

# ANGEWANDTE CHEMIE

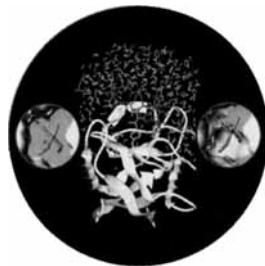
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1997/109  
13/14

Seite 1425–1624

## TITELBILD

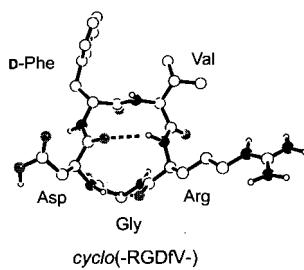
Das Titelbild zeigt den Komplex aus der Melle11(gelb)-Mutante des Immunsuppressivums Cyclosporin A (CsA, orange) und dem Protein Cyclophilin (CyP, graues Band; rosafarben: die drei Proteinreste, die Melle11 nahe kommen (Phe113, Phe60, Met61)). Die Struktur einschließlich der Wassermoleküle resultierte aus Monte-Carlo-Simulationen, mit denen die Auswirkungen auf die Energie und die Struktur solcher Komplexe durch das Einführen von „Höckern“ und „Löchern“ studiert wurden. Der linke Einschub zeigt eine Oberflächenwiedergabe von Melle11 im Kontakt mit den drei rosafarbenen CyP-Resten, der rechte, daß der Ersatz von Phe113 durch Ala ein Loch entstehen läßt, in das die Melle11-Seitenkette besser hineinpaßt; zusätzlich besetzen zwei Wassermoleküle den Hohlraum. Mehr über diese Studien finden Sie bei A. C. Pierce und W. L. Jorgensen auf den Seiten 1595 ff. Das Bild wurde von Dr. E. M. Duffy mit den Programmen Sybyl (Tripos) und ChemEdit (D. Lim, Yale University) erzeugt.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Die Metastasierung von Tumoren kann durch Unterbinden der tumorinduzierten Angiogenese beeinflußt werden. Hierfür wurden selektive und hochwirksame Inhibitoren für das Integrin  $\alpha_v\beta_3$  (Vitronectin-Rezeptor), wie *cyclo*(-RGDFV-) (siehe rechts), entwickelt. Die dazu erforderliche Optimierung der Struktur der bioaktiven RGD-Sequenz im Hinblick auf Aktivität und Selektivität gelingt mit Bibliotheken aus cyclischen Penta- und Hexapeptiden sowie Peptidmimetika.



R. Haubner, D. Finsinger,  
H. Kessler\* ..... 1440–1456

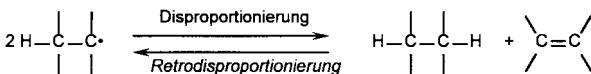
Stereoisomere Peptid-Bibliotheken und Peptidmimetika zum Design von selektiven Inhibitoren des  $\alpha_v\beta_3$ -Integrins für eine neuartige Krebstherapie

J. A. Becker\* ..... 1458–1473

Molekularstrahlexperimente an Halbleiterclustern: Polarisierbarkeiten und chemische Bindung

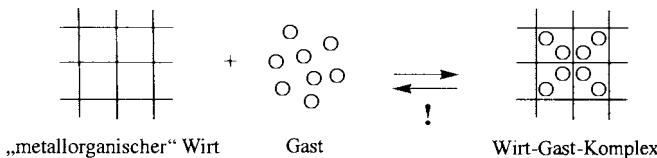
Kleine, ligandenfreie Halbleiteraggregate (Cluster) aus typischerweise  $10-10^3$  Atomen, die mit kolloidchemischen oder lithographischen Nanostrukturierungsverfahren noch nicht griffenselektiv zugänglich sind, lassen sich in Molekularstrahlexperimenten herstellen und untersuchen. Am Beispiel von Polarisierbarkeitsmessungen an ligandenfreien  $Si_N$ - und  $Ga_NAs_M$ -Clustern werden diese Experimente beschrieben und einfache physikalisch-chemische Modelle behandelt, mit denen sich die Polarisierbarkeit und die chemischen Bindungen im Halbleitercluster in Zusammenhang bringen lassen.

**Die Retrodisproportionierung**, die H-Atom-Übertragung auf ungesättigte Verbindungen, z. B. arylsubstituierte Alkene, Azo-, Nitro- und Nitrosoverbindungen sowie Chinone, ist eine wichtige, bisher vernachlässigte Reaktion unter Radikalbildung, an die sich eine konventionelle H-Abfangreaktion anschließt. Der Mechanismus der Retrodisproportionierung, die Strukturen der Übergangszustände und erste Beispiele einer Transferhydrogenolyse werden diskutiert.



## HIGHLIGHTS

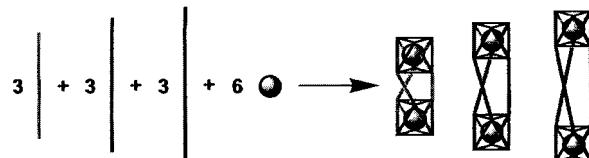
Eine neue Wirt-Gast-Chemie ermöglichen Koordinationspolymere, die in ihr stabiles Netzwerk reversibel Gastmoleküle einlagern können (siehe unten). Diese organischen Zeolith-Analoga könnten z. B. als neuartige Molekularsiebe Anwendung finden.



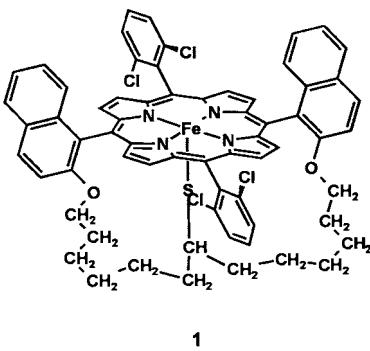
Das Prinzip von Jencks erfüllen alle hier besprochenen Reaktionen mit zweifacher Protonenübertragung in unterschiedlichen Reaktionsmedien: Sie verlaufen konzentriert, wenn dadurch eine energiereiche Zwischenstufe vermieden werden kann, und schrittweise, wenn dies nicht nötig ist. Dies ergaben detaillierte Studien der Arbeitsgruppen von Ahlberg (Mutarotation von Tetramethylglucose), Limbach (Porphyrin-Tautomerisierung), Petrich (7-Azaindol-Tautomerisierung) und Zewail (Tautomerisierung von 7-Azaindoldimeren in der Gasphase), die hier referiert werden.

## ZUSCHRIFTEN

Eine erstaunliche Fähigkeit zur Selbsterkennung zeigt sich, wenn man eine Mischung aus drei verwandten Liganden, die je zwei chelatisierende Brenzkatechingruppen enthalten und sich lediglich im Abstand zwischen diesen Gruppen unterscheiden, mit  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Ionen und  $\text{KOH}$  in  $\text{MeOH}$  bei Raumtemperatur umsetzt (siehe schematische Darstellung unten). Aus den starren, stabförmigen Liganden L und den dreiwertigen Metallzentren M entstehen  $\text{M}_2\text{L}_3$ -Tripelhelices, die jeweils nur eine Sorte Ligand aufweisen.



Schutz durch Abschirmung – der Porphyrinophan-Komplex **1**, eine funktionsfähige Modellverbindung der Cytochrom-P-450-Isozyne, wurde in einer 18stufigen konvergenten Synthese hergestellt. **1** katalysiert die Epoxidierung von *cis*-Stilben durch Iodosylbenzol. Der Thiolatligand in **1** ist durch die Chlor-substituenten und die Phan-Kette gegen oxidative Angriff abgeschirmt, auf der gegenüberliegenden Seite des Moleküls verhindern die Naphthalingruppen und Chlorsubstituenten die Bildung eines  $\mu$ -Oxo- oder  $\mu$ -Peroxy-Komplexes.



C. Rüchardt,\* M. Gerst,  
J. Ebenhoch ..... 1474–1498

Nichtkatalysierte Transferhydrierung und Transferhydrogenolyse: neue Wege der Wasserstoffübertragung

C. Janiak \* ..... 1499–1502

Funktionelle organische Zeolith-Analoga auf der Grundlage metallorganischer Koordinationsnetzwerke

R. L. Schowen \* ..... 1502–1506

Harmonie und Dissonanz im Konzert der Protonenbewegungen

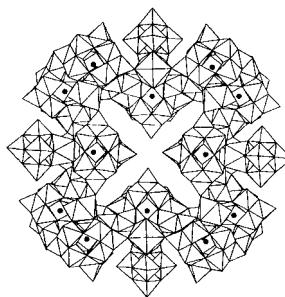
D. L. Caulder,  
K. N. Raymond \* ..... 1508–1510

Selbsterkennung und -organisation bei der Bildung von Gallium(III)-Tripelhelicaten mit Brenzcatechin-haltigen Liganden

H. Volz,\* M. Holzbecher ... 1510–1513

Ein überbrückter Porphyrinato(thiolato)-eisen(III)-Komplex als Modell des aktiven Zentrums der Cytochrom-P-450-Isozyne

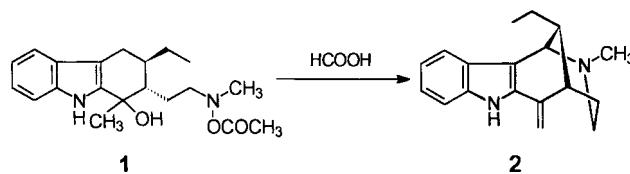
**40000 und 4 nm** betragen die relative Molekülmasse bzw. der Durchmesser von  $[As_{12}Ce_{16}-(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$ , das damit gemeinsam mit seinem La<sup>III</sup>-Analogon die bislang größten wasserlöslichen anorganischen Cluster bildet. Die Polyoxoanionen mit ihren 164 Metallatomen sind auf einfache Weise in guten Ausbeuten herstellbar und weisen eine gefaltete Ringstruktur auf, die zwölf  $AsW_9O_{33}^-$  und vier  $W_5O_{18}^-$ -Einheiten enthält (siehe Bild rechts).



K. Wassermann, M. H. Dickman,  
M. T. Pope\* ..... 1513–1516

Selbstorganisation supramolekularer  
Polyoxometallate:  
 $[As_{12}Ce_{16}-(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$  – ein kompaktes, wasserlösliches Heteropolywolframat-Ion

**Was passiert** bei der Behandlung von **1** mit Ameisensäure? Mit der Bildung eines Benzylkations startet eine verblüffende Reaktionskaskade, die bei ( $\pm$ )-Ulein **2** endet und damit eine einfache und stereoselektive Synthese dieses und möglicherweise auch anderer Naturstoffe aus der Gruppe der Strychnosalkaloide ermöglicht.



M. H. Schmitt, S. Blechert\* .. 1516–1518

Über einen neuen kationischen Domino-  
prozeß zum ( $\pm$ )-Ulein

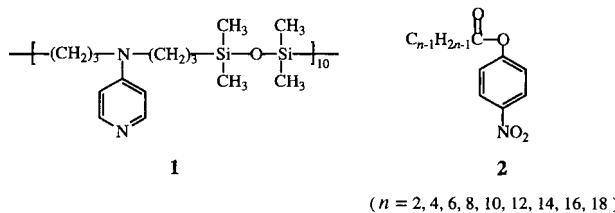
**Als empfindlicher Nachweis auf eine Nucleaseaktivität** dient das Fluoreszenzverhalten der Phosphorsäurediester **1** und **2**. Zwar fluoreszieren **1** und **2** wegen intramolekularer Löschung nicht, doch werden die fluorophoren Naphthylphosphate und Naphthole durch Hydrolyse freigesetzt, was zu einem extrem starken Anstieg der Fluoreszenzintensität führt. Durch kombinierte Anwendung von **1** und **2** wird die Detektion von Phosphatase- neben Phosphodiesteraseaktivität möglich.



A. Berkessel,\* R. Riedl ..... 1518–1520

Fluoreszenz-Reporter für Phosphodiesterase-Aktivität

**Kugeln, Stäbchen oder Vesikel** bildet das Polymer **1** je nach zugesetztem Salz (Tris(hydroxymethyl)methylammoniumchlorid (TrisCl) oder NaCl) und in Abhängigkeit von dessen Konzentration. Bei der durch **1** katalysierten Solvolyse von Alkansäure-*p*-nitrophenylestern **2** bei pH 8.0 und 30 °C tritt infolgedessen eine ioneninduzierte Substratspezifität auf: Mit TrisCl wird bevorzugt **2** mit  $n = 6$  hydrolysiert, mit NaCl je nach Konzentration ( $c = 0\text{--}0.1$  oder  $0.25\text{--}1.00 \text{ M}$ ) bevorzugt **2** mit  $n = 14$  bzw. 12.



( $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$ )

G.-J. Wang, W. K. Fife\* .... 1520–1523

Ioneninduzierte Spezifitätsänderung bei der  
polymerkatalysierten Solvolyse von Alkan-  
säure-*p*-nitrophenylestern

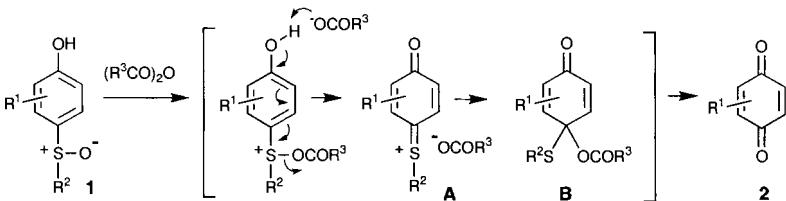
**Eine möglicherweise präbiotische RNA-Synthese** wurde mit einem 2',5'-verknüpften RNA-Templat experimentell modelliert. Mononucleosid-5'-phosphoroimidazolide werden nach einem Primer so angebaut, wie es durch das nichtnatürlich verknüpfte Templat gesteuert wird (schematisch rechts gezeigt). Das Verknüpfungsmuster des Templaets bleibt allerdings im Produkt nicht vollständig erhalten.



T. P. Prakash, C. Roberts,  
C. Switzer\* ..... 1523–1525

Über die Aktivität 2',5'-verknüpfter RNA  
in der templatgesteuerten Oligomerisierung  
von Mononukleotiden

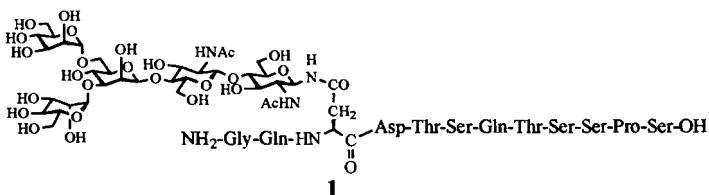
Als Synthesebaustein und als Beleg für den Mechanismus ist die nun erstmals isolierte Zwischenstufe **B** der Säureanhydrid-initiierten Pummerer-artigen Umlagerung von *p*-Sulfinylphenolen **1** zu *p*-Chinonen **2** interessant. Damit steht auch eine Methode zur effizienten Herstellung von Chinonmonoacetalen unter nichtoxidativen Bedingungen zur Verfügung.



Y. Kita,\* Y. Takeda, M. Matsugi,  
K. Iio, K. Gotanda, K. Murata,  
S. Akai ..... 1525–1527

Isolierung der Chinonmono-*O,S*-acetal-Intermediate der Pummerer-artigen Umlagerung von *p*-Sulfinylphenolen mit 1-Ethoxyvinylestern

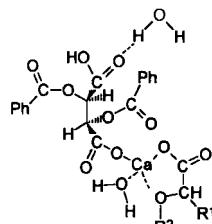
In 98 und 94 % Ausbeute gelangen die Verknüpfung der ersten Peptidteilkette von **1** mit der Pentasaccharideinheit bzw. die Verlängerung der Peptidkette auf ihre Endlänge in der hier vorgestellten Festphasensynthese. Damit sollte der Weg zur Synthese komplexer Glycopeptide mit diesem Verfahren geebnet sein.



Z.-W. Guo, Y. Nakahara, Y. Nakahara,\*  
T. Ogawa\* ..... 1527–1529

Festphasensynthese des Glycopeptidteils des Antigens CD 52 mit N-gebundenem Core-Pentasaccharid

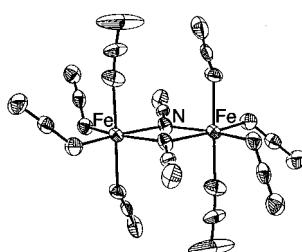
Die chirale Erkennung in der Koordinationssphäre eines Calciumions bietet neue Möglichkeiten zur Racematspaltung nichtbasischer Verbindungen in präparativem Maßstab mit einem einfachen Weinsäurederivat. Die Formel eines entsprechenden gemischten Calciumsalzes, das bei der Trennung racemischer Carbonsäuren gebildet wird, ist rechts gezeigt.



A. Mravik,\* Z. Böcskei, Z. Katona,  
I. Markovits, E. Fogassy ..... 1529–1531

Komplexierungsvermittelte Racematspaltung von Carbonsäuren mit *O,O'*-Dibenzoylweinsäure

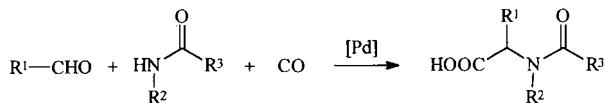
Ein energetisch niedrig liegender Spinzustand mit  $S = 5$  charakterisiert die Titelverbindung, in der Low-spin-Eisen(II)-Ionen –  $[\text{Fe}(\text{bpym})_3]^{2+}$  – sowie High-spin-Eisen(III)-Ionen –  $[\text{Fe}_2(\text{N}_3)_{10}]^{4-}$  – nebeneinander vorliegen. Die Größe der ferromagnetischen Kopplung im zweikernigen Anion ist mit  $+4.8 \text{ cm}^{-1}$  doppelt so groß wie die eines High-spin-Mn<sup>II</sup>-Komplexes mit denselben verbrückenden Liganden. Die Struktur des Anions ist rechts gezeigt.



G. De Munno,\* T. Poerio, G. Viau,  
M. Julve,\* F. Lloret ..... 1531–1534

Ferromagnetische Kopplung im zweikernigen Bis( $\mu$ -end-on-azido)eisen(III)-Komplex-Anion von  $[\text{Fe}^{II}(\text{bpym})_3]_2[\text{Fe}^{III}_2(\text{N}_3)_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

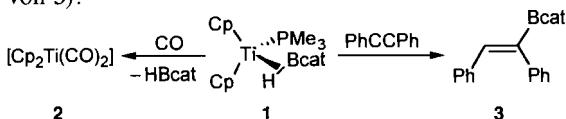
Erstmals mit Palladiumverbindungen gelingt die Katalyse der Amidocarbonylierung (allgemeines Reaktionsschema siehe unten). Dabei wird die Aktivität der bisher ausschließlich verwendeten Cobaltkatalysatoren um Größenordnungen übertroffen, und es kann bei wesentlich mildereren Bedingungen gearbeitet werden. Die palladiumkatalysierte Amidocarbonylierung schließt entscheidende Lücken in der Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Synthese von *N*-Acylaminosäuren.



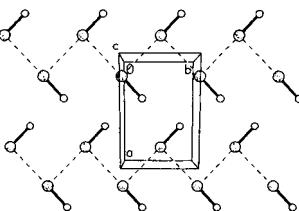
M. Beller,\* M. Eckert, F. Vollmüller,  
S. Bogdanovic, H. Geissler ..... 1534–1536

Die palladiumkatalysierte Amidocarbonylierung – eine neue effiziente Synthese von *N*-Acylaminosäuren

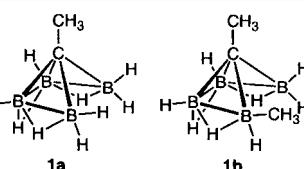
Eine signifikante B-H-Wechselwirkung kennzeichnet die  $Ti^{II}$ -Verbindung **1**, den ersten Monoboran- $\sigma$ -Komplex. Dieser Komplex geht eine Ligandenaustauschreaktion mit CO zu **2** ein und überträgt Catecholboran auf Diphenylacetylen (Bildung von **3**).



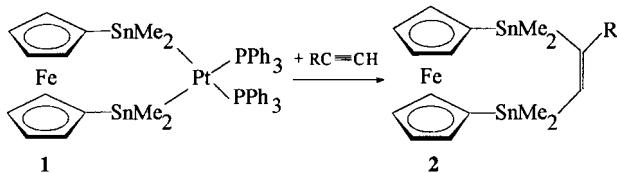
Eine Bandstruktur mit lediglich sehr kurzen intermolekularen Cl...Cl-Kontakten charakterisiert die Kristallpackung von ClF (siehe Bild rechts). Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten nicht auf. Die Ursache für diesen überraschenden Befund ist, daß Chlor in ClF gleichzeitig als Elektronendonator- und -acceptor fungieren kann, wie die experimentell bestimmte Ladungsverteilung und ab-initio-Rechnungen am ClF-Dimer zeigen.



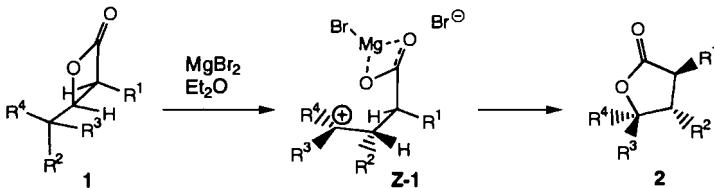
Ein Gemisch von sich ineinander umwandelnden Isomeren, arachno-1,3- (**1a**) und arachno-1,2-Me<sub>2</sub>-1-CB<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (**1b**), wurde aus der gequenchten Gasphasenreaktion von B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mit Allen isoliert und durch ab-initio/IGLO/NMR-Methode charakterisiert. Der Umlagerungsmechanismus zwischen **1a** und **1b** und die entartete Isomerisierung der Stammverbindung 1-CB<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und des isoelektronischen B<sub>5</sub>H<sub>10</sub> wurden durch Rechnungen geklärt.



Eine Zwischenstufe der metallkatalysierten Distannylierung von Alkinen, der Komplex **1**, wurde erstmals – durch Röntgenstrukturanalyse und Multikern-NMR-Spektroskopie – vollständig charakterisiert. Die[4]Ferrocenophane **2** lassen sich direkt durch Addition von 1,2-Bis(dimethylstanna)[2]ferrocenophane an Alkine in Gegenwart von  $[Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)]$  erhalten. R = H, Me, nBu, Ph.



Nicht konzertiert, sondern zweistufig verläuft die dyotrope Ringerweiterung von  $\beta$ -Lactonen **1** zu  $\gamma$ -Lactonen **2**. Die zwitterionische Zwischenstufe **Z-1** wird bei  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Substituenten durchlaufen. Die relative Wanderungstendenz der Substituenten ist  $\pi$ -Donor > n-Donor >  $\sigma$ -Donor.



Durch thermische Zersetzung von 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexen in Gegenwart von Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) wurden die 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe **2** aufgebaut, die einen neuartigen heterocyclischen Liganden enthalten. Die Bildung von **2** wird als Reaktion der Nitriliumphosphan-Ylid-Zwischenstufen **1** mit DMAD gedeutet, die angesichts des Potentials bekannter Nitril-Ylide in der Heterocyclensynthese sehr vielversprechend sind. Ar = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, *p*-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



C. N. Muhoro, J. F. Hartwig\* 1536–1538

Synthese, Struktur und Reaktivität von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})(\text{PMe}_3)]$ : ein Monoboran- $\sigma$ -Komplex

R. Boese,\* A. D. Boese, D. Bläser, M. Yu. Antipin,\* A. Ellern, K. Seppelt ..... 1538–1541

Die überraschende Kristallpackung von Chlorfluorid

M. A. Fox, R. Greatrex,\* M. Hofmann, P. von R. Schleyer,\* R. E. Williams ..... 1542–1544

Gasphasenreaktion von Tetraboran(10) mit Allen: das fluktuierende arachno-1-Carba-pentaboran(10)-Isomerenystem und die Derivate 1,2- und 1,3-Me<sub>2</sub>-1-CB<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; Analogen bei 1-CB<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, MeB<sub>5</sub>H<sub>10</sub> und B<sub>5</sub>H<sub>10</sub>

M. Herberhold,\* U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer ..... 1545–1546

Das erste 1,3-Distanna-2-platina[3]ferrocenophan und die Pt<sup>0</sup>-katalysierte Addition von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan an C-C-Dreifachbindungen

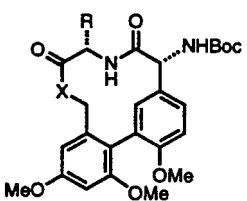
J. Mulzer,\* K. Hoyer, A. Müller-Fahrnow ..... 1546–1548

Relative Wanderungsneigung von Substituenten und Stereochemie der dyotropen Ringerweiterung von  $\beta$ -Lactonen

R. Streubel,\* H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones ..... 1549–1550

Bildung von 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen durch Abfangreaktion von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen

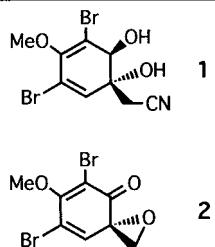
**In einer milden, Ni<sup>0</sup>-vermittelten Cyclisierung** gelingt der Aufbau des gespannten 12gliedrigen Peptid-Biarylsystems (Beispiel rechts) des Antibiotikums Vancomycin. Damit ist auch die Totalsynthese von Vancomycin selbst nähergerückt. Boc = *tert*-Butoxy-carbonyl, X, R beispielsweise O, H.



K. C. Nicolaou,\* X.-J. Chu,  
J. M. Ramanjulu, S. Natarajan, S. Bräse,  
F. Rübsam, C. N. C. Boddy ... 1551–1552

Eine neuartige Strategie zum Aufbau des Vancomycin-Biarylringssystems

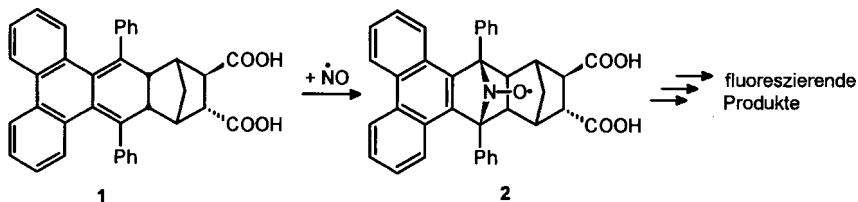
**IC<sub>50</sub>-Werte im niedrigen μM-Bereich** bei der Inhibition von Rezeptor-Tyrosinkinasen, die entscheidend an der Signaltransduktion und damit an der Regulierung von Zellwachstum und -teilung beteiligt sind, kennzeichnen synthetische Analoga des marinen Naturstoffs Aeroplysinin **1** wie **2**. Zudem zeigen sie im Gegensatz zum Naturstoff eine hohe In-vivo-Inhibitoraktivität in kultivierten Zellen.



H. Waldmann,\* K. Hinterding,  
P. Herrlich,\* H. J. Rahmsdorf,  
A. Knebel ..... 1553–1555

Selektive Inhibition von Rezeptor-Tyrosinkinasen mit Aeroplysinin-Analoga

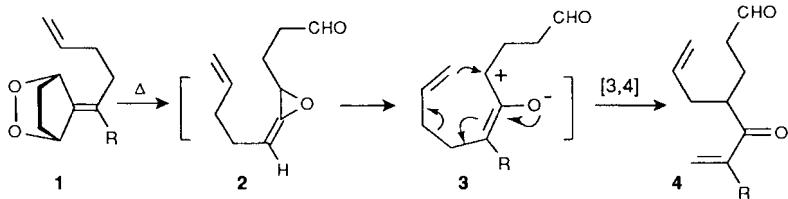
Durch selektive Reaktion mit NO entstehen aus nichtfluoreszierenden *o*-Chinodimethan-Derivaten des Typs **1** als Folge der Rearomatisierung fluoreszierende Nitroxid-Radikale **2**. Durch die gezielte Reduktion der Radikale **2** zu nichtradikalischen Produkten mit intaktem Fluorophor kann die Fluoreszenz-Intensität stark gesteigert werden. Damit wird der Nachweis kleinsten Mengen NO, insbesondere in biologischen Systemen, möglich.



M. Bätz, H.-G. Korth,\*  
R. Sustmann\* ..... 1555–1557

Eine neuartige Methode zum Nachweis von Stickstoffmonoxid (NO) durch Bildung fluoreszierender Produkte auf der Basis cheletroper Spinfänger

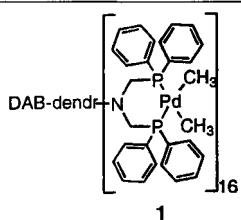
**Die 3-Butenylgruppe macht's möglich:** Bei 60–80 °C reagieren die gesättigten Endoperoxide **1** über die Allenoxide **2** und deren Ringöffnungsprodukte **3** unter sigmatroper 3,4-Umlagerung zu den 5-Oxo-6-heptenal-Derivaten **4**. Die Reaktion könnte sich auf Hetero-Analoga von **1** übertragen lassen.



I. Erden,\* F.-P. Xu,  
W.-G. Cao ..... 1557–1559

Sigmatrope Verschiebungen bei Allenoxid-Umlagerungen: der erste allgemeine Zugang zu [3,4]-Verschiebungen in aliphatischen Systemen

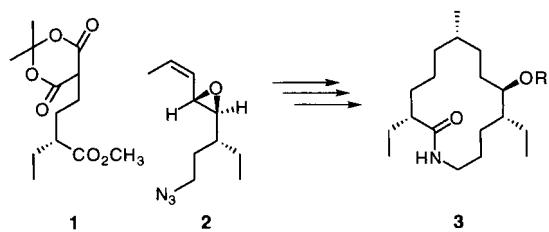
Für Heck-Reaktionen und Hydroformylierungen eignen sich Dendrimere, die mit Palladium (siehe **1**) bzw. Rhodium beladen sind. Ein geeignetes Dendrimer mit 16 äußeren Bis(diphenylphosphino-methyl)amino-Endgruppen ließ sich in einer Stufe durch Phosphinomethylierung eines käuflichen Polyaminodendrimers herstellen.



M. T. Reetz,\* G. Lohmer,  
R. Schwickardi ..... 1559–1562

Synthese und katalytische Wirkung von dendritischen Diphosphan-Metallkomplexen

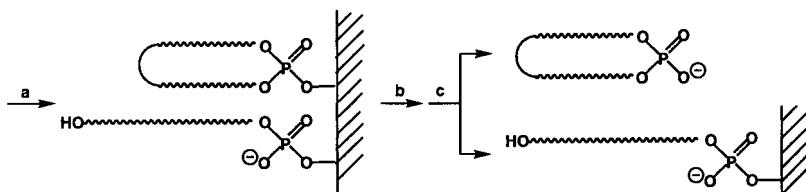
Unter Chiralitätsübertragung verläuft die Pd-katalysierte Reaktion von Pronucleophilen mit Vinylepoxiden, die Alkylsubstituenten am Vinylterminus tragen. Die Reaktion eignet sich ideal, um distale Stereozentren aufzubauen. Eine Synthese des Fluviricin-B1-Aglycons **3** aus **1** und **2** verdeutlicht die Anwendbarkeit dieser neuen Strategie einer Makrolactamisierung.



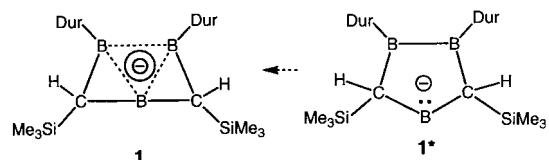
B. M. Trost,\* M. A. Ceschi,  
B. König ..... 1562–1564

Palladiumkatalysierte Addition von Alkenylepoxiden an Pronucleophile: eine Synthese des Makrolactam-Aglycons von Fluviricin B1

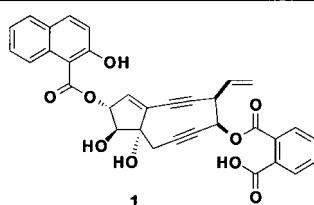
**Mögliche Antisense- und Gentherapeutica** sind die cyclischen Oligonucleotide. Diese können weitgehend rein auf einfache Weise durch eine Festphasensynthese hergestellt werden (siehe unten). Nach der Cyclisierung unter Phosphotriesterbildung (a) und der Abspaltung (b) werden nichtcyclisierte Verbindungen, Polymere und andere Verunreinigungen durch Filtrieren (c) entfernt.



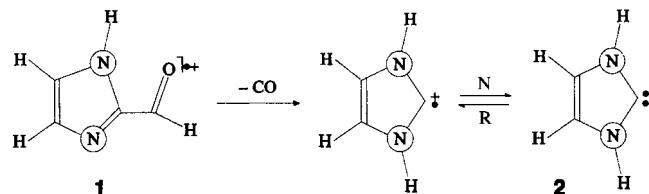
**Delokalisierung in doppelaromatischen Verbindungen:** Das Bishomotriboriranid **1** ist das erste isolierte Carben-Analogon von Bor (Borenat-Ion). Mit je einer 3c,2e- $\pi$ - und 3c,2e- $\sigma$ -Bindung, die das Borenat-Zentrum in **1\*** formal mit den benachbarten B-B-Einheit bildet, gehört **1** zur Klasse der doppelaromatischen Verbindungen. Das (hypothetische) klassische Borenat **1\*** ohne diese Delokalisierungen wäre um ca. 90 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **1** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).



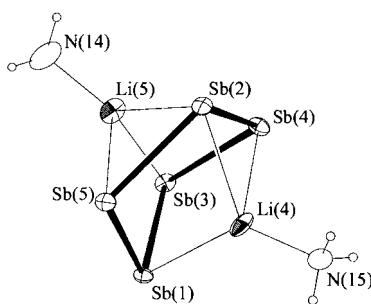
**Zehnmal aktiver** bei der Spaltung von DNA als andere bekannte Endiine ist die Hybridverbindung, die sowohl die neungliedrige Endiinstruktur des Kedarcidin-Chromophors als auch die intercalierende Gruppe – einen Naphthoatrest – des Neocarcinostatin-Chromophors enthält. Sogar in Gegenwart von nur 10–20  $\mu$ M der mit einem Phthalat-„Trigger“ versehenen Vorstufe **1** der aktiven Verbindung entsteht die lineare DNA.



Auch wenn noch nicht in Flaschen abfüllbar, kann **2** in der Gasphase aus dem Aldehyd **1** erzeugt und experimentell nachgewiesen werden, was die quantenchemischen Voraussagen über seine Stabilität bestätigt. Gemäß diesem Befund ist die inhärente Stabilität von Imidazolyliden-Carbenen nicht auf größere Stickstoffsubstituenten als Wasserstoff zurückzuführen, wenngleich diese eine Rolle bei der Unterbindung bimolekularer Prozesse spielen (N = Neutralisation, R = Reionisation).



**Die direkte Reduktion von Hauptgruppenmetallen** mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak führte E. Zintl vor fast siebzig Jahren auf die Spur der später nach ihm benannten Polyanionen. An *cyclo*-Sb<sub>5</sub><sup>3-</sup> (als [Li<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>, Struktur im Kristall siehe rechts) wird deutlich, daß bei der nun durchführbaren strukturellen Charakterisierung der aus diesen Lösungen anfallenden Ammoniakate noch einige Überraschungen möglich sind.



E. Alazzouzi, N. Escaja, A. Grandas, E. Pedroso\* ..... 1564–1567

Eine kurze Festphasensynthese für cyclische Oligodesoxyribonucleotide

M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt\* ..... 1567–1569

Durch benachbarte B-B-Bindungen stabilisierte Carben-Analoga von Bor: doppelaromatische Bishomotriboriranide

T. Takahashi,\* H. Tanaka, H. Yamada, T. Matsumoto, Y. Sugiura ... 1570–1572

Synthese eines neungliedrigen, maskierten Endiin-Analogons mit DNA-intercalierender und DNA-spaltender Aktivität

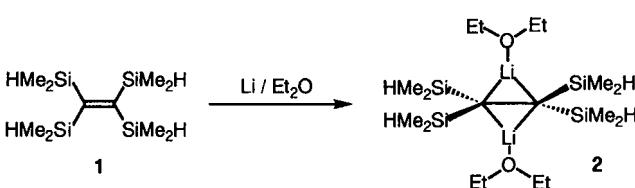
G. A. McGibbon, C. Heinemann, D. J. Lavorato, H. Schwarz\* ..... 1572–1575

Imidazol-2-yliden: Herstellung des Carbens und seines Dikations durch Neutralisations-Reionisations- und „Charge-striping“-Massenspektrometrie

N. Korber,\* F. Richter ..... 1575–1577

*cyclo*-Sb<sub>5</sub><sup>3-</sup>: ein hochgeladenes Zintl-Anion, stabilisiert als Ionenkomplex im Ammoniakat [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[Li<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>·2NH<sub>3</sub>

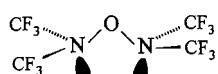
**Struktur und spektroskopische Eigenschaften** der Titelverbindung **2** geben eindeutige Hinweise auf eine agostische SiH-Li-Wechselwirkung. **2** wurde durch Umsetzung von Tetrakis(dimethylsilyl)ethylen **1** mit Lithium in Ether erhalten.



A. Sekiguchi,\* M. Ichinohe, M. Takahashi, C. Kabuto, H. Sakurai\* .... 1577–1579

1,1,2,2-Tetrakis(dimethylsilyl)-1,2-ethanediyl dilithium-Bis(diethylether): eine Verbindung mit einer agostischen SiH-Li-Wechselwirkung

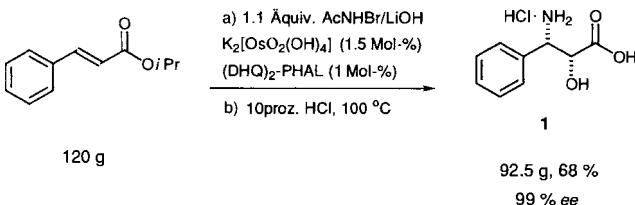
**Syniperiplanar** sind die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome in (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—O—N(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **1** angeordnet (siehe rechts) und damit anders als in der theoretisch vorhergesagten Konformation der Modellverbindung H<sub>2</sub>N—O—NH<sub>2</sub>. Der N-O-N-Bindungswinkel in **1** ist mit 105±3° erstaunlich klein.



S. Reinemann, R. Minkwitz, H. Oberhammer\* ..... 1579–1580

Synthese und Gasphasenstruktur von Perfluor(2,4-dimethyl-3-oxa-2,4-diazapentan) (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—O—N(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

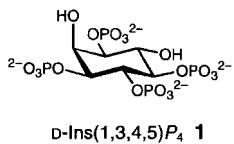
**Die effiziente Synthese des enantiomerenreinen Vorläufers der Taxol-Seitenkette – 3-Phenylisoserin **1** – im großen Maßstab (siehe unten) verdeutlicht das beträchtliche Potential der dritten Variante der osmiumkatalysierten asymmetrischen Aminohydroxylierung (AA). Diese jüngste Verbesserung in der AA von Olefinen macht von *N*-Bromacetamid als Stickstoffquelle Gebrauch.**



M. Bruncko, G. Schlingloff, K. B. Sharpless\* ..... 1580–1583

*N*-Bromacetamid – eine neue Stickstoffquelle für die katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung

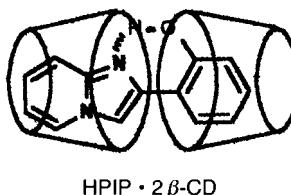
**Nach wie vor rätselhaft** ist die Funktion von D-*myo*-Inosit-1,3,4,5-tetrakisphosphat **1**, einem potentiellen intrazellulären Botenstoff. Mit einer neuen Synthesestrategie ist reines **1** unter einem minimalen Einsatz an Schutzgruppen direkt zugänglich, wobei die erhaltenen Mengen für kristallographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen **1** und kürzlich entdeckten Ins(1,3,4,5)P<sub>4</sub>-Rezeptoren ausreichen; darüber hinaus ist das weniger bekannte L-Enantiomer erhältlich, das bei Untersuchungen der Struktur-Wirkungs-Beziehung als Kontrollsubstanz unentbehrlich ist.



A. M. Riley, M. F. Mahon, B. V. L. Potter\* ..... 1583–1585

Einfache Synthese der Enantiomere von *myo*-Inositol-1,3,4,5-tetrakisphosphat durch direkte chirale Desymmetrisierung von *myo*-Inositorhoformiat

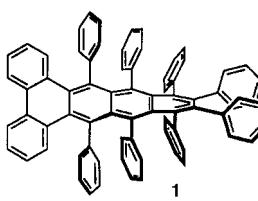
**Um etwa 70 nm ändert sich die Lage der Fluoreszenzbande** des Farbstoffs HPIP je nach der Größe des Cyclodextrinhohlraums, in den er eingeschlossen ist. Ursache der Fluoreszenz ist eine lichtinduzierte Tautomerisierung, bei der sowohl der Protonentransfer als auch die Verdrillung der Molekülteile gegeneinander von der Umgebung abhängen. Ein Modell des 1:2-Komplexes aus HPIP und einem Cyclodextrin ist rechts gezeigt.



A. Douhal,\* F. Amat-Guerri, A. U. Acuña\* ..... 1586–1588

Charakterisierung von Nanometer-Hohlräumen anhand einer auf Protonentransfer beruhenden Fluoreszenz

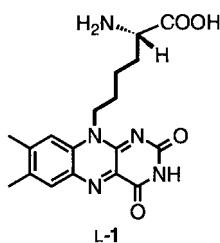
**Durch Überfrachten mit Phenylgruppen** (→ **1**) werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Ebene gezwungen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Molekülenden von **1** gegeneinander um 105° verdrillt sind – das ist Rekord! **1** ist im festen Zustand sehr stabil und kann ohne Zersetzung auf 400 °C erhitzt werden.



X. Qiao, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr.\* ..... 1588–1589

Ein außerordentlich verdrillter, polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff

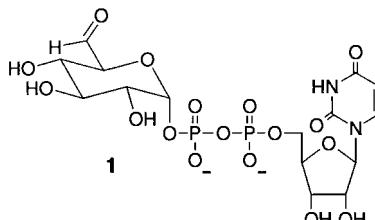
Wie DNA-Photolyasen sind Modellproteine, die die Flavin-Aminosäure L-1 innerhalb der DNA-Bindungsregion eines Transkriptionsfaktors enthalten, in der Lage, in einzelsträngigen Oligonucleotiden Pyrimidindimer-Schäden vollständig zu reparieren. Die Cyclobutan-Pyrimidindimere werden dabei photochemisch reaktiviert.



T. Carell,\* J. Butenandt ..... 1590–1593

Auf dem Weg zu synthetischen DNA-Reparaturenzymen: Einbau einer Flavin-Aminosäure in ein DNA-bindendes Oligopeptid

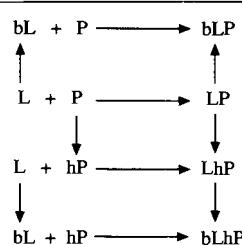
**Der schwer faßbare Aldehyd 1** ist noch nie während der enzymatischen Oxidation von UDP-Glucose zu UDP-Glucuronsäure nachgewiesen worden. Hier wird über seine Synthese berichtet und über die Beobachtung, daß er aus kinetischer Sicht ein Zwischenprodukt der Reaktion sein kann, die von der UDP-Glucose-Dehydrogenase katalysiert wird.



R. E. Campbell,  
M. E. Tanner\* ..... 1593–1595

Synthese von Uridindiphospho- $\alpha$ -D glucohexodialdose und deren Rolle in der durch UDP-Glucose-Dehydrogenase katalysierten Reaktion

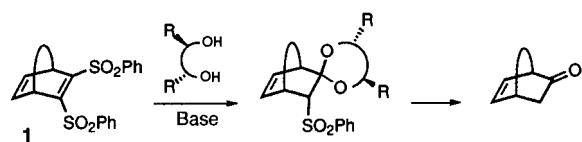
**Ein nützliches Werkzeug für das Design von Liganden** für Biorezeptoren ist die hier vorgestellte Kombination aus Monte-Carlo-Simulationen und Gibbs-Energie-Störungsrechnungen. Dies zeigt die gute Reproduktion experimenteller Befunde zur Wechselwirkung zwischen Cyclosporin A und Humancyclophilin mit den rechts angegebenen Cyclen. L = Ligand, P = Protein, h = „Loch“ (Verkleinerung eines Aminosäurerests), b = „Höcker“ (Vergrößerung eines Aminosäurerests).



A. C. Pierce,  
W. L. Jorgensen\* ..... 1595–1598

Computergestützte Studien zur Bindung in orthogonalen Cyclosporin-Cyclophilin-Paaren

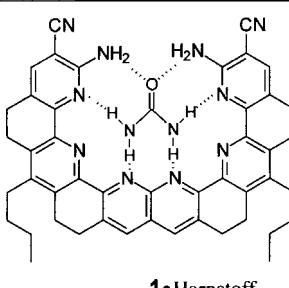
**Die Desymmetrisierung von Bis(phenylsulfonyl)alkenen 1 liefert das gewünschte Enantiomer polycyclischer Ketone schnell, in hohen Ausbeuten und in enantiomerenreiner Form (siehe unten); 1 ist ebenfalls leicht in Multigramm-Mengen zugänglich.**



S. Cossu,\* O. De Lucchi,\*  
P. Pasetto ..... 1598–1601

Vollständige enantiotope Differenzierung zwischen den Kohlenstoffatomen einer Doppelbindung bei der Umsetzung von Diolaten mit meso-Bis(phenylsulfonyl)-alkenen – Synthese enantiomerenreiner Ketone

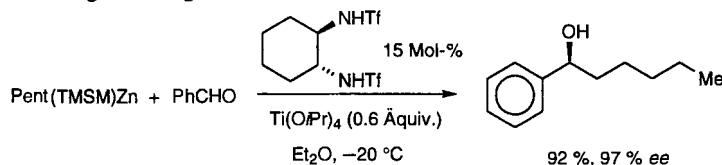
**100% aller denkbaren Donor- und Acceptorstellen von Harnstoff** werden für die Wasserstoffbrückenbindungen im Komplex mit dem hoch präorganisierten 1 genutzt. Dieser Komplex ist so stabil, daß er durch Umkristallisieren aus reinem DMSO gereinigt werden kann. Die Stabilitätskonstante wurde aus einer UV/Vis-Titration mit Harnstoff zu  $1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  abgeleitet.



T. W. Bell,\* Z. Hou ..... 1601–1603

Ein Rezeptor, der mit hoher Affinität Harnstoff über Wasserstoffbrücken bindet

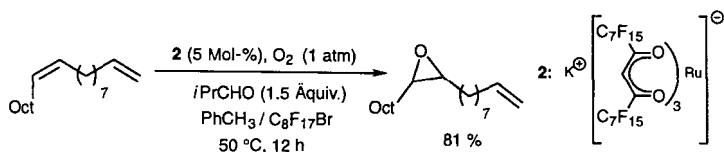
**Eine bessere Ökonomie** wird bei 1,4-Additionen in NMP:THF-Mischungen und bei enantioselektiver Addition an Aldehyde (siehe unten) erzielt, wenn die Diorganozinkverbindungen R(TMSM)Zn statt  $\text{R}_2\text{Zn}$  verwendet werden (NMP = *N*-Methylpyrrolidon, TMSM =  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ , R = Alkyl, Aryl), da so keine Reste R „verschwenden“ werden. Diese neuen Diorganozinkreagentien wurden NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert. Die TMSM-Gruppe verhält sich als nichtübertragbarer Ligand.



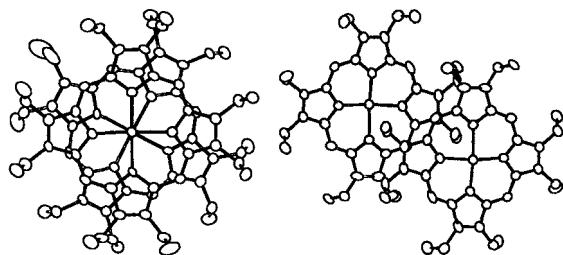
S. Berger, F. Langer, C. Lutz, P. Knochel,\*  
T. A. Mobley, C. K. Reddy ..... 1603–1605

$\text{R}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Zn}$  – eine neue Klasse nützlicher Zinkverbindungen (R = Alkyl, Aryl)

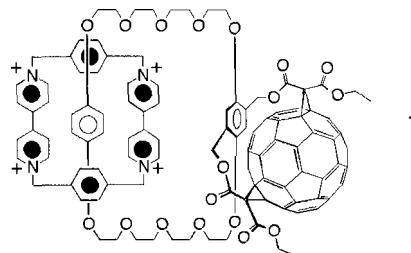
**Per Fluor zum Erfolg** – Metallkomplexe mit perfluorierten Liganden dienen als Katalysatoren bei Oxidationen in perfluorierten Lösungsmitteln (Beispiel siehe unten). Mit einem perfluorierten Ni-Katalysator ist es möglich, Aldehyde zu Carbonsäuren und Sulfide zu Sulfoxiden oder Sulfonen zu oxidieren, mit einem Ru-Katalysator gelingt die selektive Epoxidierung einer disubstituierten in Gegenwart einer terminalen C-C-Doppelbindung.



**π-π-Stapelwechselwirkungen** stabilisieren das aus  $[\text{Mg}(\text{oep}')]^+$  beim Kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  (5/1) entstehende Dimer (siehe Struktur unten links). Aus Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4/1) kristallisieren dagegen Dimere, deren Porphyrinringe kaum überlappen (unten rechts). Die Strukturunterschiede werden den unterschiedlichen Solvenspolaritäten zugeschrieben. Die Konzentrationsabhängigkeit der Spektren in den unterschiedlichen Lösungsmittelsystemen stützt diese Interpretation. oep = Octaethylporphyrin.



Als **wirksames Templat** zum Aufbau eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Cyclophans unter Bildung des [2]Catenans **1** dient der in definierter Weise kovalent mit  $\text{C}_{60}$  verknüpfte Kronenether Bis(*p*-phenylen)-[34]krone-10. Da der Hydrochinonring, über den dieser an  $\text{C}_{60}$  gebunden ist, ein  $\pi$ -elektronenreicher Exodonor ist und daher mit der elektronenziehenden Fullerenkugel wechselwirkt, kommt es bei diesem ersten Fullerencatenan zu einer bisher nicht erreichten intramolekularen Acceptor-Donor-Acceptor-Donor-Acceptor-Stapelung.



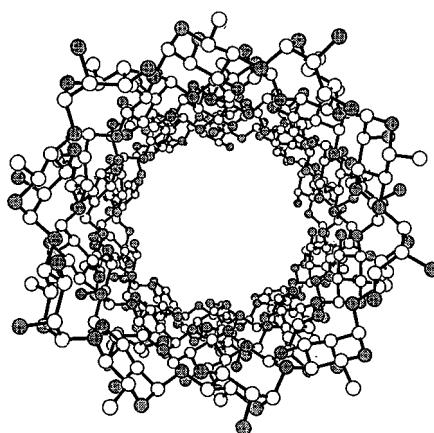
I. Klement, H. Lütjens,  
P. Knochel\* ..... 1605–1607

Übergangsmetallkatalysierte Oxidationen  
in perfluorierten Lösungsmitteln

K. E. Brancato-Buentello,  
W. R. Scheidt\* ..... 1608–1611

Abhängigkeit der Ring-Ring-Wechselwirkungen in Mg- $\pi$ -Radikalkationdimeren von der Solvenspolarität

**Disrotatorisch und alternierend angeordnet** sind die beiden kristallographisch unabhängigen,  $C_i$ -symmetrischen, zylindrischen Moleküle der Elementarzelle im Feststoff des achiralen synthetischen cyclischen Decasaccharids, das aus zehn  $\alpha$ -(1 → 4)-verknüpften, abwechselnd *D*- und *L*-konfigurierten Rhamnopyranoseeinheiten aufgebaut ist. Sie sind zu unendlich ausgedehnten Stapeln zusammengelagert, so daß parallele Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von ca. 1.3 nm entstehen (siehe rechts).



P. R. Ashton, F. Diederich,\*  
M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten,  
J. A. Preece, F. M. Raymo,  
J. F. Stoddart\* ..... 1611–1614

Aufbau des ersten Fulleren-haltigen [2]Catenans durch Selbstorganisation

G. Gattuso, S. Menzer,  
S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart,\*  
D. J. Williams\* ..... 1615–1617

Kohlenhydrat-Nanoröhren

\* Korrespondenzautor

**Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds** ·  
B. Cornils, W. A. Herrmann

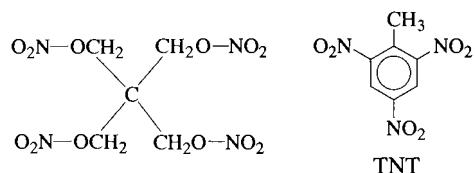
I. B. Tkatchenko ..... 1618

## BERICHTIGUNGEN

Im Autoren-Jahresregister der deutschen Ausgabe von 1996 sind zu den beiden Arbeiten von **Sharpless et al.** in Heft 23/24, S. 2991–2995 und 2995–2999, die falschen englischen Seitenzahlen angegeben. Die richtigen lauten 2810–2813 bzw. 2813–1817.

In der Zuschrift von **W. J. Evans et al.** in Heft 7, S. 789–799, ist ein Edukt der Reaktion (d) falsch benannt: Statt Tetramethylfulvalen muß es 1,2,3,4-Tetramethyl-fulven heißen.

Im Aufsatz von **P. Kolla** in Heft 8, S. 828–839, sind in Schema 1 die Strukturformeln von PETN und TNT falsch. Die richtigen seien hier wiedergegeben:



Im Inhaltsverzeichnistext zum Beitrag von **H. W. Roesky et al.** in Heft 9, S. 936, wurde der Si-Substituent im Text mit RR'N, im Bild dagegen mit R bezeichnet. Daher sollte im Bild sechsmal R durch RR'N ersetzt werden.

Die Berichtigung in Heft 9, S. 1054, zu einer Arbeit von **T. F. Fässler et al.** enthält leider immer noch das falsche Bild. Die Koordinatenachsen *a* und *c* müssen jeweils am Ursprung gespiegelt sein.

## SERVICE

- |                     |          |
|---------------------|----------|
| • Neue Produkte     | A95      |
| • Stellenanzeige    | A96, A97 |
| • Stichwortregister | 1621     |
| • Autorenregister   | 1622     |
| • Konkordanz        | 1623     |
| • Vorschau          | 1624     |

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.

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter  
[http://www.vchgroup.de/  
home/angewandte](http://www.vchgroup.de/home/angewandte)

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

Chemie und Molekularbiologie der übertragbaren spongiformen Enzephalopathien  
M. Famulok, F. Edenhofer, E.-L. Winnacker

Supraleitung und Chemie  
A. Simon

Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF  
R. Nesper, A. Savin, S. Wengert, T. F. Fässler

Homoleptische Carbonylkationen der elektronenreichen Metalle: Erzeugung in supersauren Medien sowie spektroskopische und strukturanalytische Charakterisierung  
H. Willner, F. Aubke

Zelluläre Immunerkennung und biologische Rolle der Haupttransplantationsantigene  
R. M. Zinkernagel

Zellvermittelte Immunität bei Virusinfektionen  
P. C. Doherty

Chemie und Molekularbiologie bei der Suche nach neuen LHRH-Antagonisten  
B. Kutscher, M. Bernd, T. Beckers, E. E. Polymeropoulos, J. Engel

Zum Verständnis der Reaktionsmuster von Radikalkationen  
M. Schmittel, A. Burghart

Supramolekulare Elektrochemie  
L. Echegoyen, P. L. Boula, M. Gómez-Kaifer

Der bakterielle Abbau von Chinolin und seinen Derivaten – Abbauwege und Biokatalysatoren  
S. Fetzner, B. Tshisuaka, F. Lingens, R. Kappl, J. Hüttermann

Phane mit drei- und viergliedrigen Ringen als Strukturelementen  
R. Gleiter, M. Merger

Ylidische viergliedrige Vier- $\pi$ -Elektronen- $\lambda^5$ -Phosphor-Heterocyclen: elektronische Isomere der Heterocyclobutadiene  
G. Bertrand

Enantioselektive Synthese mit Lithium/(-)-Spartein-Carbanion-Paaren  
D. Hoppe, T. Hense

---