

ANGEWANDTE CHEMIE

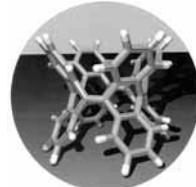
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/22

Seite 2705–2856

TITELBILD

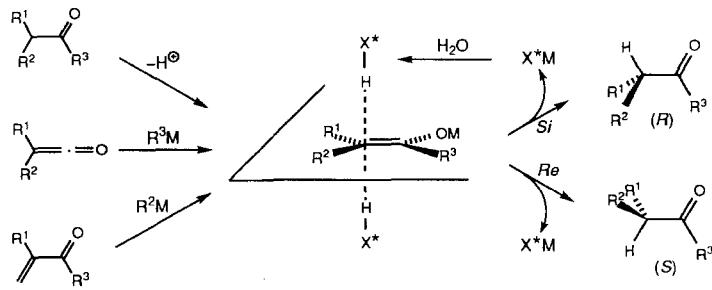
Das Titelbild zeigt den ersten durch konventionelle chemische Synthese hergestellten röhrenförmigen und vollständig durchkonjugierten Kohlenwasserstoff – eine Art „Picoröhre“. Er ist durch Ringerweiterungsmetathese ausgehend von Tetrahydrodianthracen unter Nutzung der Spannungsenergie als treibender Kraft in einem Schritt erhältlich. Die hochsymmetrische Verbindung zeichnet sich durch ungewöhnliche Stabilität und Reaktionsträgheit aus. Ringerweiterungsmetathese als neue Methode zur Konstruktion röhrenförmiger Moleküle könnte in Verbindung mit dehydrierender Cyclisierung den Weg zu weiteren interessanten röhren- und gürtelförmigen Systemen aufzeigen. Die Computergraphik wurde von S. Kammermeier mit dem Programm POV-Ray auf einer Silicon-Graphics-Workstation erstellt. Mehr über die Synthese und Struktur der „Picoröhre“ berichten R. Herges et al. auf S. 2834 f.



AUFSÄTZE

Inhalt

Der bevorzugte Protonentransfer auf eine enantiotope Seite eines Enolats oder Enols durch einen chiralen Protonendonator H^*X oder eine achirale Protonenquelle in Gegenwart eines chiralen Liganden bekommt als neuartige Synthesemethode einen immer höheren Stellenwert. Durch umsichtige Wahl des Reagens können sowohl Ketone als auch Carbonsäuren nahezu enantiomerenrein erhalten werden (siehe schematischen Überblick unten).



C. Fehr* 2726–2748

Enantioselektive Protonierung von Enolaten und Enolen

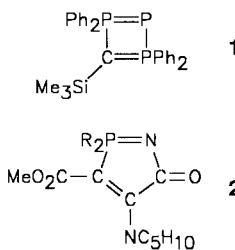
Viel, aber noch nicht genug, das ist die Antwort, die auf die Titelfrage gegeben werden kann. Wie sich aus den Strukturen von Enzymliganden im Kristall und im Komplex mit ihrem Enzym allgemeingültige Regeln zur Integration in Computerprogramme für das Ligandendesign ableiten lassen, wird hier beschrieben. Aber es werden auch Belege dafür vorgestellt, daß Vorsicht angebracht ist – vor allem bei nur auf strukturellen Argumenten basierenden Überlegungen, denn Wechselwirkungen wie H-Brücken und lipophile Kontakte können zu völlig unerwarteten Orientierungen von Liganden in einer Proteinbindetasche führen.

H.-J. Böhm*, G. Klebe* 2750–2778

Was läßt sich aus der molekularen Erkenntnis in Protein-Ligand-Komplexen für das Design neuer Wirkstoffe lernen?

HIGHLIGHTS

Ungesättigte, viergliedrige Phosphorheterocyclen mit wenigstens einem λ^5, σ^4 -Phosphoratom wie das Triphosphet **1**, das von Karsch et al. hergestellt wurde, sind erstaunlich stabil, wenn man sie mit antiasymmetrischen Mono- und Oligophospheten mit zweifach koordinierten Phosphoratomen vergleicht. Unter Ringerweiterung können sie zu fünfgliedrigen Heterocyclen, z.B. **2**, reagieren (nach Bertrand et al.), Komplexe bilden oder Additions- und Substitutionsreaktionen eingehen.



L. Weber* 2779–2782

Phosphorchemie weiter im Aufwind: ylidische Vierringsysteme mit vier π -Elektronen

Durch Elektronentransfer zum Fluorkohlenstoff leiten reduzierend wirkende Verbindungen die Spaltung der starken und scheinbar reaktionsträgen C-F-Bindungen ein. Dieser Prozeß ist zur Defluorierung von Perfluoralkanen zu Perfluorarenen oder -alkenen – auch unter milden katalytischen Bedingungen – sehr gut geeignet. Chlorfluorkohlenstoffe können z. B. mit Alkalimetallocxalaten als Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel bei Raumtemperatur vollständig abgebaut werden [Gl. (a)].



(a)

G. C. Saunders* 2783–2785

Defluorierung von Perfluoralkanen und Chlorfluorkohlenstoffen

ZUSCHRIFTEN

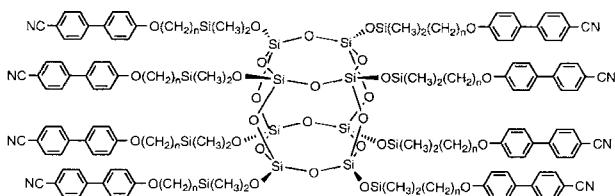
Mit elongierten, hexagonal-prismatischen Keimen beginnt das hierarchische Wachstum anisotroper Kugelaggregate aus Fluorapatit in Gelatine-Matrizes. Durch selbstähnlich verzweigte, nadelförmige Aufwachsungen an den Enden der Keime entstehen diskrete Hantelaggregate (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme rechts), die sich mit fortschreitenden Generationen zu Kugeln mit Durchmessern bis 400 µm schließen. Das System erlaubt die Entwicklung eines abiotischen Informationsmusters bis in den makroskopischen Bereich zu verfolgen.



R. Kniep*, S. Busch 2788–2791

Biomimetisches Wachstum und Selbstorganisation von Fluorapatit-Aggregaten durch Diffusion in denaturierten Kollagen-Matrizes

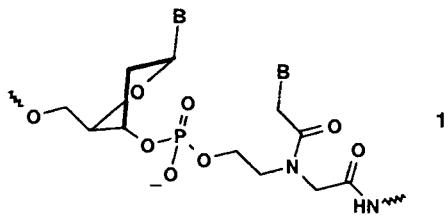
Kubische Silsesquioxane mit geeigneten Seitenketten (siehe unten; $n = 4, 6, 11$) ermöglichen die Strukturierung weicher Materialien mit anorganischen Zentraleinheiten. Diese Verbindungen vereinen die Materialcharakteristika von polymeren und niedermolekularen Flüssigkristallen.



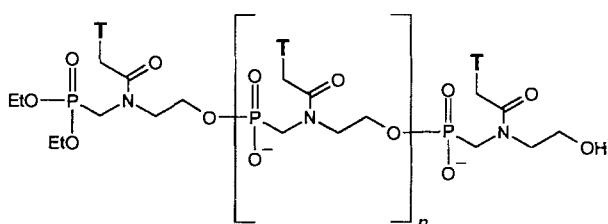
G. H. Mehl*, J. W. Goodby ... 2791–2793

Flüssigkristalline, substituierte Octakis(dimethylsiloxy)silsesquioxane: oligomere, supramolekulare Materialien mit definierter Topologie

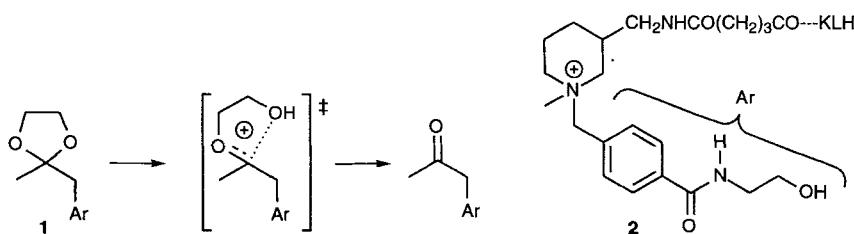
Eindeutige Bindung an komplementäre DNA und RNA, Stabilität gegenüber 3'-Exonucleasen und ähnlich effiziente Aufnahme in Zellen wie DNA-Oligomere zeichnet die hier beschriebenen PNA/DNA-Chimären vom Typ 1 aus, die in einer automatisierten Synthese zugänglich sind.



PHONAs sind wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit und ihrer Fähigkeit, komplementäre DNA zu binden, als Therapeutika von Interesse. Ähnlich wie bei den PNAs sind die Nucleobasen über Methylencarbonyl-Linker an das Rückgrat geknüpft (siehe unten). Durch Blockkondensation können diese Verbindungen synthetisiert werden.

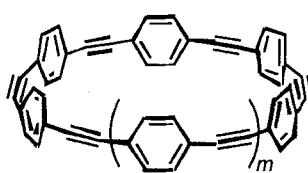


Die Hydrolyse nicht aktivierter cyclischer Ketale des Typs 1 (siehe unten) wird durch Antikörper katalysiert, die gegen 2, ein Analogon des Übergangszustands, gerichtet sind. Diese Umwandlung ist eng verwandt mit der Spaltung der glycosidischen Bindung und basiert hauptsächlich auf der elektrostatischen, weniger auf der räumlichen Komplementarität von 2 zum Übergangszustand.



Daß fast alle Möglichkeiten erschöpft seien, nahm H. Wieland im Vorwort seiner Monographie *Die Hydrazine* von 1913 hinsichtlich der Synthese *N,N'*-substituierter Hydrazine an, und bis heute fehlte es an geeigneten Reagentien und Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen, die für die Pharmazie, die Agro- und die Farbstoffchemie von großer Bedeutung sind. Mit dem leicht zugänglichen, geschützten Hydrazin 1 liegt nun ein Reagens vor, daß hier Abhilfe schafft.

Die gürtelförmig konjugierten Verbindungen 1 und 2 wurden durch Bromierung/Dehydrobromierung der korrespondierenden Hexaene bzw. Octaene synthetisiert. Die lufotempfindlichen, aber isolierbaren Substanzen weisen merkliche Spannungen in den Dreifachbindungen und große Stokes-Verschiebungen in den Emissionsspektren auf.



1: $m = 1$
2: $m = 3$

E. Uhlmann*, D. W. Will, G. Breipohl,
D. Langner, A. Ryte 2793–2797

Synthese und Eigenschaften von PNA/
DNA-Chimären

A. Peyman*, E. Uhlmann, K. Wagner,
S. Augustin, G. Breipohl, D. W. Will,
A. Schäfer, H. Wallmeier 2797–2800

Phosphonsäureester-Nucleinsäuren
(PHONAs): Oligonucleotid-Analoga mit
achiralem Rückgrat

D. Shabat, S. C. Sinha*, J.-L. Reymond*,
E. Keinan* 2800–2802

Katalytische Antikörper als Sonden für die
Evolution von Enzymen: Modellierung
einer frühen Glycosidase

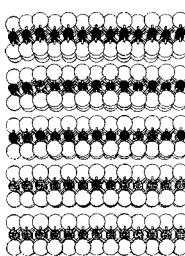
U. Mæorg, L. Grehn,
U. Ragnarsson* 2802–2803

Ein prototypisches Reagens für die Synthe-
se substituierter Hydrazine

T. Kawase, H. R. Darabix,
M. Oda* 2803–2805

Cyclisches [6]- und [8]Paraphenylacetylen

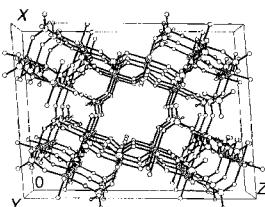
Miteinander verwachsene Dichalkogenidschichten mit im voraus bestimmter Modulation der Zusammensetzung lassen sich durch kontrolliertes Kristallisieren von „Überstruktur-Reaktanten“ herstellen. Die Produkte (im Bild erkennt man den allmählichen Übergang von einer Atomsorte (schwarze Kugeln) zu einer anderen (graue Kugeln)) bilden sich in Form dünner Filme, in denen die Dichalkogenidschichten parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Die gezielte Einstellung chemischer und physikalischer Eigenschaften über die gewünschte Überstruktur ist somit ein Stück näher gerückt.



M. Noh, D. C. Johnson* 2805–2809

Kontrollierte Synthese von $[TiSe_2]_m$ - $[NbSe_2]_n$ -Überstrukturen aus modulierten Reaktanten

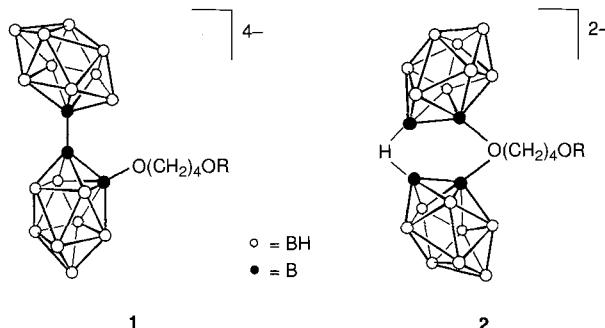
Mittelgroße Kanäle durchziehen die Struktur des ersten Zirconiumfluoridphosphats, das jetzt synthetisiert worden ist (Strukturausschnitt im Bild). Das Gerüst wird aus ZrO_6^- und ZrO_5F -Oktaedern sowie PO_4^- und $PO_3(OH)$ -Tetraedern aufgebaut. Durch Variation des als Templat verwendeten Amins sollten weitere offene Gerüststrukturen dieser Art synthetisierbar sein.



E. Kemnitz*, M. Wloka, S. Trojanov, A. Stiewe 2809–2811

$(enH_2)_{0.5}[Zr_2(PO_4)_2(HPO_4)F] \cdot H_2O$ – ein neuartiges Zirconiumfluoridphosphat mit Hohlraumstruktur

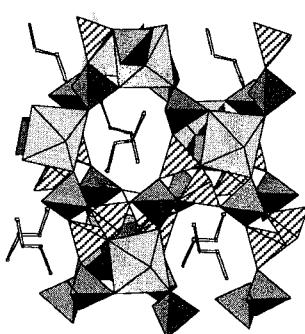
Völlig unerwartet bildet sich $[ae-B_{20}H_{17}O(CH_2)_4OR]^{2-}$ **1** bei der Reaktion von $[n-B_{20}H_{18}]^{2-}$ mit Alkoholaten $NaOR$ ($R =$ Methyl, Isopentyl) statt des erwarteten $[ae-B_{20}H_{17}OR]^{4-}$. Ursache ist der nucleophile Angriff eines Alkoholat-Ions auf ein an $[n-B_{20}H_{18}]^{2-}$ assoziiertes THF-Molekül. Bei der Oxidation von **1** in Ethanol unter Wasserausschluß entstanden die $[\mu-B_{20}H_{17}O(CH_2)_4OR]^{2-}$ -Ionen **2**, die zum $[\mu-B_{20}H_{17}OH]^{2-}$ -Ion hydrolysiert werden konnten.



F. Li, K. Shelly, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne* 2811–2813

Die neuartige, $[n-B_{20}H_{18}]^{2-}$ -vermittelte, nucleophile Ringöffnung von Tetrahydrofuran durch Alkoholat-Ionen

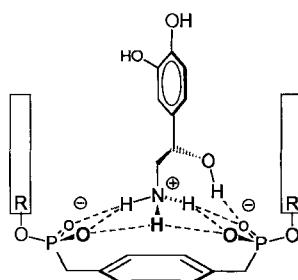
Kanäle mit Abmessungen von ca. $5.2 \times 7.6 \text{ \AA}$ (O-O-Abstände) weist das erste strukturell mikroporöse Borophosphat auf (Strukturausschnitt im Bild rechts), bei dessen Hydrothermalsynthese Ethylen-diamin als Templat wirkte. Das Gerüst wird aus BO_4^- und PO_4^- -Tetraedern sowie CoO_6^- -Oktaedern aufgebaut, und die Kanäle sind von den organischen Dikationen besetzt.



S. C. Sevov* 2814–2816

Synthese und Struktur von $CoB_2P_3O_{12}(OH) \cdot C_2H_{10}N_2$: das erste Metallborophosphat mit einer offenen Gerüststruktur

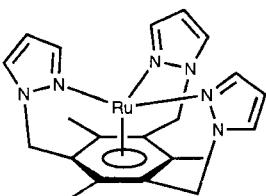
Eine neue Klasse von Ammoniumrezeptoren bindet besonders stark an biologisch wichtige Aminoalkohole wie Glucosamin, Norephedrin und den Betablocker Propranolol ($K_a > 50\,000$ in Dimethylsulfoxid). Die Art der molekularen Erkennung (mit Kraftfeldrechnungen erstelltes Modell siehe rechts) ahmt dabei die des natürlichen Adrenalinrezeptors nach.



T. Schrader* 2816–2818

Auf dem Weg zu synthetischen Adrenalinrezeptoren – starke Bindung von Aminoalkoholen durch Bisphosphonate

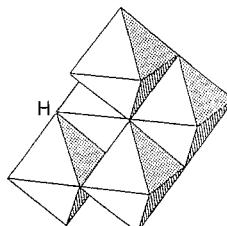
Halbsandwich-Koordination und tripodale Chelatisierung durch ein und denselben Liganden wird mit dem hier beschriebenen neuartigen Ligandentyp möglich, dessen Name – Cœlenterand – sich vom griechischen Wort für hohler Bauch ableitet und für den ein konkretes Komplexbeispiel rechts gezeigt ist.



- 2+ C. M. Hartshorn,
P. J. Steel* 2818–2820

Cœlenteranden: eine neue Klasse von Einschlußliganden

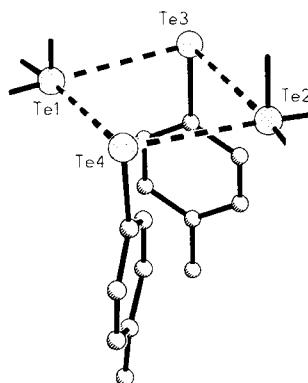
Das Anion $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$ (siehe rechts) könnte eine Zwischenstufe auf dem Weg zu höher kondensierten Polyoxowolframaten(vi) sein. Die Verbindung $\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, die dieses Anion enthält, konnte durch fraktionierende Kristallisation aus einer angesäuerten K_2WO_4 -Lösung erhalten werden.



- J. Fuchs, R. Palm,
H. Hartl* 2820–2822

$\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – ein neuartiges Iso-polyoxowolframat(vi)

Als Paare von Ionenpaaren lassen sich die hier beschriebenen Telluroniumtellurolate $\text{R}_3^1\text{TeTeR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, $\text{R}^2 = 4\text{-Methylphenyl}$ (**1a**), $\text{R}^2 = 4\text{-Methoxyphenyl}$ (**1b**)) und die entsprechenden -selonolate auffassen, deren Existenzfähigkeit im festen Zustand eng mit kooperativen Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen zusammenhängt. Der zentrale Te_4 -Vierring von **1a** ist rechts gezeigt (Phenylsubstituenten an Te1 und Te2 der Übersichtlichkeit halber weggelassen).



- J. Jeske, W.-W. du Mont*,
P. G. Jones 2822–2824

Dimere Triaryltelluroniumaryltellurolate: neuartige metastabile Tetramere der Diaryltelluride

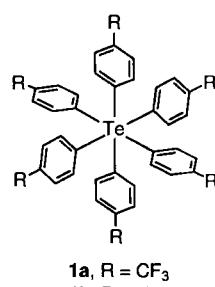
Nein ist die Antwort der Autoren auf die Titelfrage: Die stabilsten Isomere der zum Pentalendianion isoelektronischen Heterobicyclen **1** und **2** weisen nicht die größte Aromatizität auf. Das folgt aus mit ab-initio-Methoden berechneten geometrischen und magnetischen Kriterien (magnetische Suszeptibilitäten und deren Anisotropie, $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen und kernunabhängige chemische Verschiebungen).



- G. Subramanian, P. von R. Schleyer*,
H. Jiao 2824–2827

Haben die stabilsten anellierte Heterobicyclen auch den stärksten aromatischen Charakter?

Die höchstmögliche Oxidationsstufe, + 6, weisen die Tellurzentren in den Hexaaryltellurverbindungen **1a, b auf, die beide thermisch sehr stabil und, anders als Tetraorganotellurverbindungen, lichtunempfindlich sind. Röntgenstrukturanalysen von **1a, b** zufolge sind beide Verbindungen nahezu T_h -symmetrisch, was äußerst selten ist.**

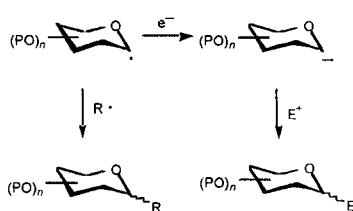


1a, $\text{R} = \text{CF}_3$
1b, $\text{R} = \text{H}$

- M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba*,
C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt*,
S. Wallenhauer 2827–2829

TeAr_6 : Synthese und Struktur der ersten neutralen Hexaarylelementverbindungen

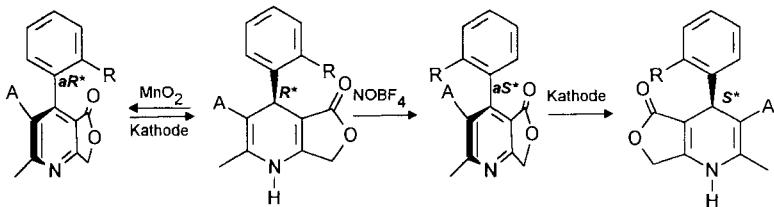
Die als Kohlenhydratmimetica bei Erkennungsprozessen in biologischen Systemen eingesetzten C-Glycoside lassen sich durch SmI_2 -vermittelte Kupplung von Glycosylphosphaten mit Kohlenstoffradikal- oder Kohlenstoffanionen-Acceptoren synthetisieren. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in Einelektronenschritten über Radikale oder Anionen als Zwischenstufe (siehe rechts).



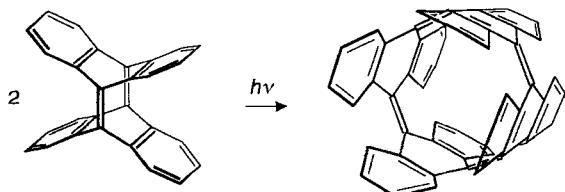
- S.-C. Hung, C.-H. Wong* 2829–2832

Samariumdiodid-vermittelte Kupplung von Glycosylphosphaten mit Kohlenstoffradikal- oder -anion-Acceptoren

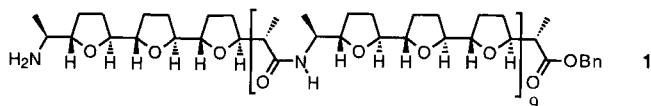
Durch stereoselektive Oxidation optisch aktiver Dihydropyridine mit NOBF_4 oder MnO_2 erhält man unter Inversion bzw. Retention der Konfiguration axial-chirale Arylpyridine (siehe unten), die bei kathodischer Reduktion die entsprechenden Dihydropyridine liefern. Damit gelang erstmals die Konfigurationsumkehr bei Dihydropyridinen.



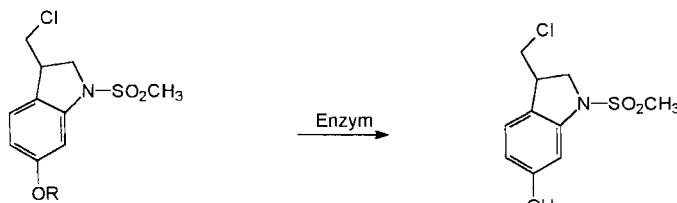
Ein röhrenförmiger, vollständig durchkonjugierter Kohlenwasserstoff – eine Art „Picoröhre“ – konnte durch Ringerweiterungsmetathese hergestellt werden (siehe unten). Die Methode kann möglicherweise zur Synthese weiterer Kohlenstoffröhren herangezogen werden.



Das Decapeptid 1 mit membranmodifizierenden, leitfähigkeitsinduzierenden Eigenschaften eröffnet einen Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der Oligo(tetrahydrofuranyl)-Peptide. Diese können als künstliche Ionenkanäle zum Verständnis von Funktion und Struktur der natürlich vorkommenden beitragen.

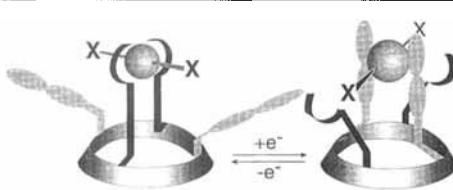


Die O-Glycoside 1 des seco-Cl-Derivats 2, das die seco-Form der pharmakophoren Gruppe des cytotoxisch hochwirksamen Antibiotikums CC-1065 ist, weisen nur eine sehr geringe Toxizität auf. In der tumorselektiven Krebstherapie können sie mit Konjugaten aus Glycohydrolasen und monoklonalen Antikörpern, die an tumorassoziierte Antigene binden, eingesetzt werden. Die Glycohydrolasen spalten die Prodrugs **1** unter Freisetzung der cytotoxischen Komponente **2**.



- 1a:** $R = \beta\text{-D-Gal}$
1b: $R = \beta\text{-D-Glc}$

Nur umklappen müssen die Liganden des im Bild links schematisch dargestellten Calix[4]aren-Eisen(III)-Komplexes, um das weiche Eisen(II)-Ion, das durch Reduktion erhalten wurde (rechts), komplexiert zu können (X = Moleküle der Pufferlösung). Um das zu gewährleisten, trägt das Calixaren zwei Sätze von ionenbindenden Gruppen: einen für harte, einen für weiche Metallionen. Das Hin-und-her-Schalten des Moleküls zwischen den beiden Zuständen bei Redoxvorgängen lässt sich auch UV/Vis-spektroskopisch in Echtzeit verfolgen.



A. Straub*, A. Goehrt 2832–2834

Inversion optisch aktiver Dihydropyridine durch Oxidation und Elektroreduktion

S. Kammermeier, P. G. Jones,
R. Herges* 2834–2836

Ringerweiterungsmetathese von Tetrahydrodianthracen – Synthese und Struktur eines röhrenförmigen, vollständig durchkonjugierten Kohlenwasserstoffs

H. Wagner, K. Harms, U. Koert*,
S. Meder, G. Boheim* 2836–2839

Oligo-THF-Peptide: Synthese, Membran-einbau und Untersuchungen zur Ionen-kanalaktivität

L. F. Tietze*, R. Hannemann, W. Buhr,
M. Lögers, P. Menningen, M. Lieb,
D. Starck, T. Grote, A. Döring,
I. Schuberth 2840–2842

Tumorselektiv aktivierbare Prodrugs des Cytostaticums CC-1065

C. Canevet, J. Libman,
A. Shanzer* 2842–2845

Molekulare Redoxschaltungen durch Ligandenaustausch

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Chemie der Zukunft – Magie oder Design? · P. Ball	W. Schnick	2847
Das Rätselkabinett des Doktor Krätz · O. Krätz	E. Heilbronner	2847
Das Milliarden-Dollar-Molekül · B. Werth	H. Vennen	2848
Organische Chemie. Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen · M. A. Fox, J. K. Whitesell	H. Perst	2849
Organometallics in Synthesis – A Manual · M. Schlosser	N. Krause	2850

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

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de>.

SERVICE

- | | |
|----------------------------------|------|
| ● Neue Produkte | 2716 |
| ● Stellenanzeigen | 2717 |
| ● Wer? Was? Wo? | 2719 |
| ● Veranstaltungen | 2845 |
| ● Stichwortregister | 2852 |
| ● Autorenregister und Konkordanz | 2853 |
| ● Vorschau | 2854 |

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb ab sofort Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb eines Arbeitstages eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie Ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen* angewendet.