, M. Mikina,
M. W. Wieczorek,
J. Błaszczyk 1645–1647

Synthese von enantiomerenreinem (–) und (+)-Isoterrein aus optisch inaktiver *meso*-Weinsäure

Dimer im Kristall, trimer in Lösung ist *ortho*-Phenylenzink, das jetzt aus der analogen Quecksilberverbindung und Zink synthetisiert werden konnte. In Lösung liegt das im Bild gezeigte Gleichgewicht weit auf der rechten Seite. Das Dimer kristallisiert wahrscheinlich wegen günstigerer Packungseffekte.



M. Schreuder Goedheijt, T. Nijbacker,
O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt*,
N. Veldman, A. L. Spek 1651–1653

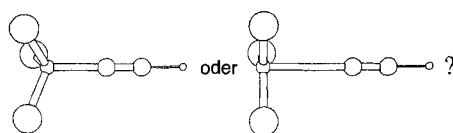
Synthese und Struktur von *ortho*-Phenylenzink

Mit Boronato- statt Carboxylatbrücken konnte erstmals im Dikation $[Mn^{IV}(\mu-O)(\mu-PhBO_2)_2L_2]^{2+}$ ($L = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan) eine Mn^{IV} -Einheit stabilisiert werden. Zusammen mit den analog gebauten Di- μ -carboxylato- μ -oxodimangan-Komplexen steht damit die „isostrukturelle“ Reihe Mn^{II}_2 , $Mn^{II}Mn^{III}$, Mn^{III}_2 , $Mn^{III}Mn^{IV}$, Mn^{IV}_2 zur Verfügung. Die Mn-K-Kantenenergie der entsprechenden Komplexe steigt linear mit zunehmendem Oxidationsgrad an. Dies ist für EXAFS-Untersuchungen an manganhaltigen Metalloproteinen von großer Bedeutung.

U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller,
K. Wieghardt*, S. Russell,
L. van der Wolf, U. Kolb 1653–1656

Die $[Mn^{IV}(\mu-O)(\mu-PhBO_2)_2]^{2+}$ -Einheit: ein neues Strukturmodell für manganhaltige Metalloproteine

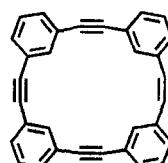
Der Unterschied der B-N-Bindungs- längen in $CH_3CN \cdot BF_3$ und $HCN \cdot BF_3$ in der Gasphase und in kondensierter Phase kann auf Einflüsse des umgebenden Mediums zurückge- führt werden. $CH_3CN \cdot BF_3$ und $HCN \cdot BF_3$ in BF_3 -reichen Argonmatrices wie auch $CH_3CN \cdot BF_3$ in Lösung in Benzol könnten nach den hier präsentierten Ergebnissen in der Form mit kurzer B-N-Bindung vorliegen. Rechts oben sind die beiden Strukturalternativen für $HCN \cdot BF_3$ schematisch dargestellt.



I. R. Beattie*, P. J. Jones 1656–1658

Einfluß der Umgebung auf die Wechselwir- kung von Nitrilen mit Bortrifluorid

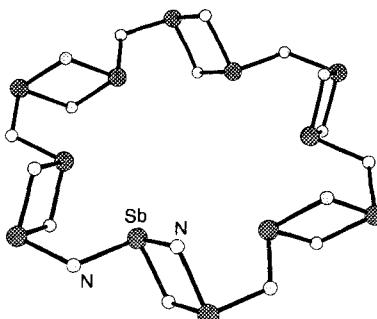
Das bisher kleinste [2_n]Metacyclophan-*n*-in ist die Titelverbindung **1**. Sie wurde durch Bromierung/Dehydrobromierung aus dem Vorläufer-Tetraen synthetisiert und ist bei Raumtemperatur stabil. Laut Röntgenstrukturanalyse ist **1** nahezu planar, und die Alkineinheiten sind leicht gebogen (167.7–169.9°).

**1**

T. Kawase, N. Ueda, H. R. Darabi,
M. Oda* 1658–1660

[2.2.2.2]Metacyclophan-1,9,17,25-tetrain

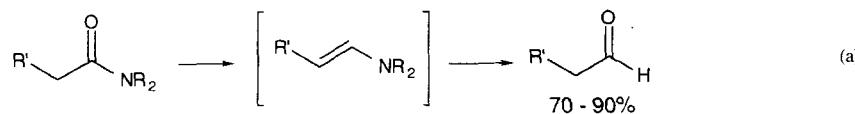
Aus sechs ringförmigen Sb₂N₂-Einheiten, die durch einfache Imido-brücken zu einer 24gliedrigen Ringstruktur verknüpft sind, ist die Titelverbindung aufgebaut (Strukturbild der zentralen Einheit rechts). Sie ist der größte strukturell charakterisierte Imidokomplex von Metallen der Gruppe 15 und die erste metallacyclische Imidoverbindung mit p-Block-Elementen.



M. A. Beswick, M. K. Davies,
M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner,
D. S. Wright* 1660–1662

[Sb₁₂{(2-MeO)C₆H₄N}₁₈] · 6 THF: ein 24gliedriger Imido-Sb^{III}-Metallacyclus

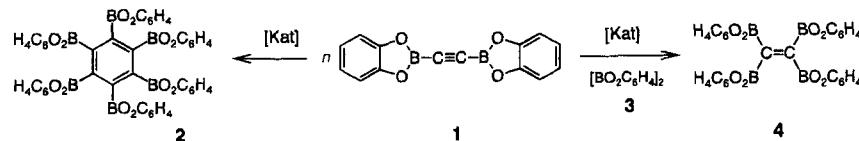
Eine große Vielfalt an funktionellen Gruppen wird bei der hier beschriebenen Umwandlung von Amiden in Aldehyde toleriert. Die bei Raumtemperatur und meist lösungsmittelfrei ablaufende Reaktion mit Ti(O*i*Pr)₄ und Ph₂SiH₂ liefert zunächst Enamine [Gl. (a)].



S. Bower, K. A. Kreutzer,
S. L. Buchwald* 1662–1664

Ein allgemein einsetzbares, mildes Eintopfverfahren zur Umwandlung von Amiden in Aldehyde

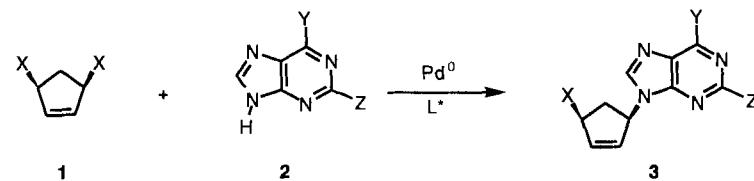
Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen mit dem Diborylacetylen **1** eröffnen den Zugang zu perborylierten C-C-Mehrfachbindungssystemen. Cyclotrimerisierung von **1** liefert **2** als erstes Hexaborylbenzol, Diborylierung von **1** mit dem Diboran **3** ergibt das Tetraborylethen **4**. **2** und **4** reagieren mit LiMe und AlMe₃ unter Spaltung der Bor-Sauerstoff-Bindungen zu den entsprechenden Dodecamethyl- bzw. Octamethyllderivaten (C₆(BMe₂)₆ bzw. C₂(BMe₂)₄).



A. Maderna, H. Pritzow,
W. Siebert* 1664–1666

Hexaborylbenzol- und Tetraborylethen-Derivate

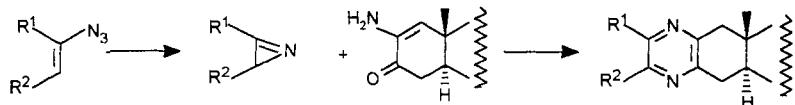
Überraschenderweise beeinflussen Purine als Nucleophile die Enantioselektivität der Pd⁰-katalysierten Desymmetrisierung von *cis*-Diacyloxycyclopentenen **1**, obwohl sie formal nicht am enantiodiskriminierenden Schritt beteiligt sind. Unter geeigneten Bedingungen ist dieser Einfluß minimiert, und es konnten mit **2** die alkylierten Adenin- und Guanin-Analoga **3** mit ausgezeichneten *ee*-Werten erhalten und daraus das antiviral wirksame (–)-Carbovir sowie eine (–)-Aristeromycin-Vorstufe in einer kurzen Sequenz hergestellt werden. X = PhCO₂; Y = OCONPh₂, NH₂, Cl; Z = H, NH₂, NHAc; L* = chiraler Ligand.



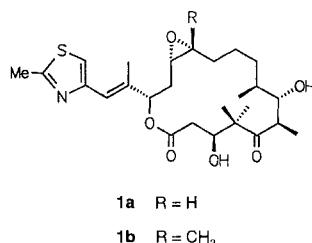
B. M. Trost*, R. Madsen, S. G. Guile,
A. E. H. Elia 1666–1668

Eine kurze, enantioselektive Synthese von Carbanucleosiden

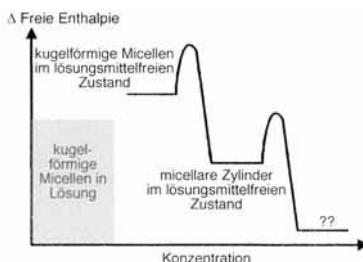
Durch Thermolyse von Vinylaziden entstehen Azirine, die in situ mit Enaminoketonen abgefangen werden können. Diese Reaktionssequenz (siehe unten) wurde zu einer neuen allgemeinen Methode zur Herstellung unsymmetrischer Pyrazine ausgearbeitet und zur Synthese biologisch aktiver Cephalostatin-Analoga angewendet.



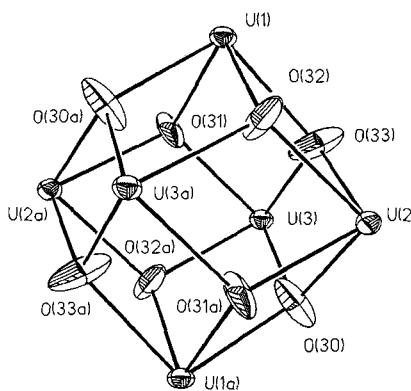
Wie ähnlich muß eine Verbindung Taxol sein, um es aus seiner Bindungsstelle an den Mikrotubuli verdrängen zu können? Eine Antwort der Natur auf diese Frage sind die mikrobiellen Sekundärmetaboliten Epothilon A **1a** und B **1b**. Diese vergleichsweise kleinen, einfach gebauten und hochtoxischen Makrolide weisen nach röntgenographischen und NMR-spektroskopischen Befunden überraschenderweise keinerlei Ähnlichkeit mit Taxol auf.



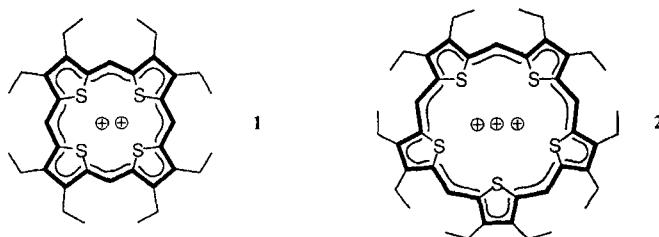
Beim Abscheiden von **inversen Kugelmicellen** eines Zweiblockcopolymers mit einem überlangen Kernblock werden kinetisch kontrolliert inverse Zylindermicellen gebildet. Das Bild zeigt die Energieniveaus der einzelnen Strukturen.



Der erste mehrkernige Urankomplex enthält sechs Metallzentren, die ein Oktaeder bilden und von zwölf Diphenylphosphato- sowie acht Oxo- oder Hydroxo-Liganden koordiniert sind. Obwohl der Protonierungsgrad der überdachenden Sauerstoffzentren nicht ermittelt werden konnte, sprechen viele Befunde für OH-Liganden. Das Bild rechts zeigt das U₆O₈-Gerüst des Komplexes.



Als Modellverbindung in der Thiaporphyrin-Reihe empfiehlt sich aufgrund guter Löslichkeit das Dikation **1** (als Perchlorat). Schlüsselschritt der Synthese von **1** ist die säureinduzierte Kondensation (nicht biomimetisch!) von 3,4-Diethyl-2-hydroxymethylthiophen, die außer dem Tetra- auch das Pentacyclokondensationsprodukt liefert. Letzteres eröffnet den Weg zum 22π-Pentathiapentaphyrin-Triaktion **2**, dem Schwefelanalogon von Pentaphyrin.



M. Drögemüller, R. Jautelat,
E. Winterfeldt* 1669–1671

Gelenkte Synthese unsymmetrischer bis-steroidaler Pyrazine und die ersten biologisch aktiven Cephalostatin-Analoga

G. Höfle*, N. Bedorf, H. Steinmetz,
D. Schomburg, K. Gerth,
H. Reichenbach 1671–1673

Epothilon A und B – neuartige, 16gliedrige Makrolide mit cytostatischer Wirkung: Isolierung, Struktur im Kristall und Konformation in Lösung

J. P. Spatz, S. Mößmer,
M. Möller* 1673–1676

Metastabile inverse Kugelmicellen und mikellare Drähte aus Blockcopolymeren

L. M. Mokry, N. S. Dean,
C. J. Carrano* 1676–1677

Ein diskreter, sechskerniger Urankomplex mit Diphenylphosphato- und Sauerstoffliganden

E. Vogel*, M. Pohl, A. Herrmann,
T. Wiß, C. König, J. Lex, M. Gross*,
J. P. Gisselbrecht 1677–1682

Porphyrinoide Makrocyclen auf Thiophen-Basis: Octaethyltetra thiaporphyrin-Dikation

In hohen Ausbeuten und mit hoher Selektivität kann 1-Naphthol in der Gasphase in einem kontinuierlichen Prozeß in Gegenwart eines Eisenkatalysators mit Alkoholen alkyliert werden. Dabei entstehen 2-Alkyl-1-naphthole, die leicht aus der Produktmischung abgetrennt werden können. Dies eröffnet neue Möglichkeiten in der Synthese vieler großtechnisch wichtiger Zwischenprodukte.

H. Grabowska, W. Miśta, L. Syper,
J. Wrzyszcz*, M. Zawadzki ... 1682–1684

Alkylierung von 1-Naphthol mit Alkoholen
an einem Eisenoxidkatalysator

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Hydrocarbon Chemistry · A. Olah, Á. Molnár

H.-U. Siehl, A. C. Backes 1685

Heterocyclenchemie · T. L. Gilchrist

H. Heimgartner 1686

Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity · A. Pross

H. Zipse 1687

Neue Produkte 1471

Stellenanzeigen 1473

Berichtigung 1684

Stichwortregister 1688

Autorenregister und Konkordanz 1689

Vorschau 1690

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

Die Stellung von Literaturverweisen

Mancher Autor hat schon sich oder uns gefragt, warum wir in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* Hinweise auf Literaturzitate **vor** und in der englischen Ausgabe **hinter** Satzzeichen plazieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Plazierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegegen wird.^[1] Aus diesem Grund und um uns und den Autoren das Leben zu erleichtern, werden wir daher **ab Januar 1997** auch in der deutschen Ausgabe die Literaturverweise **hinter** die Satzzeichen stellen. Unsere Autoren bitten wir, ab sofort bei eingereichten Manuskripten diese neue Gestaltung bereits zu berücksichtigen.

Vielen Dank

Die Redaktion

[1] *Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter* (Duden Band 1), 19. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, 1986, S. 73; H. F. Ebel, C. Bliefert, *Schreiben und Publizieren in den Naturwissenschaften*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1994, S. 227, 369.