

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/9

Seite 1027–1134

TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen Ausschnitt aus dem durch mehrdimensionale NMR-Spektroskopie abgeleiteten Modell eines Rezeptor-Ligand-Komplexes. Dieser wird aus der SH3-Domäne von Phosphatidylinositol-3-Kinase (PI3K; das Proteinrückgrat ist als roter Schlauch, ausgewählte Aminosäurereste sind rot oder gelb wiedergegeben) und Arg-Lys-Leu-Pro-Pro-Arg-Pro-Ser-Lys (weiß; blau = N, rot = O) gebildet. Durch Methoden der kombinatorischen Chemie wurde gezeigt, daß die erste von drei Bindungstaschen der PI3K-SH3-Domäne Arg-Reste und die zweite Leu-Pro-Dipeptidreste bindet. Die dritte wird von konservierten Tyrosinresten (rot) und einem Glutaminsäurerest (gelb) gebildet und bindet selektiv Arg-Pro-Sequenzen, wobei eine Salzbrücke zwischen Arg und Glu entsteht (unten links). Wie man zu solch detaillierten Aussagen über Protein-Ligand-Wechselwirkungen gelangt, beschreiben J. K. Chen und S. L. Schreiber auf Seite 1041ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

So wie ein Zahnrad und eine Schraube ineinandergreifen, so komplexiert die Src-Homologie-3(SH3)-Domäne, eine intrazelluläre, signalvermittelnde Proteineinheit, bestimmte Teilstücke von Peptidliganden. Durch kombinatorische Chemie wurde festgestellt, welche Regionen in SH3-Peptid-Komplexen konserviert und welche variabel sind, durch mehrdimensionale NMR-Spektroskopie, wie die SH3-Domäne und das Peptid miteinander wechselwirken. Auf der Grundlage dieser Befunde wurde ein allgemeines Modell für SH3-Ligand-Wechselwirkungen vorgeschlagen.

J. K. Chen,
S. L. Schreiber* 1041–1058

Kombinatorische Synthese und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie: ein Beitrag zum Verständnis von Protein-Ligand-Wechselwirkungen

Den Rohstoff Methan in wertvollere Verbindungen umzuwandeln, ein solches industrielles Verfahren versuchen Chemiker schon lange zu entwickeln. Bei der Untersuchung der oxidativen Methankupplung entdeckte man einen ungewöhnlichen Katalysemechanismus mit heterogenen und homogenen Teilreaktionen. Bei hohen Temperaturen gehen an der Katalysatoroberfläche erzeugte Methylradikale in die Gasphase über, in der die Kupplung mit unerwünschten Nebenreaktionen konkurriert. Dennoch sind diese Radikalreaktionen erstaunlich selektiv in bezug auf die Bildung von Ethan und dem Zielprodukt Ethen. Über die aktiven Zentren weiß man leider noch recht wenig.

J. H. Lunsford* 1059–1070

Die katalytische oxidative Kupplung von Methan

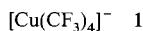
Metallhaltige Fullerene – ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Was sich in den letzten Jahren vor allem auf dem Gebiet der endohedralem Metallofullerene der Lanthanoide getan hat und welche Perspektiven diese Resultate eröffnen, wird hier vorgestellt. Ein Schwerpunkt ist außerdem das gezielte Einlagern von Metallverbindungen in Kohlenstoff-Nanoröhren, Verwandte der Fullerene, über das Green et al. vor kurzem berichteten.

F. T. Edelmann* 1071–1075

Buckyballs mit Inhalt: Neues von den endohedralem Metallofullerenen der Lanthanoide

KORRESPONDENZ

Kupfer(III) oder Kupfer(I)? Die Interpretation des Kupferzentrums in dem anionischen Komplex **1** als Cu^I durch Snyder im ersten Heft dieses Jahres löste eine spontane Stellungnahme aus, die hier gemeinsam mit Snyders Antwort abgedruckt ist. Die Frage, ob Oxidationsstufen generell etwas rein Formales sind oder nicht, ist offenbar noch nicht endgültig und von allen akzeptiert beantwortet.



M. Kaupp*,
H. G. von Schnering 1076

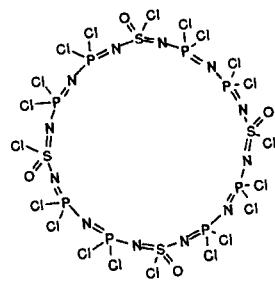
Formale Oxidationsstufe versus Partialladung – ein Kommentar

J. P. Snyder* 1077–1078

Die Unterscheidung zwischen d⁸- und d¹⁰-Cu in einem Komplex mit stark ionischem Charakter; eine nichtformale Metall-Oxidationsstufe

ZUSCHRIFTEN

Als Nebenprodukte der thermischen Ringöffnungspolymerisation eines sechsgliedrigen N₃P₂S-Rings konnten 12-, 18-, 24-, 30- und 36gliedrige Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Makrocyclen identifiziert werden. Beim 24gliedrigen Makrocyclus **1** handelt es sich um das bisher größte kristallographisch charakterisierte anorganische Ringsystem.

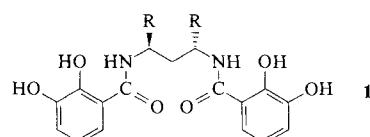


1

Y. Ni, A. J. Lough, A. L. Rheingold,
I. Manners* 1079–1081

Die ersten Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Makrocyclen

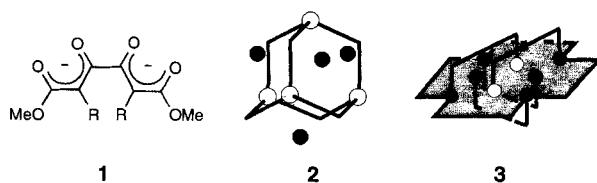
Stereospezifisch und quantitativ organisiert sich der einfache, chirale Catecholamid-Brückenligand **1** mit Ga³⁺-Ionen zu einer zweikernigen Tripelhelix. Die Struktur- und spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß sowohl im Festkörper als auch in Lösung nur ein Isomer mit derselben absoluten Konfiguration vorliegt.



E. J. Enemark,
T. D. P. Stack* 1082–1084

Synthese und Struktur eines stereospezifisch gebildeten, tripelhelicalen Ga₂-Komplexes; Anwendung des *trans*-Einflusses in der metallunterstützten Selbstorganisation

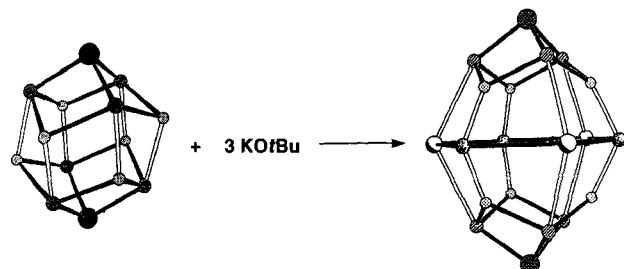
Fast gleiche Liganden – völlig unterschiedliche Metallchelate! **1**, R = CO₂Me, liefert durch Selbstorganisation den Mg-Komplex **2** ($\text{O} = \text{Mg}^{2+}$, $\text{O} = \text{NH}_4^+$) mit exohedral gebundenen NH₄⁺-Ionen; **1**, R = H, führt dagegen zu den achtkernigen Cd-Komplexen **3** ($\text{O} = \text{Cd}^{2+}$). Mit primären Aminen lassen sich die NH₄⁺-Ionen in **2** vollständig austauschen.



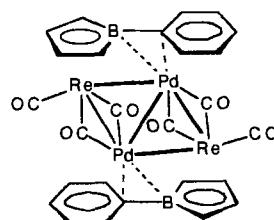
R. W. Saalfrank*, R. Burak, S. Reihns,
N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel,
J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters,
H. G. von Schnering 1085–1088

Synthese und Struktur vier- und achtkerniger Chelatkomplexe – exohedralem Gastaus tausch an Tetrahemispherplexen

Aufschneiden, Reinschieben, Zuklappen – so kann man sich formal die Bildung des zwanziggliedrigen Käfigs $\text{Sb}_2\text{N}_6\text{Li}_6\text{K}_3\text{O}_3$ aus $\text{Sb}_2\text{N}_6\text{Li}_6$ und $\text{KO}t\text{Bu}$ vorstellen (siehe unten; an den N-Atomen befinden sich noch Cyclohexyl- und an den O-Atomen *tert*-Butylreste). Die Triebkraft der Reaktion dürfte die Knüpfung von Li-O-Bindungen liefern. Die Spitzen der beiden Polyeder besetzen Sb-Atome, an sie sind die N-Atome gebunden und daran Li-Atome; im rechten Polyeder befindet sich eine K_3O_3 -Ebene im Zentrum.



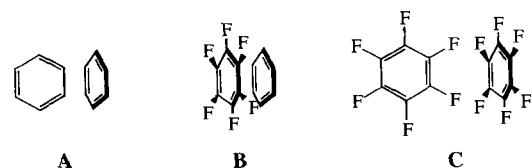
Borol- und Cluster-Chemie wurden erstmals vereint – das Ergebnis ist die Titelverbindung, ein neuartiger Re_2Pd_2 -Cluster mit 54 Valenzelektronen. Eine Strukturanalyse an dessen dunkel-blaugrünen Kristallen ergab, daß die Re_2Pd_2 -Einheit planar ist.



D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver,
P. R. Raithby,
M.-A. Rennie, C. A. Russell,
D. S. Wright* 1088–1089

Erweiterung der Käfigstruktur von
[(CyNLi)₃Sb]₂; Synthese und Struktur des
Trimetallkomplexes
[{(CyNLi)₃Sb}₂(tBuOK)₃ · x C₆H₅CH₃]

T-Wechselwirkungen in den Homodimeren A und C von Benzol bzw. Hexafluorbenzol lassen sich durch polare Effekte erklären. Die Stapelwechselwirkung überwiegt im 1:1-Heterodimer **B**. Die Dynamik einer Reihe von fluorierten 1,8-Diarylnaphthalinen zeigt deutlich die Abhängigkeit der Aren-Aren-Wechselwirkung von den elektronischen Eigenschaften der Arene. Die Resultate sind für den Entwurf supramolekularer Strukturen wichtig.



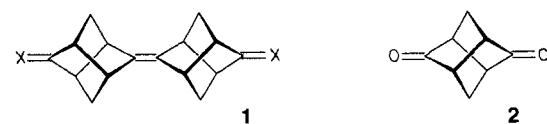
P. Braunstein*, U. Englert,
G. E. Herberich*,
M. Neuschütz 1090–1092

Der erste Heterometalcluster mit Borol-Liganden; Stabilisierung von formalen 14e-Pd-Zentren in der Elektronenmangelverbindung [{[(η⁵-C₄H₄BPh)(CO)₃Re]-Pd}]₂]

F. Cozzi*, F. Ponzini, R. Annunziata,
M. Cinquini, J. S. Siegel* 1092–1094

Polare Wechselwirkungen zwischen gestapelten π-Systemen in fluorierten 1,8-Diarylnaphthalinen: Bedeutung des Quadrupolmoments für die molekulare Erkennung

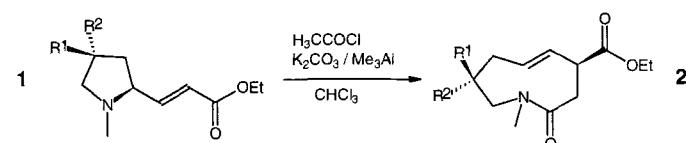
Durch eine intramolekulare Paterno-Büchi-Reaktion und eine McMurry-Kupplung als Schlüsselschritte sind die neuen stabförmigen Verbindungen **1** ($X = \text{CH}_2$, O) zugänglich. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an **1** und **2** weisen gute Relais-Eigenschaften für das Stellangerüst nach.



R. Gleiter*, O. Borzyk 1094–1095

Synthese stabförmiger Distellene

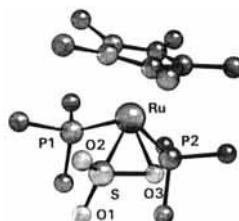
Unter vollständigem Chiralitätstransfer verläuft eine Ringerweiterung von fünf auf neun Glieder: Prolinderivate **1** lassen sich durch die Titelreaktion unter milden Bedingungen in die Lactame **2** umwandeln.



M. Diederich,
U. Nubbemeyer* 1095–1098

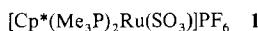
Synthese optisch aktiver neungliedriger Lactame durch zwitterionische Aza-Claisen-Reaktion

Durch Oxidation von koordiniertem Schwefeldioxid mit Iodosobenzol entsteht der erste SO_3 -Komplex 1 (Bild rechts), in dem der neue Schwefeloxidligand side-on koordiniert vorliegt. Gibt man PPh_3 zu 1, so wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet; die Umsetzung mit Cobaltocen liefert den entsprechenden Sulfitokomplex.

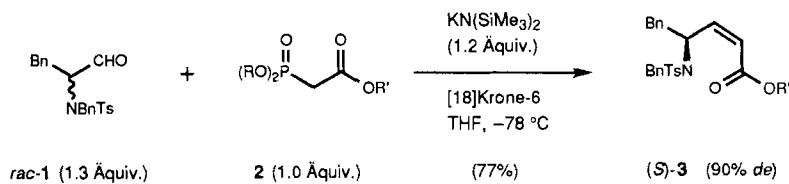


E. Dombrowski,
W. A. Schenk * 1098-1099

[Cp*(Me₃P)₂Ru(η^2 -O = SO₂)]PF₆, der erste Schwefeltrioxidübergangsmetall-Komplex



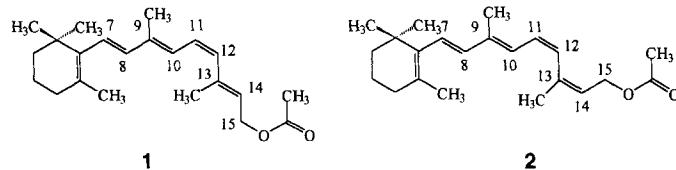
Daß α -Aminoaldehyde nicht konfigurationsstabil sind, ist bei der dynamischen, d.h. unter In-situ-Epimerisierung verlaufenden Enantiomerentrennung durch die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion von Vorteil. So entsteht aus *rac*-1 und dem chiralen Phosphonat 2 der Ester (*S*)-3 mit 90 % *de*. Bn = PhCH₂, Ts = H₃CC₆H₄SO₂, R = CF₃CH₂, R' = (-)-8-Phenylmenthyl.



T. Rein*, R. Kreuder,
P. von Zezschwitz, C. Wulff,
O. Reiser* 1099–1102

Erste dynamische kinetische Enantiomeren-trennung von α -Aminoaldehyden

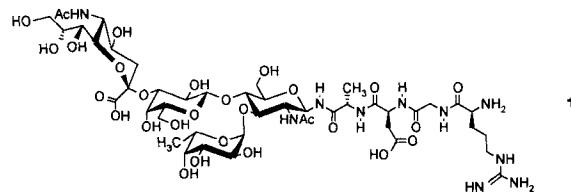
Selbst bei nur teilweise getrennten HPLC-Peaks ist bei den Vitamin-A-acetat-Isomeren **1** (*11-cis*) und **2** (*11,13-di-cis*) eine eindeutige Signalunterscheidung und Strukturzuordnung möglich. Methode der Wahl ist die HPLC-¹H-NMR-Kopplung.



K. Albert*, G. Schlotterbeck,
U. Braumann, H. Händel,
M. Spraul, G. Krack 1102–1104

Strukturbestimmung von Vitamin-A-acetat-Isomeren mit HPLC-¹H-NMR-Kopplung

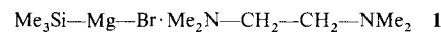
Komplexe Saccharid-Peptid-Konjugate sind durch eine effiziente Fragmentkondensation zugänglich, bei der das partiell geschützte RGD-Peptid mit dem im Multigramm-Maßstab verfügbaren Sialyl-Lewis^x-Aminbaustein zu **1** gekuppelt wurde. **1** ist ein potenter Antagonist für P-Selektin.



U. Sprengard, G. Kretzschmar*,
E. Bartnik, C. Hüls,
H. Kunz* 1104–1107

Synthese eines RGD-Sialyl-Lewis^x-Glyco-konjugats: ein neuer, hochwirksamer Ligand für P-Selektin

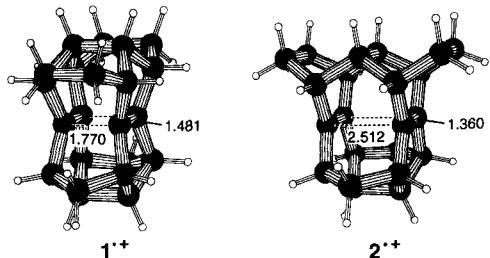
Eine Si-Mg- statt einer C-Mg-Einheit enthalten die Titelverbindungen vom Typ **1** und **2**. Sie wurden aus Me_3SiHal , pyrophorem Magnesium und den jeweiligen Komplexliganden synthetisiert. Laut Röntgenstrukturanalyse liegt **1** im Kristall als Assoziationskomplex vor, während **2** monomer ist und ein pentakoordiniertes Mg-Atom aufweist.



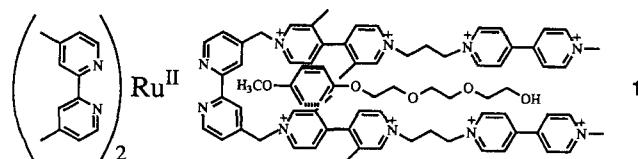
R. Goddard, C. Krüger, N. A. Ramadan,
A. Ritter* 1107-1109

Siliciumanaloga von Grignard-Verbindungen: Direktsynthese und Strukturen aminstabilisierter Trimethylsilylmagnesiumhalogenide

Die Einelektronenoxidation von (iso)[2.2.1.1]Pagodanen führt zu nichtklassischen 4c/3e-Radikalkationen unterschiedlicher Persistenz (min vs. h). Die hierfür durch cyclovoltammetrische und ESR-spektroskopische Untersuchungen sowie ab-initio-Rechnungen gesicherten 4c/3e-Konfigurationen **1^{•+}** ("tight") und **2^{•+}** ("extended") repräsentieren definierte Punkte auf der D_{3h} -Reaktionskoordinate der [2 + 1]-Cycloaddition. Zahlenangaben: Abstände in Å.

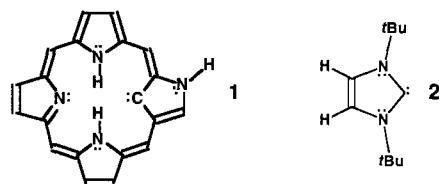


Ein um den Faktor 10^4 verlangsamter Elektronenrücktransfer nach photochemischer Anregung gegenüber der freien Ru^{II}-Tris(pyridin)-Triade tritt auf, wenn die Triade und ein Dialkoxybenzol-Derivat den unten gezeigten intramolekularen Komplex **1** bilden. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß im Photoprodukt von **1** die Redoxzentren räumlich besser voneinander getrennt sind als in Ru^{II}-Komplex allein.

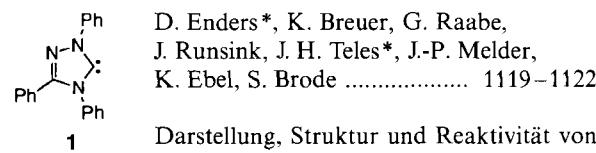


Der Einbau von Al-Atomen in Si-Tetraederplätze des mikroporösen Titansilikats ETS-10 erfolgt so, daß keine Al-O-Ti-Einheiten im Produkt ETAS-10 entstehen, d. h. die Al- und Ti-Zentren weichen einander aus. Ob dieses Phänomen allgemeingültig ist und welche Auswirkungen es hat, wird diskutiert.

Ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen belegen, daß das Carben-Tautomer **1** eines N-fehlgeordneten Porphyrins elektronisch den stabilen, nucleophilen, aromatischen Carbenen **2** vom Arduengo-Typ ähnelt, wie die Ionisierungspotentiale und Singulett-Triplett-Energiedifferenzen zeigen. Darüber hinaus lieferten sie Erklärungen für die C-H-Acidität der Porphyrinisomere.



Bis 150 °C stabil ist das heterocyclische Carben **1**, das durch eine für ein nucleophiles Carben typische Reaktivität gekennzeichnet ist. Das Dihydrotriazol **1** kann durch einfache thermische Zersetzung seines Methanoladduktes hergestellt werden. Röntgenstrukturanalyse, ab-initio-Rechnungen und Reaktivitätsstudien belegen den nucleophilen Carbencharakter von **1**.



D. Enders*, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles*, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode 1119–1122

Darstellung, Struktur und Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden, einem neuen stabilen Carben

G. Gescheidt*, R. Herges*, H. Neumann, J. Heinze*, M. Wollenweber, M. Etzkorn, H. Prinzbach* 1109–1112

4c/3e-Radikalkationen mit Käfig-gesteuerten Konfigurationen

E. Zahavy, M. Seiler, S. Marx-Tibbon, E. Joselevich, I. Willner*, H. Dürr, D. O'Connor, A. Harriman 1112–1115

Effektive Ladungstrennung in einem intermolekularen Komplex aus Elektronendonor und doppelarmiger Triade: ein Modellsystem für die Kontrolle des Elektronentransfers durch Umgebungseffekte

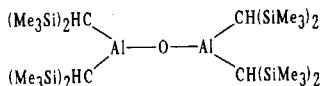
M. W. Anderson*, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha 1115–1117

Ein mikroporöses Titanaluminumsilicat ETAS-10, in dem die Al- und Ti-Atome einander ausweichen

A. Ghosh* 1117–1119

N-fehlgeordnete Porphyrine und Singulett-Carbene – besteht ein Zusammenhang?

Ein monomeres Dialuminoxan mit linearer Al-O-Al-Gruppe und planarem $C_2AlOAlC_2$ -Zentrum ist die Titelverbindung **1**. Vier voluminöse Substituenten sorgen für starke sterische Abschirmung. **1** entsteht durch Insertion eines Sauerstoffatoms in die Al-Al-Bindung des entsprechenden Dialuminium-Derivats; Kristallstrukturdaten und NMR-Spektren weisen auf eine π -Wechselwirkung zwischen Aluminium und Sauerstoff hin.

**1**

W. Uhl*, M. Koch, W. Hiller,
M. Heckel 1122–1124
Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminoxan mit linearer Al-O-Al-Gruppe

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Ideas in Chemistry. A History of the Science · D. Knight	P. Laszlo	1125
Principles of Electron Spin Resonance · N. M. Atherton	K.-P. Dinse	1125
Inorganic Chemistry · D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford	F. W. Wimmer	1126
Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis · K. Pihlaja, E. Kleinpeter	L. Ernst	1127
Allgemeine Toxikologie für Chemiker · G. F. Fuhrmann	M. Bahadir	1128
Autorenregister und Konkordanz 1131	Stichwortregister 1130	
Vorschau 1132	Berichtigung 1124	

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

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 1132 mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.