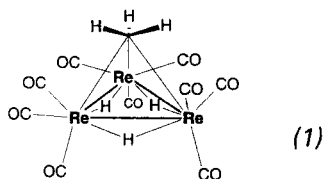


Zum Zerreißen gespannt

Mit Hilfe eines Kraftmikroskops ist es H.E. Gaub und seiner Arbeitsgruppe in München erstmals gelungen, die Kraft zu messen, die zum Zerreißen einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung aufgewendet werden muß: Sie beträgt $2,0 \pm 0,3$ Nanonewton [*Science* **1999**, 283, 1727]. Gaub und sein Team befestigten zunächst auf chemischem Wege Polysaccharidmoleküle auf einer Glasoberfläche und danach jeweils eine einzige Kohlenhydratketten an der beweglichen Spitze eines Kraftmikroskops. Beim anschließenden Dehnungsexperiment blieb die flexible Kette intakt, während sich die „Anker“ an Spitze und Oberfläche durch den Bruch von Si-C-Bindungen lösten. Experimentelle und berechnete „Reißfestigkeit“ der Si-C-Bindung stimmen gut überein. □

Dreifach verbrückendes Methyl

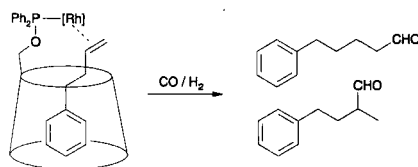
Einen lange gesuchten Schatz haben die italienischen Chemiker T. Beringhelli und P. Mercandelli gehoben [*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2307]: Das Komplexanion $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH}_3)(\text{CO})_9]^-$ enthält eine Methylgruppe, die gleich drei Metallatome verbrückt. Das auch in Lösung C_{3v} -symmetrische Molekül konnte als PPh_4 -Salz durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Wasserstoffatome in (1) stehen ekliptisch zu den C-Re-Bindungen; die vergleichsweise großen Re-Re-Bindungslängen (2,984 Å) zeigen, daß das CH_3 -Fragment in (1) mehr als ein Elektron zum Elektronenhaushalt des Anions beiträgt – andernfalls müßten die Re-Re-Abstände in Folge von Mehrfachbindungen zwischen den Metallen kürzer sein. Der kleine Re-C-H-Winkel ($68,6^\circ$) und die kurzen Re-H-Abstände (2,269 Å) deuten denn



auch auf stabilisierende agostische Wechselwirkungen (π -Bindung von CH_3 zu Re) hin. An Metalloberflächen gebundene CH_3 -Gruppen wie in (1) werden als Intermediate in der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert. □

Hydroformylierung mit Cyclodextrin

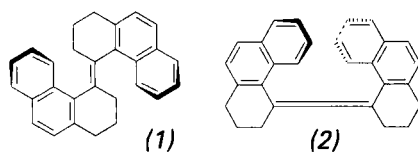
Entwickler von Übergangsmetallkatalysatoren versuchen immer häufiger, die Selektivitäten ihrer Reaktionen zu erhöhen, indem sie versuchen, die katalytisch aktiven Metallzentren in eine strukturierte Mikroumgebung zu bringen. In diesem Zusammenhang ist eine Beobachtung von M. Ichikawa et al. interessant: Sie kombinierten $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ über einen speziellen Phosphorliganden mit Cyclodextrinen und beobachteten, daß der modifizierte Katalysator (1) lineare Olefine selektiver als der unmodifizierte hydroformyliert [*Chem. Lett.* **1999**, 13]. So setzt er 4-Phenyl-1-



buten in Konkurrenzexperimenten schneller um als 1-Decen – vermutlich, weil der aromatische Ring bevorzugt in das hydrophobe Innere des Cyclodextrins eingelagert wird. Außerdem erzeugt (1), verursacht durch die bevorzugte Orientierung des eingelagerten Alkens mehr verzweigte Aldehyde als das einfache, aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und PPh_3 erzeugte Katalysatorsystem. □

Rätselhafte Racemisierung

Warum racemisiert das *cis*-Olefin (2) schneller als sein *trans*-Isomer (1)? Obwohl (2) sterisch stärker gehindert ist als (1), racemisiert (2) bereits bei Raumtemperatur, das *trans*-Isomer (1) hingegen erst ab 55°C . Wie B.L. Feringa und N. Harada mit umfangreichen Modellrechnungen jetzt gezeigt haben [*J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1667], liegt des Rätsels Lösung paradoxerweise gerade im hohen Energieinhalt von (2): Das *cis*-Isomer muß auf dem Weg zum achiralen Übergangszustand weniger Energie investieren als (1), da es sich gleichsam von einem höheren Niveau aus auf den Weg über den Aktivierungsberg machen kann. Die Zwischenstufen der Racemisierung von (2) sind sterisch ähnlich stark



gehindert wie (2) selbst, so daß die Unterschiede weniger ins Gewicht fallen als bei (1), das eine halbwegs „bequeme“ Struktur zugunsten eines sterisch stark überladenen Übergangszustands aufgeben muß. □

„Twistomere“

Die junge Supramolekulare Chemie eröffnet nicht nur interessante Perspektiven – sie wirft auch neue stereochemische Probleme auf. So kann etwa die NMR-Signalaufspaltung von Molekülen, die in einem Gebilde aus zwei verbundenen „Halbschalen“ eingeschlossen sind, auf das Ausfrieren von zwei Isomeren des Wirts zurückzuführen sein, die durch eine unterschiedliche „Verdrehung“ der beiden Halbschalen gegeneinander charakterisiert sind [*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1962]. Die kanadischen Chemiker J.C. Sherman und R.G. Chapman nennen diese Isomere „Twistomere“: Die Energiebarriere für die Umwandlung zwischen den Twistomeren kann in der Größenordnung der Rotationsbarriere eingeschlossener Moleküle liegen. Möglicherweise müssen im Lichte dieser Ergebnisse bestimmte Messungen zur Dynamik von Wirt-Gast-Komplexen neu bewertet werden. □

Chemie in ultrakleinen Tröpfchen

Je kleiner die Reaktionsgefäße, desto wichtiger die Stöße zwischen den Molekülen und den Wänden: In einem 170 nm durchmessenden Vesikel etwa kollidieren ein Enzym und sein Substrat mit einer Frequenz von 300 kHz. Auf die Wände treffen sie hingegen 600-mal so oft. Eine schwedisch-amerikanische Forschergruppe hat nun ein System entwickelt, mit dem Reaktionen in derart engen, zellähnlichen Räumen direkt verfolgt werden können [*Science* **1999**, 283, 1892]: Es besteht im wesentlichen aus einem Laser, der winzige Lösungströpfchen, umgeben von unilamellaren Phospholipidmembranen, in der Schwebe hält. Die Reaktionen starten, sobald zwei Vesikel – gefüllt mit den Reaktanden – durch einen Stromimpuls verschmolzen werden; der Verlauf der Umsetzungen läßt sich laser-spektroskopisch verfolgen. □

Prionproteine unter der Lupe

Daß Prionenkrankheiten durch eine Konformationsumwandlung von normalen zellulären Prionproteinen ausgelöst werden, diskutiert man bereits seit einiger Zeit. G.S. Jackson et al. [*Science* **1999**, 283, 1935] haben diese Umlagerung an humanen rekombinanten Prionproteinen in Lösung mit CD- und NMR-spektroskopischen Methoden untersucht. Unter reduzierenden Bedingungen und bei einem pH-Wert von 4,0 wandelt sich die native α -helikale in eine lösliche Form um, die vorwiegend β -Faltblattstrukturen enthält. Eine entsprechende Konformationsumwandlung in einem geeigneten zellulären Kompartiment könnte der erste Schritt zur Entstehung einer Prionenkrankheit sein. Die Assoziation dieser umgewandelten Formen zu den unlöslichen Amyloidplaques erfolgt offenbar erst in einem weiteren Schritt. □

Autoimmunität verstehen

CD 30 ist ein Oberflächenmolekül, das von aktivierten B- oder T-Zellen exprimiert wird. In vitro spielt es eine Rolle bei der Zellaktivierung und beim Zelltod, seine Funktion in vivo war bisher unbekannt. C. Kurts et al. [*Nature* **1999**, 398, 341] konnten jetzt zeigen, daß CD 30 wichtig für die Aufrechterhaltung der Selbsttoleranz ist: Sie verabreichten transgenen Mäusen, die auf ihren Inselzellen im Pankreas das Hühnereiweiß Ovalbumin (OVA) exprimieren, OVA-spezifische cytotoxische T-Zellen. Waren diese T-Zellen CD 30-negativ, dann entwickelten die Mäuse sehr schnell einen autoimmunen Diabetes, bei der die Inselzellen komplett zerstört wurden. Bekamen die Mäuse dagegen Zellen verabreicht, die CD 30 exprimierten, wurde diese Autoimmunreaktion nur dann beobachtet, wenn eine sehr große Zellenzahl transferiert worden war: CD 30 ist offensichtlich in der Lage, das Wachstum autoreaktiver T-Zellen zu hemmen. Welche Rolle CD 30 bei Patienten mit Autoimmunerkrankungen spielt, müssen nun weitere Untersuchungen zeigen. ■