

ANGEWANDTE CHEMIE

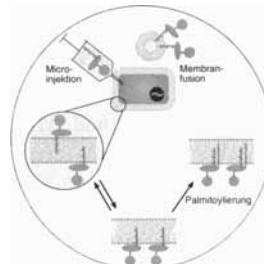
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/20

Seite 2231–2350

TITELBILD

Das Titelbild zeigt ein Modell, nach dem Lipopeptide, aber auch lipidmodifizierte Proteine, selektiv in der Plasmamembran der Zellen verankert und so lokalisiert werden. Die Lipopeptide wurden durch Mikroinjektion oder durch Membranfusion in die Zellen eingebracht. Nach diesem Modell können an Cystein-Resten S-farnesilierte Peptide und Proteine frei zwischen verschiedenen subzellulären Membranen diffundieren, bis sie in einem Membrankompartiment zusätzlich S-acyliert werden. Das nun doppelt lipidmodifizierte Peptid/Protein kann nicht mehr zwischen verschiedenen Membranen transferiert werden und wird somit in der Membran lokalisiert, in der die S-Acylierung stattfindet, d.h. hier in der Plasmamembran. Mehr über diesen Vorschlag und wie er durch Kombination von Methoden der organischen Synthese, der Biophysik und der Zellbiologie wahrscheinlich gemacht wurde, finden Sie auf den Seiten 2334 ff im Beitrag der Arbeitsgruppen Waldmann, Wittinghofer und Silvius.



AUFSÄTZE

Inhalt

Als unfreiwillige Helfer des Krebses enttarnt wurden unter den Wachstumsfaktoren als erstes die Hormone. Die synthetische Abwandlung des Decapeptidhormons LHRH führte zu ca. 5000 Analoga, die Superagonisten oder aber Antagonisten sind. Nach der Sequenzbestimmung des humanen LHRH-Rezeptors und daraus abgeleiteter Modelle ist es nun erstmals möglich, die Substanzen spezifisch zu charakterisieren und im Hochleistungs-Screening nach neuen, nichtpeptidischen Leitstrukturen zu suchen. Erste Peptidmimetica und das wachsende Verständnis für die räumliche Struktur des Rezeptors lassen eine neue Generation von klinisch wirksamen LHRH-Antagonisten erwarten.

B. Kutscher,* M. Bernd, T. Beckers,
E. E. Polymeropoulos,
J. Engel 2241–2254

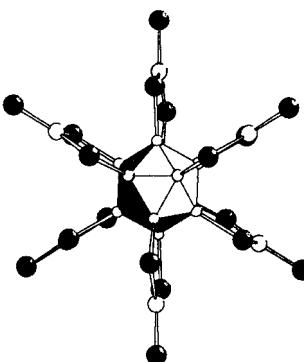
Chemie und Molekularbiologie bei der Suche nach neuen LHRH-Antagonisten

Eine wichtige Rolle in der metallorganischen Chemie wird hier den N-heterocyclischen Carbenen vorausgesagt. Die Hauptgründe für die Entwicklung von der Labor-Kuriosität zur industriell interessanten Verbindungsklasse sind die einfache Zugänglichkeit aus Azoliumsalzen, die Kombinierbarkeit mit einer enormen Vielfalt an Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen und die Bildung hochaktiver und stabiler Katalysatoren.

W. A. Herrmann,*
C. Köcher 2257–2282

N-Heterocyclische Carbene

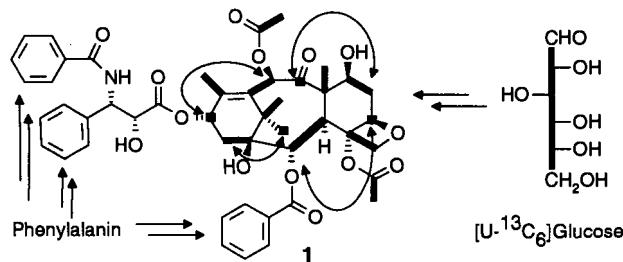
In der Vielfalt der Polyeder unter den Strukturen der Borwasserstoffcluster ist das Ikosaeder von besonderer Bedeutung. Ein außergewöhnlicher, ikosaedrischer Borcluster, in dem sowohl *closo*-Borat- als auch Selenoboratteilstrukturen vorliegen, wurde kürzlich von Krebs et al. aus Caesiumselenid, Bor und Selen synthetisiert (siehe schematische Darstellung rechts, $\bigcirc = \text{B}$, $\bullet = \text{Se}$).



L. Wesemann* 2283–2284

Die direkte Synthese eines *closo*-Borats aus elementarem Bor

Zu den interessantesten Naturstoffen und wichtigsten Cytostatica zählt Taxol **1**. Seine komplizierten, ungewöhnlichen Biosyntheseschritte (siehe unten) inklusive der daran beteiligten Enzyme werden intensiv erforscht. Man verspricht sich langfristig davon einen besseren, biotechnologischen Zugang zu dem komplexen Naturstoff, z. B. über **1** produzierende Pilzarten oder pflanzliche Zellkulturen.

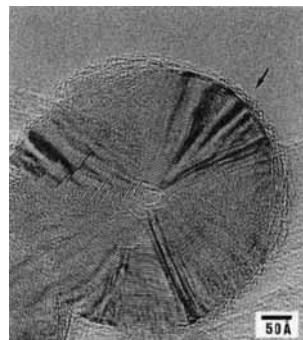


J. Rohr* 2284–2289

Biosynthese von Taxol

ZUSCHRIFTEN

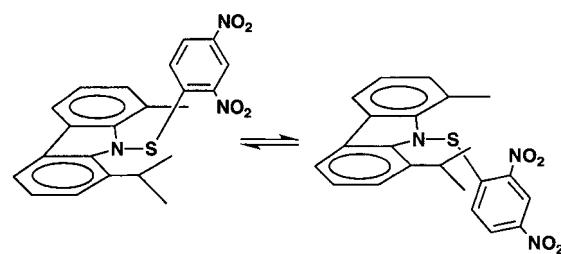
Biotechnologie und Materialwissenschaften vereint machen's möglich: die Immobilisierung von DNA an Kohlenstoff-Nanoröhren. Aufgrund ihrer Markierung mit den Schweratomen Platin und Iod kann die Doppelstrang-DNA durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden (im Bild rechts markiert der Pfeil die DNA-Schicht).



S. C. Tsang, Z. Guo, Y. K. Chen, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, T. W. Hambley, P. J. Sadler* 2292–2294

Immobilisierung von platinierten und iodierten DNA-Oligomeren an Kohlenstoff-Nanoröhren

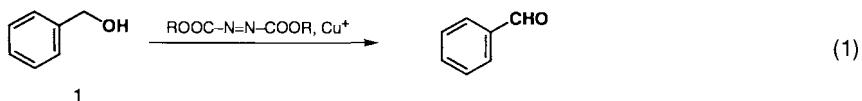
Optische Aktivität nur aufgrund gehinderter Rotation um die S-N-Bindung eines Sulfenamids wird hier zum ersten Mal nachgewiesen. Durch selektiv eingesetzte Inversion-Recovery-Experimente wurde die Geschwindigkeit der Umwandlung der durch HPLC aufgetrennten Enantiomere (siehe unten) bestimmt.



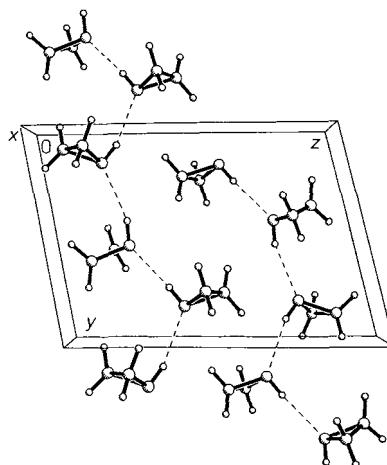
M. B.-D. Blanca, E. Maimon, D. Kost* 2294–2297

Die chirale S-N-Achse in Sulfenamiden: Enantiomerentrennung, direkter Nachweis der optischen Aktivität und Kinetik der Enantiomerenumwandlung

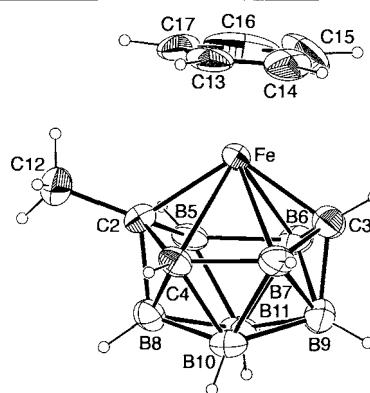
Auch unter Ausschluß von Sauerstoff funktioniert die Kupfer-katalysierte Oxidation von Alkoholen wie **1** [Gl. (1)], die zuvor unter aeroben Bedingungen durchgeführt worden ist. Nichtbenzylische und sekundäre Alkohole sind ebenfalls geeignete Substrate. Eine Schlüsselrolle nehmen dabei die Azodicarboxylate ein: Sie dienen nicht nur als Komplexliganden, sondern auch als Hydridacceptoren, wobei sperrige Reste R besonders günstig sind.



Der einfachste Stickstoffheterocclus, Aziridin, eine sehr toxische und potentiell explosive, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, ist im festen Zustand über Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten mit ABCABC-Muster assoziiert. Die Kristallstrukturanalyse bei 145 K gibt keinen Hinweis auf Verzerrungen des Molekülgerüsts beim Übergang vom gasförmigen in den festen Zustand.



Ein Hybrid-Ferratricarbaboranyl-Analogon des Ferroceniumions wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert (Struktur siehe rechts). Die cytotoxischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Inhibition der Topoisomerase-II-Aktivität von AsF_6^- und SbF_6^- -Salzen weisen darauf hin, daß Tricarbaboranyl-Analoga anderer Metallocen-Cytostatica signifikante und selektive Antitumoraktivitäten aufweisen sollten.



I. E. Markó, * M. Tsukazaki, P. R. Giles, S. M. Brown, C. J. Urch 2297-2299

Anaerobe Kupfer-katalysierte Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen

N. W. Mitzel, * J. Riede, C. Kiener 2299-2300

Die Kristallstruktur von Aziridin

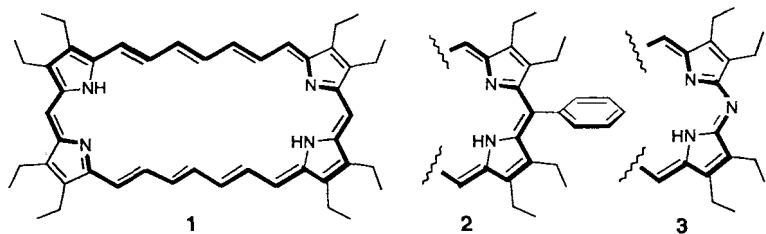
M. D. Wasczak, C. C. Lee, I. H. Hall, * P. J. Carroll, L. G. Sneddon * 2300-2302

Kationische Metallatricarbaboranyl-Analoga von Metallocen-Cytostatica: Synthese, Struktur und antineoplastische Aktivitäten von $[\text{1-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\text{Fe-2-Me-2,3,4-C}_3\text{B}_7\text{H}_9]^{+}$ -Salzen (Gegenionen: AsF_6^- , SbF_6^-)

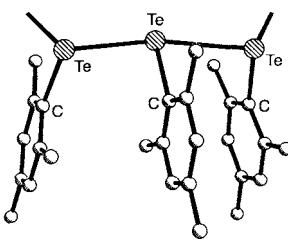
C. Eickmeier, B. Franck * 2302-2304

Hexavylogle Porphyrine mit aromatischen 30π -Elektronensystemen

Durch Einbau von Pyrrolringen gelang die Stabilisierung des größten von Sonnheimer et al. synthetisierten Annulens, des [30]Annulens. Von den neuen aromatischen [30]Porphyrinen **1-3** ist das 16-Phenylderivat **2** am stabilsten.



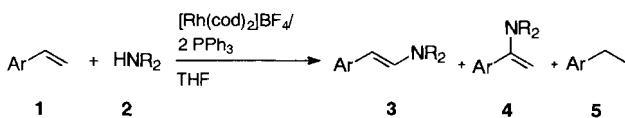
Das erste stabile Derivat des hypothetischen Te_3^{4-} -Ions – das triiodidanaloge $[\text{Mes}_3\text{Te}_3]^{+}$ -Ion (Teilstruktur rechts, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) – entsteht durch Anlagerung des Nucleophils Mes_3Te an das iodähnlich elektrophile Ion $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^{+}$. Mit dieser Reaktion wird erstmals die enge Verwandtschaft des Aufbaus hypervalenter, nichtklassischer Te_3 -Einheiten mit der Triiodidbildung aus I_2 und I^- experimentell belegt.



J. Jeske, W.-W. du Mont, * P. G. Jones 2304-2306

Synthese eines triiodidartigen Pentamesityltellur-Kations durch Anlagerung von Dimesityltellurid an das außergewöhnlich elektrophile Trimesitylditelluronium-Ion

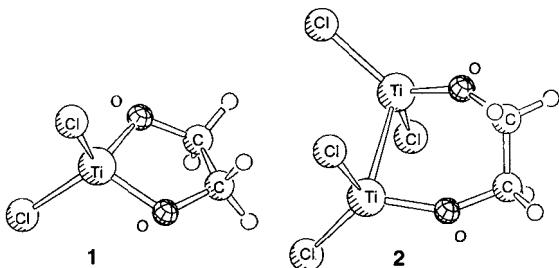
Nicht das Markownikow-Produkt 4, sondern das Anti-Markownikow-Produkt 3 entsteht bei der oxidativen Aminierung von Styrolen 1 mit sekundären Aminen 2. Als Oxidationsmittel bei der rhodiumkatalysierten Reaktion dient das Olefin selbst, das zum Ethylenen 5 reduziert wird.



M. Beller,* M. Eichberger,
H. Trauthwein 2306–2308

Anti-Markownikow-Funktionalisierung
von Olefinen: rhodiumkatalysierte oxidati-
ve Aminierungen von Styrolen

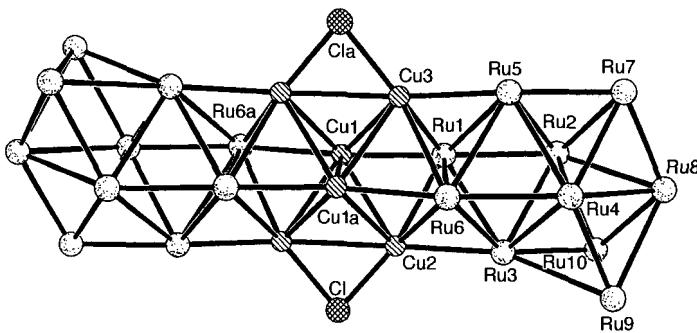
Ein nucleophiler anstelle eines radikalischen Mechanismus ist vor kurzem für die McMurry-Reaktion postuliert worden. Quantenchemische Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen stützen diese Hypothese. Ein intramolekularer und ein intermolekularer C-C-Kupplungsweg werden diskutiert und die Pinakolatkomplexe **1** und **2** als zentrale Intermediate der Reaktion identifiziert.



M. Stahl, U. Pidun,
G. Frenking* 2308–2311

Zum Mechanismus der McMurry-Reak-
tion

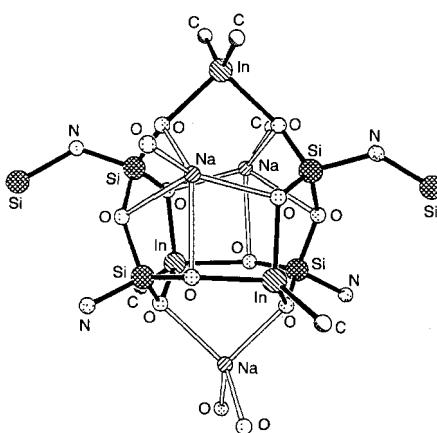
Als Vorstufe für Cu/Ru-Mischkatalysatoren könnte der Titelcluster (Struktur des $\text{Ru}_{20}\text{Cu}_6\text{Cl}_2$ -Gerüsts siehe unten) von Interesse sein. Er lässt sich als $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Salz aus der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ru}_{10}\text{H}_2(\text{CO})_{25}]$ mit $n\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ isolieren.



M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby,*
M. C. Ramirez de Arellano 2311–2312

$[\text{Ru}_{20}\text{H}_4\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{48}]^{4-}$, ein neuer, viel-
kerniger Kupfer-Ruthenium-Cluster

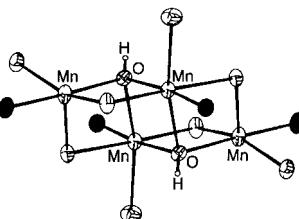
**Geringe Variationen der Reaktionsbe-
dingungen** und der Ausgangsverbin-
dungen führten zu einer beträcht-
lichen Strukturvielfalt bei der Syn-
these neuartiger Indiumsiloxane, die
als Modellverbindungen für Zeolithe
dienen können. Rechts dargestellt ist
das Grundgerüst eines der Indium-
siloxane.



A. Voigt, M. G. Walawalkar,
R. Murugavel, H. W. Roesky,* E. Parisini,
P. Lubini 2313–2315

In organischen Solventien lösliche neutrale
und ionische Indiumsiloxan-Käfigverbin-
dungen: potentielle Vorstufen indiumhalti-
ger Silicate

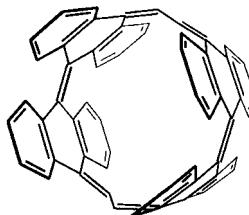
Zwei als μ_3 -Hydroxobrücken eingeschobene Wasser- moleküle kennzeichnen den Mn-O-Kern des aus zwei zweikernigen Mn^{II}-Spezies bestehenden Dimers $\{[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{thf})_2]\}$ (Struktur siehe rechts). Dieses Dimer ist somit ein attraktives funktionelles Modell für den Mn₄-Kern des sauerstoffliefernden Zentrums im Photosystem II in einem frühen S-Zustand. LH₃ = 1,5-Bis(3,5-dinitrosalicylidienamino)-pentan-3-ol; ausgefüllte Ellipsoide: N; offene nicht-bezeichnete Ellipsoide: O.



L. Stelzig, B. Donnadieu,
J.-P. Tuchagues* 2315–2317

Der erste doppelt μ_3 -Hydroxo-verbrückte Tetramangan(II)-Komplex

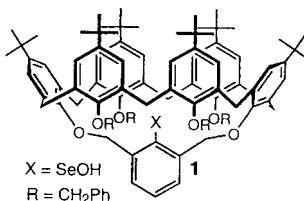
Einen Ausschnitt aus einer (5,5)-Lehnstuhl-Nanoröhre erhält man durch Metathesereaktionen mit Tetrahydrodianthracen. Alle C-C-Bindungen im Produkt (siehe rechts) sind ungesättigt und bilden ein vollständig durchkonjugiertes, gürteiformiges System. Nach einem „Baukastensystem“ kann man auch andere Abschnitte von Nanoröhren herstellen.



S. Kammermeier, P. G. Jones,
R. Herges* 2317–2319

Gürtelförmige aromatische Kohlenwasserstoffe durch Metathesereaktionen mit Tetrahydrodianthracen

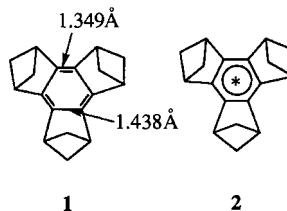
Tief im Hohlraum des Calix[6]arengerüsts befindet sich die SeOH-Gruppe der Selenensäure 1. Dank dieser sterischen Abschirmung ist die Verbindung außerordentlich stabil – selbst mehrstündigtes Erhitzen auf 120 °C führt nicht zur Zersetzung –, obwohl die funktionelle Gruppe noch reaktionsfähig ist.



T. Saiki, K. Goto,
R. Okazaki* 2320–2322

Isolierung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung einer stabilen Selenensäure

Zumindest darauf hoffen lassen die hier vorgestellten Studien. Sie suchten eine Erklärung für den Befund, daß im Gegensatz zum Grundzustand 1, in dem der Benzolkern eine dem Cyclohexatrien ähnliche Struktur hat, der $\pi \rightarrow \pi^*$ -angeregte Zustand 2 lokal nahezu perfekt D_{6h} -symmetrisch ist. Ein einfaches Modell, das auf der im Grundzustand vorhandenen und im angeregten Zustand fehlenden Tendenz zur π -Elektronendichteverzerrung beruht, sagt dieses Verhalten – und mehr – voraus.



A. Shurki, S. Shaik* 2322–2324

Läßt sich die Frage nach der Tendenz des π -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der D_{6h} -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?

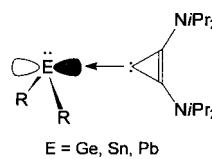
Warum gibt es nur so wenige Ausnahmen von der Tatsache, daß $\rho_R/\rho_F = \lambda$ positiv ist? Anhand der Dediazonierung substituierter Benzoldiazonium-Ionen, eines prominenten Beispiels für die wenigen Reaktionen, bei denen die Reaktionskonstanten ρ_R und ρ_F [Gl. (1)] entgegengesetztes Vorzeichen haben, wurde versucht, diese Frage zu beantworten. Die Ergebnisse stützen das Bindungsmodell, nach dem die C-N-Bindung aus dem synergistischen Zusammenspiel von dativer N \rightarrow C- σ -Bindung und C \rightarrow N- π -Rückbindung resultiert, und führen zu detaillierten Aussagen über die Elektronenstruktur, die mit physikalisch-organischen Studien allein nicht möglich sind.

$$\lg(k_X/k_0) = \sigma_F \rho_F + \sigma_R \rho_R \quad (1)$$

R. Glaser,* C. J. Horan,
H. Zollinger* 2324–2328

Elektronendichteverschiebungen und Reaktionskonstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen bei der Analyse von Dediazonierungsreaktionen mit Hilfe dualer Substituentenparameter

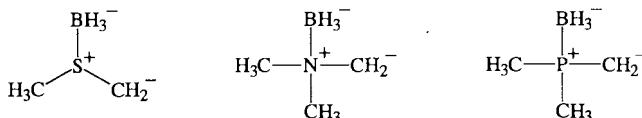
Nicht Germa-, Stanna- oder Plumbaethene, sondern ylidartige Carbenaddukte (siehe rechts) erhält man mit Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliden. Die ersten Hauptgruppenmetallkomplexe mit diesem nucleophilen Carben sind eine interessante Alternative zu den gut untersuchten Imidazol-2-yliden-Komplexen.



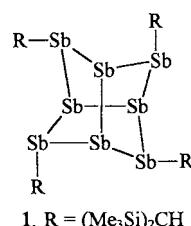
H. Schumann,* M. Glanz, F. Girgsdies,
F. E. Hahn, M. Tamm,*
A. Grzegorzewski 2328–2330

Cyclopropenyliden-Addukte des zweiwertigen Germaniums, Zirns und Bleis

Bis zu 20 kcal mol⁻¹ werden die Gasphasen-CH-Aciditäten von Dimethylsulfid, Trimethylamin und Trimethylphosphoran durch Boran-Komplexierung am Heteroatom erhöht. Deprotonierung der flüchtigen Lewis-Säure-Base-Komplexe in der Gasphase erzeugt dipolstabilisierte Carbanionen (siehe unten), die sich nicht in die stabileren Borat-Isomere umlagern. Die Komplexierung erhöht zudem die Reaktivität von Methyl- und Ethylsubstituenten gegenüber Substitutions- und Eliminierungsreaktionen.



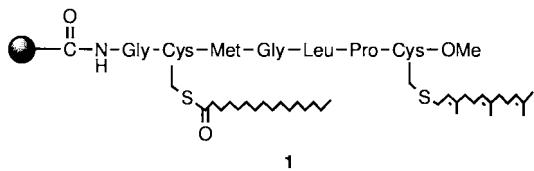
Bei der Reaktion von RSbCl_2 mit Magnesium in Tetrahydrofuran entstand neben Sb_4R_4 und Sb_3R_3 auch die Titelverbindung **1**. Eine Röntgenstrukturanalyse der gelben Kristalle von **1** ergab, daß der Sb_8 -Käfig dem P_8 -Ausschnitt aus der Struktur des Hittorfischen Phosphors entspricht und strukturell mit Realgar (As_4S_4) verwandt ist.



J. Ren, D. B. Workman,
R. R. Squires* 2330–2332

α -CH-Acidität und Reaktivität von Lewis-Säure-Base-Komplexen in der Gasphase

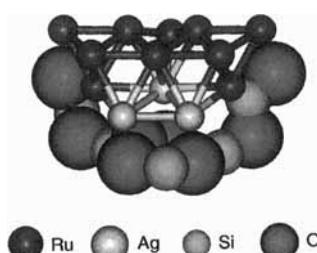
Spezifisch in der Plasmamembran akkumulieren S-farnesylierte und S-palmitoylierte N-Ras-Lipopeptide **1** (der ausgefüllte Kreis symbolisiert eine fluoreszierende Gruppe), wie durch fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Fibroblastenzellen gezeigt wurde. Ausschließlich S-farnesylierte Lipopeptide akkumulieren hingegen nicht in der Plasmamembran.



H. Waldmann,* M. Schelhaas, E. Nägele, J. Kuhlmann, A. Wittinghofer,* H. Schroeder, J. R. Silvius* .. 2334–2337

Chemoenzymatische Synthese fluoreszierender N-Ras-Lipopeptide und ihre Verwendung bei In-vivo-Studien zur Membranlokalisierung

Als Hydrierkatalysator eignet sich ein aus dem mesoporösen Silicat MCM-41 und dem anionischen Carbonylmetallcluster $[\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{28}\text{Cl}]^{2-}$ durch Thermolyse erhaltener Feststoff. Der Cluster wurde isoliert sowie in MCM-41 vor und nach der thermischen Behandlung strukturell charakterisiert; das Bild rechts zeigt ein Modell der aktiven Dimentallpartikel, das insbesondere auf EXAFS-Messungen basiert. Elektronenmikroskopisch wurde die gleichmäßige Verteilung der Ag/Ru-Partikel in den MCM-41-Hohlräumen nachgewiesen.



D. S. Shepard, T. Maschmeyer,
B. F. G. Johnson,* J. M. Thomas,*
G. Sankar, D. Ozkaya,
W. Zhou, R. D. Oldroyd 2337–2341

MCM-41 mit nanometergroßen AgRu-Partikeln in den Hohlräumen – Herstellung, Charakterisierung und Katalysatoreigenschaften

* Korrespondenzautor

Nomenklatur der Organischen Chemie · G. Kruse	<i>F. Sammtleben, M. Christl</i>	2343
Comprehensive Organic Functional Group Transformations · A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees	<i>H. Hopf, B. König, U. Jahn</i>	2344
Peptide. Chemie und Biologie · H.-D. Jakubke	<i>A. Giannis</i>	2345
Basistext Chemie: Syntheseplanung in der Organischen Chemie · C. L. Willis, M. Willis	<i>R. Grandel</i>	2346
Basistext Chemie: Organische Synthese – vom Labor zum Technikum · S. Lee, G. Robinson	<i>C. Schneider</i>	2346
Electronic Conference on Trends in Organic Chemistry, ECTOC 1 · H. S. Rzepa, C. Leach, J. M. Goodman	<i>J. Grunenberg</i>	2346

BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift von **T.-Y. Dong et al.** im Heft 18, S. 2093–2096, ist in Lit.^[5] die falsche Raumgruppe für 7 aus CH_2Cl_2 angegeben. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert 7 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Dagegen ist beim zugehörigen Text im Inhaltsverzeichnis (S. 2010) nicht die Struktur von Kation und Anion in der triklinen, sondern in der monoklinen Phase ($P2_1/n$) gezeigt.

Auf dem **Titelbild** von Heft 19 ist links nicht – wie im erläuternden Text auf S. 2115 angegeben – ein μ^2 -Olefin-, sondern ein η^2 -Olefin-Pd-Komplex gezeigt. Außerdem ist der Name des Coautors zur Zuschrift von **D. A. Evans et al.** auf S. 2208–2210 nicht D. H. Brown Ripin, sondern D. H. B. Ripin.

Das in Heft 7 auf Seite 811 besprochene Buch *Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien, physikalisch-chemische Grundlagen* wurde von W. Klöpffer verfaßt (nicht von W. Klöffner).

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

SERVICE

● Neue Produkte	A–143
● Stichwortregister	2348
● Autorenregister und Konkordanz	2349
● Vorschau	2350

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