

Experimentelles

p-Methoxyacetophenonhydrazone^[16] wurde durch Reaktion mit Ph_3PBr_2 in Benzol in Gegenwart von Et_3N (2 Äquiv.) in das entsprechende Triphenylphosphazin **1** überführt.^[17] **1** (0.46 g, 1.1 mmol) sowie $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{18}$ (1.00 g, 0.73 mol) wurden in Pyridin (10 mL) bei 80 °C 5 h unter N_2 gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, flüchtige Bestandteile im Vakuum verdampft und der rote Rückstand nacheinander mit Et_2O und Toluol gewaschen, wobei 0.93 g (84 %) **2** als analysenreiner, dunkelorangefarbener Feststoff erhalten wurden. Kristalle wurden gezüchtet, in dem man Et_2O -Dampf bei 25 °C in eine CH_3CN -Lösung von **2** diffundieren ließ. Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{82}\text{Mo}_6\text{N}_4\text{O}_{19}$ (%): ber.: C 32.60, H 5.47, N 3.71; gef.: C 32.84, H 5.54, N 3.82; $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 7.85, 7.83, 6.98, 6.96 (AA'BB', 4H; C_6H_4), 3.85 (s, 3H; OCH_3), 2.73 (s, 3H; CH_3), 3.09 (m, 16H; NCH_2), 1.60 (m, 16H; CH_2), 1.34 (m, 16H; CH_2), 0.96 (t, 24H; CH_3); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1610 (C=N), 986, 956 (Mo-O) cm^{-1} ; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 397 (7.7×10^4), 311 nm (7.3×10^4).

Eingegangen am 6. Oktober 1998 [Z12496]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1145–1146

Stichwörter: Diazoverbindungen • Mehrfachbindungen • Molybdän • N-Liganden • Polyoxometallate

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–812; b) D. Sutton, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 995–1022.
- [2] J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6316–6328, zit. Lit.
- [3] G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1537–1548.
- [4] a) P. C. Bevan, J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 509–510; b) R. Ben-Shosan, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C9–C10; c) J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, C1–C4; d) P. C. Bevan, J. Chatt, A. A. Diamantis, R. A. Head, G. A. Heath, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1711–1715.
- [5] M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5740–5748.
- [6] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239–482.
- [7] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–111.
- [8] a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363–1364; b) A. Proust, R. Thouvenot, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5299–5304.
- [9] a) T.-C. Hsieh, J. A. Zubietta, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1655–1657; b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubietta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3535–3543.
- [10] H. Kang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1192–1193.
- [11] a) Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 345–346; b) J. B. Strong, R. Ostrander, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3601–3602; c) A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 81–95; d) W. Clegg, R. J. Errington, K. A. Fraser, S. A. Holmes, A. Schäfer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 455–456; e) J. L. Stark, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2751–2753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2547–2548.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**: $M_r = 1510.75$, orthorhombisch, Pbca , $a = 15.6577(3)$, $b = 16.9507(3)$, $c = 42.9741(6)$ Å, $V = 11405.7(3)$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.760$ g cm $^{-3}$, $T = 173(2)$ K, Kristallabmessungen $0.13 \times 0.12 \times 0.02$ mm 3 , $\mu = 1.348$ mm $^{-1}$, $\lambda = 0.71073$ Å; 51 189 Reflexe (davon 10034 unabhängige) wurden auf einem Siemens-SMART-System ($2\theta_{\text{max}} = 50.06^\circ$) aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen F^2 und Differenz-Fourier-Cyclen verfeinert (SHELXTL V5.0). Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (SADABS; G. M. Sheldrick, 1996, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.818$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden idealisiert isotrop behandelt. Die abschließenden Gütefaktoren ($I > 2\sigma(I) = 6536$) waren $R1 =$

0.114 und $wR2 = 0.1840$. Max./min. Restelektronendichte 0.989/–0.996 e Å $^{-3}$. GOF (F^2) = 1.186. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102874“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2963–2968.
- [14] T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, M. F. Fredrich, W. G. Klempner, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4055–4062.
- [15] a) E. M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1–98; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 155–157.
- [16] M. Oki, Y. Urushibara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 109.
- [17] H. J. Bestmann, H. Fritzsche, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2477–2485.
- [18] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954–1960.

Metaboliten aus marinen Ciliaten mit einem neuartigen C_{30} -Rückgrat**

Graziano Guella, Fernando Dini und Francesco Pietra*

In memoriam Antonino Fava

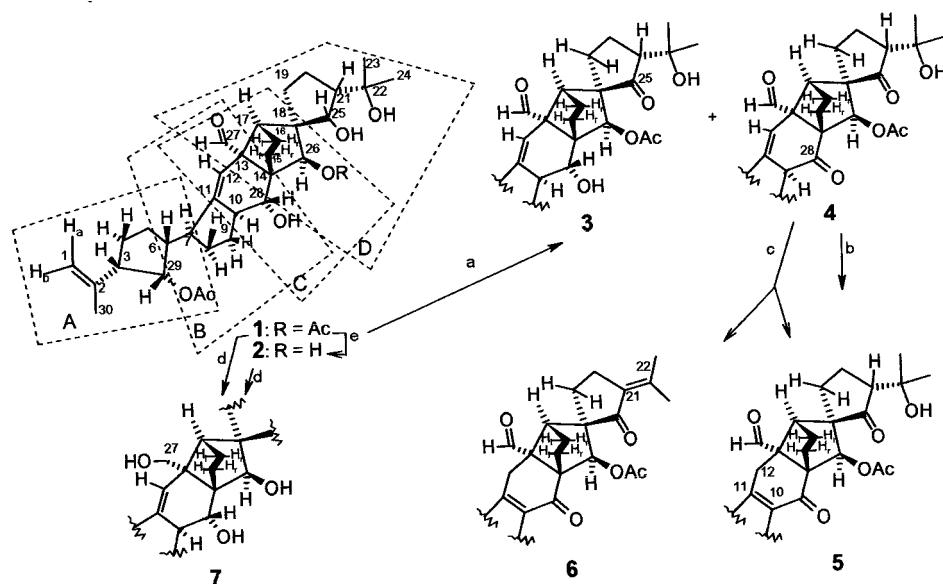
Einzellige Organismen der Klasse Ciliophora (Ciliaten = Wimpertierchen) haben vor kurzem das Interesse an Sekundärmetaboliten mariner Einzeller verstärkt, da diese Organismen bereits höchst ungewöhnliche Sesqui- und Diterpene zugänglich gemacht haben.^[1] Wir beschreiben hier zwei Verbindungen mit einem ungewöhnlichen C_{30} -Rückgrat aus tropischen Unterarten von *Euplates vannus*, einem Organismus, der eine fundamentale Rolle im Stoffkreislauf des Ökosystems Meer spielt.

Die neuen Verbindungen, Vannusal A **1** und Vannusal B **2**, wurden aus den Stämmen Sil21 und BUN3 von *Euplates vannus* isoliert, wobei im Fall von Sil21 mehr Vannusal A **1** und im Fall von BUN3 mehr Vannusal B **2** gewonnen wurde. Bis auf die absolute Konfiguration wurden ihre Strukturen und die ihrer Derivate **3–7** (Schema 1) massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) vollständig aufgeklärt.

[*] Dr. F. Pietra
Centro Linceo Interdisciplinare „Beniamino Segre“
Accademia Nazionale dei Lincei
Via della Lungara 10, I-00165 Roma (Italien)
Fax: (+39) 0583-469277
E-mail: fpietra@discat.unipi.it

Dr. G. Guella
Laboratorio di Chimica Bioorganica
Facoltà di Scienze MFN, Università di Trento (Italien)
Dr. F. Dini
Dipartimento di Etiologia, Ecologia ed Evoluzione
Università di Pisa, Pisa (Italien)

[**] Wir danken L. Bongiorni, die die Sandproben in Indonesien gesammelt hat, A. Sterni für die Aufnahme der Massenspektren sowie dem MURST und CNR in Rom für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Die Strukturen von Vannusal A **1**, Vannusal B **2** und ihrer Derivate. a) PCC in CH_2Cl_2 ; b) langsam in CDCl_3 bei RT; c) schnell in CH_2Cl_2 mit einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfinsäure; d) NaBH_4 (3 Äquiv), RT, 20 min; e) KOH/MeOH , RT, schnell.

Das Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrum von **1** enthält einen Peak für das protonierte Molekülion ($[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 585) und einen Peak bei m/z 507 für ein Fragmention ($[\text{M}+\text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}]^+$). Eine Molekülmassenbestimmung anhand des Peaks mit der höchsten Masse im hochauflösenden EI-Massenspektrum bei m/z 506 ($[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}]^+$) ergab die Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_8$ und somit, in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum, die korrekte Zahl der Ringe und Doppelbindungen. Wir konnten die vier Struktureinheiten A–D charakterisieren, die teilweise überlappen und das gesamte Molekül ausmachen.

Die Struktureinheit A zeichnet sich dadurch aus, daß das für die Struktur entscheidende Atom H29 sowohl eine 3J -Heterokopplung mit C29-O-C=O, C4 und C5 als auch Homokopplungen und NOE-Wechselwirkungen mit H3 und H6 aufweist. Die Struktureinheit B läßt sich aus den 3J -Kopplungen von H7 mit C10 und C12, von H12 mit C7 und C14, von H27 mit C14 sowie von H28 mit C9, C11 und C13 ableiten. Des weiteren beruht die starke Kopplung von H6 mit H7 auf dem Vorliegen einer *trans*-diaxialen Konformation. Diese stimmt überein mit der in Abbildung 1 gezeigten, durch Kraftfeldrechnungen bestimmten Konformation mit der niedrigsten Energie.

Die Allylpositionen von H7 und H10 wurden sowohl durch deren Abschirmung als auch die 4J -Kopplung mit H12 abgesichert und die pseudoaxiale Position der Hydroxygruppe an C28 durch die kleine Kopplungskonstante $J_{10,28}$. Weitere Beweise für die Verknüpfung der Struktureinheiten A und B liefern NOESY-NMR-Spektren, die die Wechselwirkung von H29 mit $\text{H}_{\beta}8$, H7 mit $\text{H}_{\alpha}8$, H10 und H12 mit $\text{H}_{\alpha}5$ sowie H28 mit H10 und $\text{H}_{\beta}9$ erkennen lassen. Die Zuordnung der Struktureinheit C wird durch das Kopplungsmuster von H26 (3J -Heterokopplung mit C26-O-C=O, C15 und C28 und außerdem die 4J -Homokopplung mit H15), die Kopplung

von H15 mit beiden Protonen an C16 sowie die 3J -Homokopplung von H16 mit H17 und die 3J -Heterokopplung mit C14, C15 und C26 belegt. Die Aufklärung der Struktureinheit C ist kritisch wegen der großen Zahl quartärer Stereozentren^[2] (C13, C14 und C18, diese dürften auch bei einer Totalsynthese von Vannusal A Probleme bereiten) und der spinisolierten Lage von C11. Die pseudoäquatoriale Lage von C26-OAc und die Brückenkopf-Konfiguration werden durch NOE-Wechselwirkungen von H27 mit H17 und H26, von H15 mit H16 und H28 sowie von H28 mit der Hydroxygruppe an C28 gestützt. Die W-Beziehung von H15 und H28 beruht auf der schwachen gegenseitigen Kopplung dieser Protonen. Die Wasserstoffbrücke über C25-

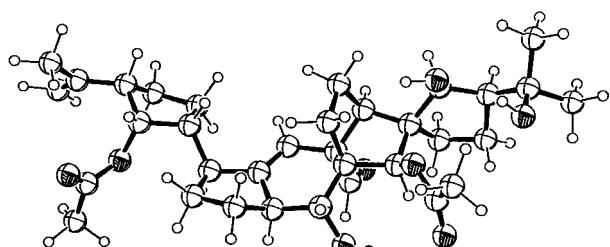
OH \cdots O=C(Me)O-C26, die die Unabhängigkeit des C25-OH-Signals von der Probenkonzentration in C_6D_6 erklärt, ist hingegen für einen achtgliedrigen Ring ungewöhnlich stark.

Die Struktureinheit D läßt sich schließlich aus den 3J -Heterokopplungen von H25 mit C19, C22 und C26, von H17 mit C19 sowie von H₃23 und H₃24 mit C21, ferner durch 2J -Heterokopplungen von C18 mit H25, H26 und H₂19 ableiten. Die relativen Konfigurationen an C18 und C25 wurden durch NOE-Wechselwirkungen von H25 mit H_r16 und H17, von H26 mit H19_a und von H17 mit H19_b nachgewiesen.

Für die Struktur von Vannusal B **2** gibt es ähnliche spektroskopische Befunde. Zusätzlich wurden die Zuordnungen der Strukturen von **2** und **1** durch Überführung in die Derivate **3**–**7** erhärtet (Schema 1), die wie **1** und **2** durch MS- und NMR-Spektren charakterisiert werden konnten. So wurde **1** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) an den sekundären Hydroxygruppen zu **4** und dem Nebenprodukt **3** oxidiert (a). **4** isomerisierte zum α,β -konjugierten Enon **5**: in CDCl_3 -Lösung nur langsam (b), schneller hingegen nach Zugabe von *p*-Toluolsulfinsäure, die außerdem Wasserabspaltung bewirkte und deshalb zu einem Gemisch aus **5** und **6** führte (c). Entscheidend war die Reduktion der Formylgruppe von **1** mit NaBH_4 in MeOH zur primären Hydroxygruppe (d). Auf diese Weise konnten wir die bis dahin unklare Umgebung der Formylgruppe durch die veränderten chemischen Verschiebungen im Produkt **7** ermitteln (stärkste Signalverschiebungen $\Delta\delta_{\text{H}}$ bei H12 (+0.25), H17 (−0.34), H7 (−0.10), H10 (+0.07); $\Delta\delta_{\text{C}}$ bei C13 (−14), C12 (−11), C11 (−11)). Bemerkenswerterweise ging die Reduktion der Formylgruppe von **1** mit einer regiospezifischen Hydrolyse der Estergruppe an C26 einher, in Analogie zur leichten Hydrolyse von **1** zu **2** in basischem Methanol (durch Zugabe von wenig KOH; e) und in Analogie zur glatten Reduktion von **2** zu **7** mit NaBH_4 in MeOH (d).

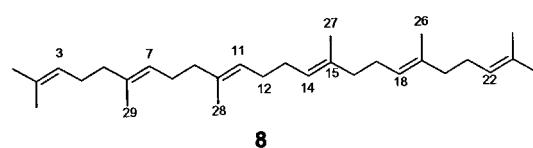
Tabelle 1. NMR-Daten von Vannusal A **1** in CD_3OD und C_6D_6 (^1H -NMR bei 600 MHz, ^{13}C -NMR bei 150 MHz).

Atom	In CD_3OD		In C_6D_6	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 4.757 \text{ dq (1.4, 0.9)} \\ \beta 4.825 \text{ q (1.4)} \end{array} \right.$	111.45 t	$\alpha 4.881 \text{ dq (1.4, 0.9)}$	111.60 t
2	—	144.78 s	—	144.32 s
3	2.547 br.ddd (3.3, 7.9, 11.4)	52.11 d	2.197 br.ddd (3.5, 7.4, 11.8)	51.74 d
4	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 1.99 \text{ m} \\ \beta 1.78 \text{ m} \end{array} \right.$	26.61 t	$\alpha 1.98 \text{ m}$	26.30 t
5	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 1.93 \\ \beta 1.74 \end{array} \right.$	28.97 t	$\alpha 1.45 \text{ m}$	28.76 t
6	2.009 dq (3.3, 9.7)	50.76 d	1.384 dq (3.5, 10.0)	50.27 d
7	2.477 dddd (1.8, 6.6, 7.8, 9.7)	45.20 d	2.385 dddd (1.3, 6.6, 8.4, 10.0)	44.53 d
8	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 1.475 \text{ tdd (6.6, 11.8, 13.0)} \\ \beta 1.859 \text{ dddd (1.8, 6.6, 7.8, 13.0)} \end{array} \right.$	31.05 t	$\alpha 1.209 \text{ tdd (6.6, 11.9, 12.6)}$	30.63 t
9	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 2.248 \text{ dddd (1.8, 6.6, 8.1, 13.0)} \\ \beta 1.309 \text{ dddd (1.8, 7.8, 11.8, 13.0)} \end{array} \right.$	33.65 t	$\beta 1.817 \text{ dddd (1.8, 6.6, 8.4, 12.6)}$	33.62 t
10	2.278 dddd (1.8, 2.4, 7.8, 8.1)	51.82 d	$\alpha 2.131 \text{ dt (1.8, 8.4, 12.7)}$	51.23 d
11	—	157.08 s	$\beta 1.142 \text{ dt (7.2, 11.9, 12.7)}$	156.54 s
12	5.555 dd (1.8, 2.4)	114.72 d	2.448 dddd (1.8, 3.2, 7.2, 8.4)	114.32 d
13	—	69.21 s	—	68.78 s
14	—	57.59 s	—	57.34 s
15	$\left\{ \begin{array}{l} \text{links 1.041 ddt (2.4, 2.8, 12.7)} \\ \text{rechts 1.975 ddd (5.7, 9.0, 12.7)} \end{array} \right.$	25.41 t	$\text{links 1.026 ddt (1.3, 2.5, 12.7)}$	25.30 t
16	$\left\{ \begin{array}{l} \text{links 1.529 ddt (3.8, 5.7, 12.7)} \\ \text{rechts 2.493 ddd (2.8, 9.0, 12.7)} \end{array} \right.$	22.59 t	$\text{rechts 1.943 ddd (5.9, 9.0, 12.7)}$	22.45 t
17	2.635 d (3.8)	51.67 d	1.441 ddt (3.8, 5.9, 12.7)	50.74 d
18	—	56.78 s	2.417 d (3.8)	—
19	$\alpha 1.463 \text{ m}$	39.87 t	$\alpha 1.373 \text{ m}$	55.38 s
	$\beta 1.545 \text{ ddd (6.3, 7.8, 12.6)}$		$\beta 1.635 \text{ ddd (6.3, 7.8, 12.6)}$	38.47 t
20	$\alpha 1.634 \text{ dddd (3.1, 6.3, 7.8, 12.6)}$	24.12 t	$\alpha 1.082 \text{ dddd (3.1, 6.3, 7.8, 12.6)}$	23.61 t
	$\beta 1.345 \text{ dddd (6.6, 10.6, 11.4, 12.6)}$		$\beta 1.405 \text{ m}$	
21	1.808 ddd (6.6, 7.8, 11.4)	60.55 d	1.680 ddd (7.8, 8.3, 10.7)	57.43 d
22	—	71.90 s	—	72.30 s
23	1.238 s	29.24 q	1.118 s	30.35 q
24	1.160 s	28.18 q	1.004 s	26.33 q
25	4.162 d (6.6)	76.54 d	4.189 d (8.3)	77.56 d
26	5.160 d (2.4)	79.40 d	5.552 d (2.4)	79.62 d
27	9.690 s	200.76 d	9.690 s	198.07 d
28	3.537 d (1.8)	71.06 d	3.784 dd (1.8, 8.9)	70.40 d
29	5.433 t (3.3)	78.06 d	5.433 t (3.5)	76.69 d
30	1.762 br.t (0.9)	24.02 q	1.876 br.t (0.9)	24.45 q
C26-OC(Me)=O	—	172.10 s	—	169.75 s
C26-OC(Me)=O	1.972 s	20.94 q	1.689 s	21.12 q
C29-OC(Me)=O	—	173.00 s	—	171.63 s
C29-OC(Me)=O	2.084 s	21.53 q	1.781 s	21.34 q
HO-22			1.72 br.s	
HO-25			2.03 br.s	
HO-28			4.608 d(8.9)	

Abbildung 1. Durch Kraftfeldrechnungen ermittelte energieärmste Konformation von Vannusal A **1**.

Da keine mikrobiischen Symbionten von *E. vannus*, die Vannusal A **1** oder Vannusal B **2** produzieren könnten, bekannt sind und da diese Verbindungen auch nicht von der Grünalge *Dunaliella salina* produziert werden, dem Nährstoff von *E. vannus*, müssen **1** und **2** Produkte der Ciliaten sein.

Bindungsspaltungen zwischen C3 und C29, C7 und C11 sowie C21 und C25 von **1** und **2** ergeben die C1–C9- und C20–C25-Abschnitte des Rückgrats von Squalen **8**, das allerdings durch weitere Bindungsspaltungen nicht vollständig erhalten werden kann. Man könnte sich allerdings, von



einer hypothetischen Squalen-artigen Vorstufe^[3] ausgehend, einen Syntheseweg zu **1** und **2** vorstellen, der bisher bei spiellose Bindungsbildungen zwischen C15 und C28 sowie C12 und C14 beinhaltet würde und eine anschließende C13-

Abspaltung. Unter dem Gesichtspunkt, daß Abzyme sich nicht unbedingt an chemische Regeln halten,^[4] scheint eine außergewöhnliche Abtrennung des benachteiligten primären Allylprotons im Verlauf der Squalen-Biosynthese^[5] viel einleuchtender, um die zentralen Ringschlüsse von **1** oder **2** über die Bindung C28-C14 zu erklären. Diese Möglichkeit sollte in weiteren biosynthetischen Experimenten geklärt werden. Die von uns beschriebene molekulare Diversität legt auf jeden Fall nahe, daß Ciliaten wie die Stämme von *E. vannus* einen Grenzbereich besetzen,^[6, 7] den man in bezug auf die Organisation der biologischen Vielfalt besonders beachten sollte.^[6]

Experimentelles

Die Stämme Sil21 und BUN3 von *Euploites vannus* (Müller, 1786) wurden im August 1996 an den Küsten der Inseln Siladen und Bunaken gesammelt, nordwestlich von Menado, Indonesien. Ihre Zugehörigkeit zu *E. vannus* (die zur Gruppe mariner einzelliger Dargyrom-Cirrotyp-10-Arten, *Euploites vannus-crassus-minuta*, gehört) wurde klassisch-taxonomisch (d.h. morphologisch) bestimmt.^[8] Zur Kulturgewinnung wurden die Stämme Sil21 und BUN3 in getrennten flachen 30-Liter-Tanks vermehrt und mit *Dunaliella salina* ernährt. Durch zwei Teilungen pro Tag sowie Zugabe von überschüssiger Nahrung wurden die Kulturen bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$ und einem Tag- und Nacht-Rhythmus von 12 h aufrechterhalten. 14 mL der zentrifugierten, dichtgepackten Zellen des Sil21-Stammes (ca. 2×10^8 Individuen) wurden in Ethanol gelöst. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand durch HPLC an einer Merck-Lichrosphere-RP18-Säule (25×1 cm) gereinigt ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 7:3, 5 mL min⁻¹). **1**: $t_{\text{R}} = 8.7$ min, 9.3 mg; Schmp. (H_2O) 95°C ; $[\alpha]_D^{20} = -17$, $[\alpha]_{365}^{20} = -287$ ($c = 0.3$, MeOH); CD (MeOH): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$^\circ\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 (+6.2), 304 (-5.4); UV (MeOH): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 sh (6600), 304 (1300). **2**: $t_{\text{R}} = 6.2$ min, 1.4 mg; amorphes Pulver; $[\alpha]_D^{20} \approx 0$, $[\alpha]_{365}^{20} = -85$ ($c = 0.05$, MeOH); CD (MeOH): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$^\circ\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 228 (+5.4), 308 (-3.1); UV/Vis (MeOH): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 (5100), 301 (1100). Die NMR-Spektren wurden auf Bruker-AMX-600- und Varian-XL-300-Spektrometern aufgenommen (ausgerüstet für inverse Detektion), Lösungsmittelsignale als Standard für chemische Verschiebungen ($\delta_{\text{H}} = 3.310$ und $\delta_{\text{C}} = 49.00$ für CD_3OD ; $\delta_{\text{H}} = 7.150$ und $\delta_{\text{C}} = 128.50$ für C_6D_6), Kopplungskonstanten in Hz, Probentemperatur 20°C . Mit dem Programm GMMX wurde eine Konformationsraumuntersuchung durchgeführt (dieses Programm basiert auf dem MMX-Kraftfeld; Serena Software, Bloomington, IN). Die gefundenen Minima wurden mit dem MM3(96)-Programm (von N.L. Allinger et al., vertrieben durch QCPE, Indiana University, 17/1, 1997) mit der Newton-Raphson-Methode verfeinert.

Eingegangen am 22. September,
veränderte Fassung am 10. Dezember 1998 [Z12441]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1134–1136

Stichwörter: Ciliaten · Molecular Modeling · Naturstoffe · NMR-Spektroskopie · Terpenoide

[1] F. Pietra, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 453–464.

[2] E. J. Corey, A. Guzman-Perez, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 402–415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 388–401.

[3] Ohne Berücksichtigung einiger Kopf-Schwanz-Hexaprenoide (M. B. Yunker, P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 307–309) kann nach entsprechenden Bindungsbrüchen bei allen Triterpenen das Kohlenstoffgerüst von Squalen **8** „freigelegt“ werden, wofür, ähnlich wie bei Raspacionin A, hauptsächlich die Wanderung einer Methylgruppe verantwortlich ist (G. Cimino, A. Crispino, R. de A. Epifanio, A. Madaio, C. A. Mattia, L. Mazzarella, R. Puliti, E. Trivellone, M. Uriz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9013–9022).

[4] K. D. Janda, C. G. Shevlin, R. A. Lerner, *Science* **1993**, *259*, 490–493; L. C. Hsieh, S. Yonkovich, L. Kochersperger, P. G. Schultz, *Science* **1993**, *260*, 337–339.

- [5] R. B. Herbert, *The Biosynthesis of Secondary Metabolites*, Chapman and Hall, London, **1989**, S. 72–76.
- [6] N. Myers, *Science* **1997**, *278*, 597–598; J. B. Hughes, G. C. Daily, P. R. Ehrlich, *Science* **1997**, *278*, 689–692; S. Nee, R. M. May, *Science* **1997**, *278*, 692–694.
- [7] G. Guella, F. Pietra, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1692–1697.
- [8] R. Nobili, P. Luporini, F. Dini in *Marine Organisms: Genetics, Ecology and Evolution, Series IV, Vol. 12* (Hrsg.: B. Battaglia, J. Beardmore), Pergamon, New York, **1977**, S. 591–616.

„Heterosupramolekulare“ Chemie: programmierte Pseudorotaxan-Selbstorganisation an einer Nanokristalloberfläche**

Donald Fitzmaurice,* S. Nagaraja Rao, Jon A. Preece, J. Fraser Stoddart, Sabine Wenger und Nelsi Zaccheroni

Die Abhängigkeit der elektronischen und optischen Eigenschaften metallischer Halbleiter-Nanokristalle von deren Größe ist eingehend untersucht worden.^[1] Die Untersuchungen wurden durch die Herstellung von Dispersionen weitgehend defektfreier Nanokristalle mit engen Größenverteilungen erleichtert, wobei die Nanokristalle durch chemisorbierte langkettige Alkane stabilisiert werden.^[2–8] Dies führte zu grundlegenden Erkenntnissen über die Faktoren, durch die makroskopische elektronische und optische Eigenschaften in Metallen und Halbleitern hervorgerufen werden.^[3, 9]

Die Untersuchungen konzentrieren sich zunehmend auf die kollektiven elektronischen und optischen Eigenschaften von metallischen und Halbleiter-Nanokristallen.^[3, 10, 11] Derzeit werden diese Studien durch die Herstellung von selbstorganisierten Nanokristall-Anordnungen erleichtert.^[1, 5, 10–14] Besonders interessiert ist man daran, wie die Abhängigkeit der elektronischen und optischen Eigenschaften von der Größe der Nanokristall-Bestandteile zur Optimierung der kollektiven Eigenschaften genutzt werden können.

Organisierte nanokristalline Überstrukturen werden üblicherweise an einer Luft-Wasser-Grenzfläche mit der Langmuir-Blodgett-Technik (zweidimensional)^[12] oder an einem

[*] Dr. D. Fitzmaurice, Dr. S. N. Rao, Dr. N. Zaccheroni
Department of Chemistry, University College Dublin
Belfield, Dublin 4 (Irland)
Fax: (+353) 1-706-2441
E-mail: donald.fitzmaurice@ucd.ie

Dr. J. A. Preece, Dr. S. Wenger
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
Los Angeles, 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569
(USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Union im Rahmen des Aus- und Weiterbildungsprogramms für Wissenschaftler unterstützt (FMRX CT96-0076).