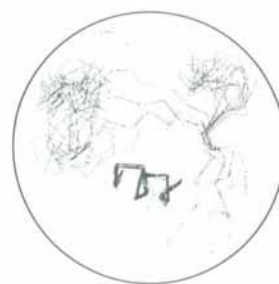


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 4

Das Titelbild zeigt die Überlagerungen von zehn durch Moleküldynamiksimulationen ermittelten Strukturen des ligandenfreien Bindeproteins von FK506 (FKBP), wobei nur die Positionen der α -Kohlenstoffatome berechnet wurden. Während große Bereiche des Proteins strukturell recht stabil sind, z. B. auch ein α -helicaler Bereich (rot), so gibt es doch auch flexible Bereiche (blau und grün), die bei der Bindung des Liganden wichtig sind. FK506 und andere Immunsuppressiva werden derzeit intensiv untersucht, nicht zuletzt, weil sie von großer medizinischer Bedeutung sind. In einem Aufsatz, der einen Bogen von der Organischen Chemie bis zur molekularen Immunologie spannt, geben M. K. Rosen und S. L. Schreiber eine Zusammenfassung dieses faszinierenden Gebietes. (S. 413 ff.)



Aufsätze

Das Fischen von Peptiden (peptide fishing) ist ein neuer Sport der bioorganischen und medizinischen Chemie. Man versteht darunter die Identifizierung biologisch wirksamer Peptide in einem Meer von Peptiden unterschiedlicher Länge und Aminosäurezusammensetzung. Für die Synthese solcher Peptid-Bibliotheken wurden in den letzten Jahren eine Reihe neuer Methoden entwickelt, die sicherlich auch rasch automatisiert werden. Im immunanalytischen Bereich beispielsweise ist die Pinmethode sehr wichtig. Dabei werden winzige Peptidmengen auf Stäbchen synthetisiert – parallel einige hundert – und zur Analyse mit Antikörper enthaltenden Seren inkubiert. So kann man die jeweiligen Epitope, d. h. die Molekülbereiche, an die die Antikörper binden, sehr genau ermitteln und kartieren.

G. Jung*, A. G. Beck-Sickinger

Angew. Chem. 1992, 104, 375... 391

Methoden der multiplen Peptidsynthese und ihre Anwendungen [Neue synthetische Methoden (87)]

Struktur, Stabilität und Reaktivität von Alkylmetallkomplexen lassen sich durch Einführung eines Heteroatomzentrums in den Alkyl Liganden entscheidend beeinflussen. Aufgrund ihres übersichtlichen Baus sind Verbindungen des Typs $[L_xM-(CH_2)_m-YR_n]$ ($m \geq 1$; $x, n \geq 0$) gut geeignet, sowohl den Einfluß des Heteroatoms als auch des Metalls in Abhängigkeit von der Länge der Alkylbrücke zu untersuchen. Das Interesse an diesen Komplexen ist nicht nur rein akademischer Natur. So spielen beispielsweise funktionalisierte Ethen- und Ethylpalladiumkomplexe bei der Synthese von Acetaldehyd nach dem Wacker-Verfahren eine wichtige Rolle.

D. Steinborn*

Angew. Chem. 1992, 104, 392... 412

Zum Heteroatomeinfluß in α - und β -funktionalisierten Alkylübergangsmetallkomplexen

Nur durch Chemie können wir die molekulare Basis biologischer Phänomene verstehen – das ist die zentrale Botschaft dieses Aufsatzes. Mit einer Familie von Naturstoffen – den Immunsuppressiva FK506, Rapamycin und Cyclosporin A – wurde eine neue Klasse von Rezeptorproteinen, die Immunophilinen, gefunden. Deren Studium führte zur Erkenntnis, daß sie als Komplexe mit ihren jeweiligen immunsuppressiven Liganden wirksam sind. Daraus resultierte die Verwendung der Immunophilin-Ligand-Komplexe als Sonden zur Untersuchung zellulärer Signalübertragungswege, wobei als Zielverbindung dieser Komplexe Calcineurin identifiziert wurde.

M. K. Rosen, S. L. Schreiber*

Angew. Chem. 1992, 104, 413... 430

Naturstoffe als Sonden zum Studium zellulärer Funktionen – Untersuchungen von Immunophilinen

Highlights

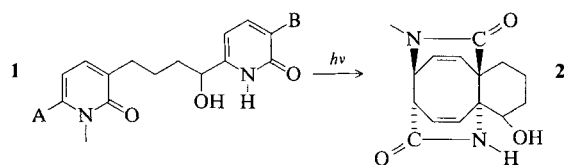
Auf dem Weg zu einer echten molekularen Elektronik scheinen die „Lochbrenner“ unter den Physikochemikern zu sein. Zwei Entwicklungen, die diese Hoffnung nähren, werden hier besprochen: 1. Erstmals gelang es, in Raumtemperaturexperimenten Löcher mit ausreichender thermischer Stabilität zu brennen, indem man die Sm-4f-Elektronenübergänge in substitutionell ungeordneten, Sm^{2+} -dotierten Mikrokristallen aus $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ oder $\text{Mg}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ nutzte. 2. Die für eine echte molekulare Elektronik erforderliche Manipulation einzelner Moleküle ließ sich an einem Perylen-dotierten Polyethylenfilm verwirklichen. Bei $T = 1.5 \text{ K}$ konnte mehrmals nacheinander selektiv mit einem einzigen Perylenmolekül das spektrale Lochbrennen durchgeführt werden.

C. Bräuchle*

Angew. Chem. **1992**, 104, **431**... 435

Spektrales Lochbrennen bei Raumtemperatur und mit einem Einzelmolekül – zwei neue Perspektiven

Als effiziente Synthesemethode zum Aufbau hochfunktionalisierter polycyclischer Naturstoffe mit einem zentralen achthgliedrigen Ringsystem wie Fusicoccin A und Taxol könnte sich die bisher eher vernachlässigte photochemische [4+4]-Cycloaddition erweisen. Sieburth et al. gelang so in einem Schritt der Aufbau des Polycyclus **2**, einem prototypischen Taxol-Vorläufer, durch Bestrahlung des Bis-2-pyridons **1**.



G. Kaupp*

Angew. Chem. **1992**, 104, **435**... 437

[4+4]-Cycloadditionen in der Totalsynthese natürlicher Achtringverbindungen

Ein Nickelkomplex mit 22 Valenzelektronen folgt auf den ersten Blick weder der lang bekannten 18-Elektronen-Regel, noch können die für Clusterverbindungen bewährten Elektronenabzählregeln von Wade und Mingos angewendet werden; er sollte daher sehr instabil sein. Das von D. Fenske et al. (*Angew. Chem.* **1992**, 104, 312) hergestellte $[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ ist jedoch bei Raumtemperatur stabil, diamagnetisch und zerfällt in Lösung nur langsam. Wie diese Eigenschaften doch mit der 18-Elektronen-Regel „in Einklang“ gebracht werden können, wird in diesem Highlight geschildert.

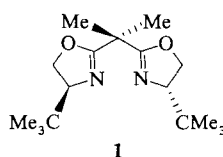
K. Dehnicke*

Angew. Chem. **1992**, 104, **437**... 438

$[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ – eine Strapaze für die 18-Elektronen-Regel?

Zuschriften

Ein in fester Form luftbeständiger Cu^{I} -Katalysator, der die hochenantioselektive Cyclopropanierung ($> 98\% \text{ ee}$) von Styrol mit Diazoessigsäureethylester in sehr geringer Konzentration (0.05 Mol-%) ohne Aktivierung katalysiert, wird durch Umsetzung von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat (CuOTf) mit dem Bis(dihydrooxazolyl)propan **1** erhalten. Der CuOTf -**1**-Komplex ist im Kristall ein helicales Koordinationspolymer, dessen Struktur allerdings in Lösung nicht erhalten bleibt.



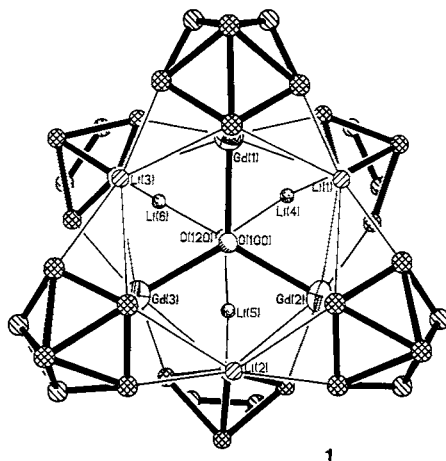
D. A. Evans*, K. A. Woerpel, M. J. Scott

Angew. Chem. **1992**, 104, **439**... 441

„Bis(oxazoline)“ als Liganden für sich selbst organisierende, chirale Koordinationspolymere; Struktur eines Kupfer(I)-Katalysators für die enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). – Printed in the Federal Republic of Germany.
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Sechs C_2B_4 -Carborankäfige umgeben den zentralen Bereich des Clusters 1, der annähernd C_3 -symmetrisch ist. Sechs Li-Atome bilden ein trigonales Prisma (schraffierte Atome bilden die obere Dreiecksfläche, punktierte die untere Li_3 -Ebene), das von den drei Gd-Atomen (Ellipsoide) überdacht wird. Die Li-Dreiecke stehen ecliptisch zueinander, jedoch zu der zwischen ihnen liegenden Gd_3 -Ebene gestaffelt. Im Zentrum des Clusters befindet sich ein μ_3 -verbrückendes O-Atom.

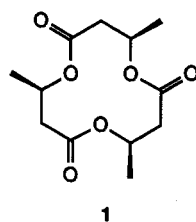


A. R. Oki, H. Zhang, N. S. Hosmane*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **441**... 443

Synthese und Struktur des ersten dreikernigen Halbsandwich-Carboran-gadolinium(III)-Clusters

Für die Komplexierung eines Metall-Ions bieten sich die drei Carbonylgruppen des Triolids 1, die nahezu parallel in dieselbe Richtung weisen, an. Wird ein Natrium-Ion an die Carbonylsauerstoffatome koordiniert, so biegt sich der Ring etwas nach innen, so daß die CO-Gruppen aufeinander zuweisen. 1 läßt sich überraschend einfach aus Poly-(*R*)-3-hydroxybuttersäureestern herstellen.

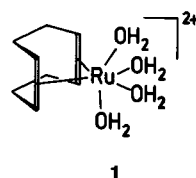


D. Seebach*, H.-M. Müller, H. M. Bürger, D. A. Plattner

Angew. Chem. **1992**, *104*, **443**... 444

Das Triolid von (*R*)-3-Hydroxybuttersäure – direkte Herstellung aus Polyhydroxybutyrat und Bildung eines Kronen-Estercarbonyl-Komplexes mit Na-Ionen

Der *trans*-Effekt in metallorganischen Aqua-komplexen konnte am Dikation 1 der Titelverbindung erstmals strukturell belegt werden. In diesem sind die Metall-Sauerstoff-Bindungen *trans* zu den Doppelbindungen des Cyclooctadienliganden signifikant verlängert, und damit besonders labil, wie Austauschreaktionen zeigen.

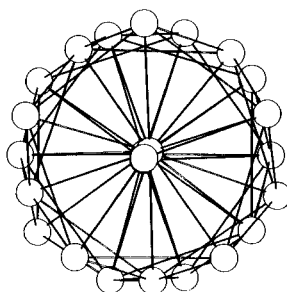


U. Kölle*, G. Flunkert, R. Görissen, M. U. Schmidt, U. Englert

Angew. Chem. **1992**, *104*, **445**... 447

Herstellung, Ligandenaustauschreaktionen und Struktur eines Dien(aqua)-Rutheniumkomplexes: $[(cod)Ru(H_2O)_4](OTs)_2$

Einen molekularen Rotor aus Clustern zu konstruieren, das ist ein faszinierendes Ziel, dem man mit der Synthese der Titelverbindung 1 (Tol = Toly) ein kleines Stück näher gekommen ist. Das Kation von 1 hat ein M_{25} -Metallgerüst, das aus zwei eckenverknüpften und Au-zentrierten Ikosaedern besteht, die in der Aufsicht das Bild rechts ergeben – eine Momentaufnahme eines Rotors?



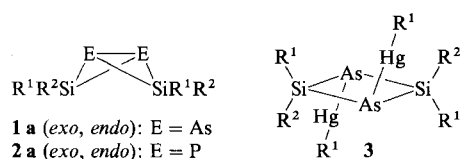
B. K. Teo*, H. Zhang

Angew. Chem. **1992**, *104*, **447**... 449

Molekulare Maschinen: Molekülstruktur von $[(p-Tol_3P)_{10}Au_{13}Ag_{12}Cl_8](PF_6)$ – ein Cluster mit einem biikosaedrischen, rotorähnlichen Metallgerüst und einer ungewöhnlichen Anordnung von Brückenliganden

$[(p-Tol_3P)_{10}Au_{13}Ag_{12}Cl_8](PF_6)$ 1

Unerwartet kinetisch stabil ist das *exo,endo*-1,3-Diarsa-2,4-disilabicyclo[1.1.0]-butan 1a im Vergleich zum niedrigeren Homologen 2a. Das durch Photolyse des 1,3-Dimercurio-Derivats 3 gut zugängliche 1a wandelt sich nur langsam in 1b (*exo,exo*) um. Auffälligstes Merkmal von 1b ist seine ungewöhnlich lange As-As-Bindung (2.602(3) Å). Quantenchemische Rechnungen ergaben, daß sich die Verbindungen 1 und 2 aufgrund ihrer sperrigen Substituenten mit den Stammmverbindungen hinsichtlich einer Si-Inversion nicht vergleichen lassen. $R^1 = tBu$, $R^2 = 2,4,6-C_6H_2Me_3$.

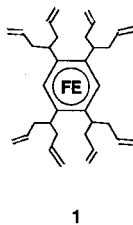


M. Drieß*, R. Janoschek, H. Pritzkow

Angew. Chem. **1992**, *104*, **449**... 451

$(H_2Si)_2E_2$ und $(Mes(tBu)Si)_2E_2$ (E = As, P): inkommensurable Systeme unterschiedlicher Stabilität mit ungewöhnlich langen E-E-Bindungen

Acht, zehn und zwölf funktionelle Gruppen ließen sich durch Doppelverzweigungen an den Methylgruppen von Polymethylkohlenwasserstoff- π -Liganden einführen. So entstand in einer Eintopfreaktion aus $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-}1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)]$ und Allylbromid in 75 % Ausbeute der Eisenkomplex **1**, aus dem sowohl das analoge Octol zugänglich als auch photolytisch der Octaallylligand freigesetzt werden konnte. $\text{FE} = \text{CpFe}^+$.

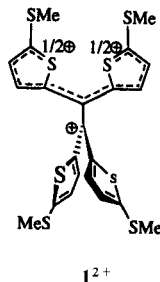


F. Moulines, B. Gloaguen, D. Astruc *

Angew. Chem. **1992**, 104, **452**... 454

Eintopf-Multifunktionalisierung von Polymethylkohlenwasserstoff- π -Liganden – maximale Raumerfüllung durch Doppelverzweigung und Bildung von Arborolen

90° gegeneinander gedreht sind die Molekülhälften im Dikation 1^{2+} . Damit ist 1^{2+} das erste Ethylen-Dikation mit der maximal möglichen Verdrillung; die Stabilisierung der positiven Ladungen erfolgt getrennt in den beiden Molekülhälften über Polymethin-Einheiten. 1^{2+} , das als ClO_4^- -Salz erst bei ca. 170 °C unter Zersetzung schmilzt, entsteht bei der elektrochemischen Oxidation von **1**, dessen Struktur sich drastisch von der von 1^{2+} unterscheidet.

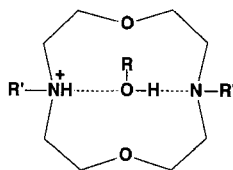


T. Suzuki, H. Shiohara, M. Monobe, T. Sakimura, S. Tanaka, Y. Yamashita, T. Miyashi *

Angew. Chem. **1992**, 104, **454**... 456

Tetrathienylethylene, eine neue Klasse von Elektronendonoren – Stabilisierung um 90° verdrillter Dikationen durch Bildung von Polymethin-Einheiten

Die Monoprotonierung von Diaza[12]krone-4-Derivaten macht diese zu Wirtmolekülen für kurzkettige Alkohole, wobei die Assoziationskonstante K_a bis zu 47 M^{-1} beträgt. Beim neutralen Diazakronenether dagegen ist K_a nur 1.1 M^{-1} . Röntgenographische Untersuchungen belegen für $\text{R} = \text{Me}$ die Bindung des Alkohols über zwei Wasserstoffbrücken (siehe Formel). $\text{R} = \text{Me, Et, nPr, nBu}$; $\text{R}' = \text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2\text{CH}_2$.

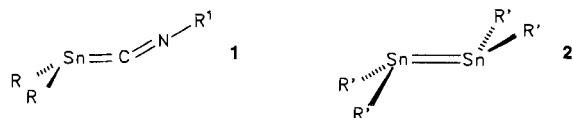


L. Méndez, R. Singleton, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart *, D. J. Williams, M. K. Williams

Angew. Chem. **1992**, 104, **456**... 459

Synthetische kationische Rezeptormoleküle für Alkohole

Als doppelte π -Donor-Acceptor-Bindung läßt sich die Sn-C-Doppelbindung im Stannaketenimin **1** wohl am besten beschreiben. Dies folgt aus der röntgenographisch ermittelten gewinkelten Struktur, die eine Analogie von **1** zum Distannen **2** aufzeigt. **1** dissoziiert relativ leicht ($\Delta H^0 \approx 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^0 \approx 90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), so daß es sich in Reaktionen wie R_2Sn : und $:\text{CNR}^1$ verhält. $\text{R} = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{R}^1 = 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{R}' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$.

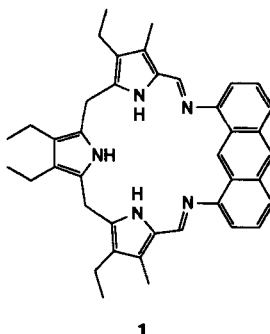


H. Grützmacher *, S. Freitag, R. Herbst-Irmer *, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. **1992**, 104, **459**... 461

Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität eines Stannaketenimins

Im Festkörper ein Chlorid-Rezeptor und in Lösung ein effizienter Fluorid-Überträger – so lassen sich die Anionen-bindenden Eigenschaften der diprotonierten Form des neuartigen expandierten Porphyrins **1** umschreiben, das durch Kondensation von 1,8-Diaminoanthracen und dem entsprechenden zweifach Formyl-substituierten Tripyrrol hergestellt werden kann. Derartige Makrocyclen sind nicht zuletzt als Modelle für biologische Anionen-Transportsysteme von Interesse.



J. L. Sessler *, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch

Angew. Chem. **1992**, 104, **461**... 464

Ein nichtaromatisches, von Anthracen abgeleitetes expandiertes Porphyrin – ein Makrocyclen, der Anionen bindet

Verbrückende Hydridoliganden könnten die Ursache des magnetischen Verhaltens des von Schneider et al. (*Angew. Chem.* **1991**, 103, 1145) als $\text{Cp}^*\text{Co}=\text{CoCp}^*$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) formulierten $\text{Cp}^*\text{Co-Dimers}$ sein. Dies legen die berechneten Elektronenstrukturen der Modellverbindung $\text{CpCo}=\text{CoCp}$ sowie davon abgeleiteter Hydrido-Komplexe nahe. Auch die mangelnde Reaktivität der „nackten“ Co-Co-Doppelbindung gegenüber CO und Ethylen läßt sich durch den stabilisierenden Einfluß verbrückender Hydridoliganden zwanglos erklären. Die Ergebnisse dieser theoretischen Studie regen sicherlich zu weiteren Untersuchungen an.

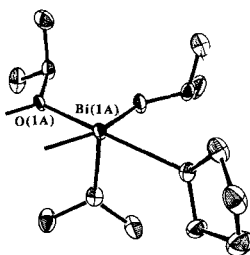
H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai,
D. M. Heinekey, C. P. Casey,
B. E. Bursten *

Angew. Chem. **1992**, 104, **464**... 466

Elektronenstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2]$:
Kommentar zur Existenz eines Komplexes
mit einer unverbrückten Co-Co-Doppel-
bindung

Als Vorstufe bei der Herstellung von Hochtemperatursupraleitern könnte das Dimer **1**, das über zwei asymmetrische Alkoxidobrücken verbunden ist, fungieren (im Bild rechts ist eine monomere Einheit gezeigt). Die Bi-Atome sind in **1** verzerrt pseudo-oktaedrisch von den verbrückenden und zwei terminalen Alkoxidoliganden sowie einem THF-Molekül umgeben. Jedes Bi-Atom hat noch ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar.

$[\{\text{Bi}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2](\text{thf})\}_2]$ **1**



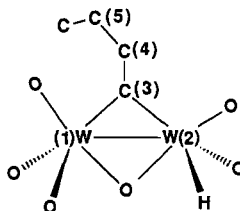
C. M. Jones, M. D. Burkart,
K. H. Whitmire *

Angew. Chem. **1992**, 104, **466**... 467

Dimere Alkoxidobismutkomplexe mit planaren $[\text{Bi}_2(\mu\text{-OR})_2]$ -Einheiten – Synthese und Struktur von $[\{\text{Bi}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2](\text{thf})\}_2]$ und $[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_8)]_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$

Die Signale von sechs nicht äquivalenten Siloxidoliganden im NMR-Spektrum bestätigen unter anderem das Vorhandensein eines Hydrido- und eines verbrückenden 2-Butenylidenliganden im Komplex **1**. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Hydridoligand terminal an W2 gebunden ist, wenn es auch Hinweise auf einen Austauschprozeß zwischen Siloxido- und Hydridoliganden gibt. **1**, dessen zentrales Gerüst rechts schematisch wiedergegeben ist, wurde auch röntgenographisch charakterisiert.

$[\text{W}_2(\text{H})(\mu\text{-CCH}=\text{CHCH}_3)\{\text{OSi}(\text{tBu})\text{Me}_2\}_6]$ **1**

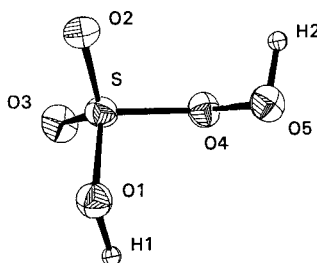


S. T. Chacon, M. H. Chisholm *,
C. M. Cook, M. J. Hampden-Smith,
W. E. Streib

Angew. Chem. **1992**, 104, **467**... 469

Neue Wege zu alkylidinverbrückten Diwolframverbindungen mit Alkoxido- und Siloxidoliganden durch Aktivierung von Ethylen

Die kontrollierte Reaktion von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid mit Oleum liefert $\text{H}_2\text{SO}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemische, aus denen Einkristalle von H_2SO_5 **1** erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab – entgegen auf Schwingungsspektren basierenden Postulaten –, daß **1** als Peroxosäure ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt (Bild rechts), intermolekular jedoch über starke O-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schichtstruktur verknüpft ist.

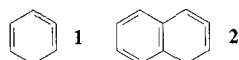


W. Frank *, B. Bertsch-Frank *

Angew. Chem. **1992**, 104, **469**... 471

Carosche Säure: Molekülstruktur und Assoziation im Festkörper bei -130°C

Durch Addition von Bromfluorcarben an Cyclopentadien und Inden lassen sich stabile geminale *endo*-Fluor-*exo*-Bromcyclopropanderivate gewinnen, aus denen sich mit Methylolithium das Isobenzol **1** bzw. das Isonaphthalin **2** erzeugen lassen. Diese Cycloallene können durch Cycloadditionsreaktionen, z. B. mit Styrol, abgefangen werden. Diese Reaktionssequenz läßt sich zu einem präparativ nützlichen Eintopfverfahren abändern, wenn man bei tiefen Temperaturen aus Tetrabrommethan und Methylolithium Dibromcarben erzeugt und auf die gleiche Weise in situ umsetzt. – **Die Herstellung eines neuen Benzol-Isomers** ist nichts Alltägliches, und deshalb wird der experimentellen Studie ein aus quantenchemischen Rechnungen resultierender „Steckbrief“ des Isobenzols **1** zur Seite gestellt. Dieser schließt Angaben zur Bildungswärme, Gleichgewichtsgeometrie, Racemisierung, zum diradikalischen Charakter, zu IR-spektroskopischen Daten und zur Chemoselektivität bei der $[2+2]$ -Cycloaddition mit Styrol ein.



M. Christl *, M. Braun, G. Müller

Angew. Chem. **1992**, 104, **471**... 473

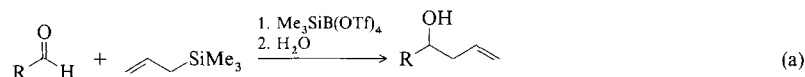
1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und Bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,8-pentaen, ein Isonaphthalin: Erzeugung und Abfangreaktionen

R. Janoschek *

Angew. Chem. **1992**, 104, **473**... 475

1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und seine $[2+2]$ -Cycloaddition mit Styrol – eine theoretische Studie

Eine außergewöhnlich gute Quelle für elektrophile Silylgruppen ist $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$, $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$, das durch Addition von Me_3SiOTf an $\text{B}(\text{OTf})_3$ hergestellt werden kann. So katalysiert diese Verbindung beispielsweise, wie in Gleichung (a) zusammengefaßt, die Allylierung von Aldehyden sehr effizient und übertrifft in seiner Aktivität Me_3SiOTf um drei bis vier Größenordnungen. Weitere Verwendungszwecke für dieses neue Reagens zeichnen sich ab.



Vorsicht, Beilstein-Probe! Bereits mit einer Beilstein-Probe kann – je nach verwendeter Substanz – der tägliche Toleranzwert für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-1,4-dioxin überschritten werden. Die Reaktionsbedingungen bei diesem Routinetest auf halogenhaltige organische Verbindungen ähneln denjenigen der Cu-katalysierten Bildung von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und -furanen aus organischer Substanz und Halogendonoren bei der Müllverbrennung und anderen thermischen Umwandlungen.

A. P. Davis*, M. Jaspars

Angew. Chem. **1992**, 104, **475**... 477

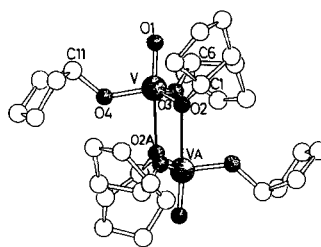
Silylierungsmittel-katalysierte Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde: $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$, ein äußerst wirksames Silylierungsreagens

B. M. Scholz-Böttcher, M. Bahadır*, H. Hopf

Angew. Chem. **1992**, 104, **477**... 479

Die Beilstein-Probe: Eine unbeabsichtigte Dioxin-Quelle in Routine- und Forschungslaboratorien?

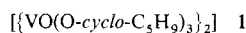
Verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierte V-Atome liegen im Dimer **1** vor, wobei jeweils ein Oxoligand einer monomeren Einheit und ein verbrückendes O-Atom eines Alkoxoliganden der zweiten die Spitze der Bipyramiden bilden. Da die enzymatische Phosphat-esterspaltung – für die ein Übergangszustand mit pentavalentem Phosphoratom diskutiert wird – von Vanadatestern gehemmt werden kann, haben Komplexe wie **1** sicherlich Modellcharakter für diesen Übergangszustand.



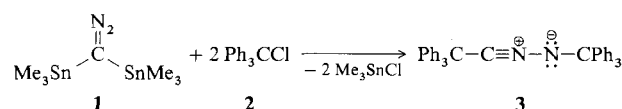
F. Hillerns, F. Olbrich, U. Behrens, D. Rehder*

Angew. Chem. **1992**, 104, **479**... 480

Tris(cyclopentanolato)oxovanadium(v): Ein Modell für den Übergangszustand der enzymatischen Phosphoesterspaltung



Luftstabile Kristalle des Bis(triphenylmethyl)-substituierten Nitrilimins **3** entstehen bei der Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)diazomethan **1** mit Triphenylmethylchlorid **2** in 90 % Ausbeute. Die Stabilität von **3** kann nur auf sterischen Effekten beruhen, da keine elektronische Wechselwirkung der Ph_3C -Substituenten mit dem CNN-Gerüst erkennbar ist. **3** reagiert als 1,3-Dipol.

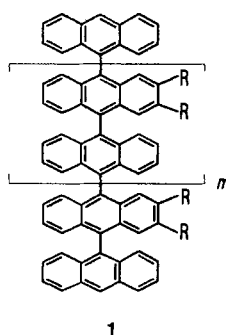


R. Réau, G. Veneziani, F. Dahan, G. Bertrand*

Angew. Chem. **1992**, 104, **481**... 482

Eine einfache Synthese von Nitrilimin; Röntgenstrukturanalyse eines nicht durch Heteroatomsubstituenten stabilisierten Nitrilimins

Nach ESR-spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Befunden erweisen sich lösliche Oligo(9,10-anthrylene) **1** als ungewöhnliche Redoxsysteme. Bedeutsam für die Entwicklung von organischen Ferromagneten ist die Bildung von Hochspinzuständen in solchen Ionen, die eine Ladung pro Anthraceneinheit tragen können. Selbst das Heptamer **1**, $\text{R} = n\text{-Hexyl}$, $m = 2$, ist mit 18 % Ausbeute isoliert worden.

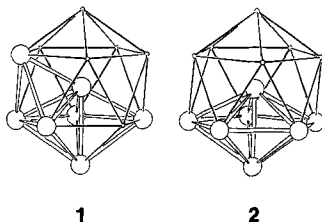
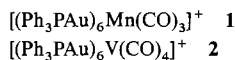


M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, K. Müllen*

Angew. Chem. **1992**, 104, **482**... 485

Oligo(9,10-anthrylene), organische Verbindungen mit stabilen Hochspinzuständen

Trotz gleicher Gesamtelektronenanzahl hat der Mangankomplex **1** eine andere Struktur als der analoge Vanadiumkomplex **2**. Der MnAu_6 -Cluster **1** entsteht bei der Photolyse einer Mischung von $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ph}_3(\text{PAuNCO})]$ und $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ in THF. Bezüglich Struktur und Bindungsverhältnissen ist **1** ein bemerkenswertes Analogon des Cyclopentadienylkomplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$. Die Clustergerüste von **1** und **2** sind rechts als Mn- bzw. V-zentrierte Ikosaederfragmente dargestellt.

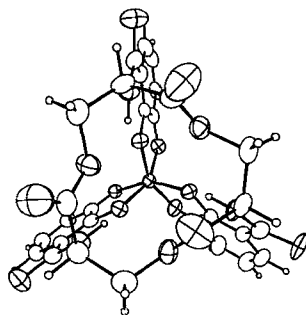


J. Mielcke, J. Strähle*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **485**... 486

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, ein Cluster mit pentagonal-bipyramidaler Struktur

Enterobactin, der wohl wichtigste Siderophor, ist der stärkste bekannte Fe^{III} -Chelatbildner; dennoch ist bis heute die genaue Struktur dieses Komplexes unbekannt. Die Struktur des Vanadium(IV)-Analogons $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$ (Bild rechts) – ein Δ -konfigurierter Trischelatkomplex – ermöglicht nun detaillierte und solide begründete Schlüsse über die stereospezifische Bildung des Eisenkomplexes und seine extreme Stabilität.



T. B. Karpishin, K. N. Raymond*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **486**... 488

Die erste strukturelle Charakterisierung eines Metall-Enterobactin-Komplexes: $[\text{V}(\text{enterobactin})]^{2-}$

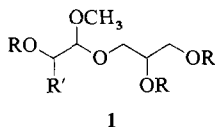
Die künstliche Photosynthese von Ammoniak, d. h. die Fixierung von N_2 und Umwandlung in NH_3 , ist ein faszinierendes Forschungsziel, zu dem auch immer wieder Erfolgsmeldungen publiziert werden. Diese Arbeit stellt nun Ergebnisse vor, die unter anderem zeigen, warum die naheliegenden Methoden, im besonderen die heterogene Katalyse der Reaktion von N_2 mit H_2O auf Oberflächen von oxidischen Verbindungen, wohl kaum zum Erfolg führen werden.

J. G. Edwards*, J. A. Davies,
D. L. Boucher, A. Mennad

Angew. Chem. **1992**, *104*, **489**... 491

Heterogene Photoreaktionen von N_2 mit H_2O – ein Kommentar

In Lipiden aus Säugetiergeweben können nach reduktiver Aufarbeitung und Silylierung gemischte Acetale **1** durch GC/MS nachgewiesen werden. Möglicherweise entstehen diese Verbindungen, maskierte α -Hydroxyaldehyde, durch Oxidation von Plasmalogenen und anschließende Addition des Extraktionsmittels Methanol, wie sich durch Untersuchungen an Plasmalogen-Modellverbindungen zeigen läßt. $\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{R}' = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

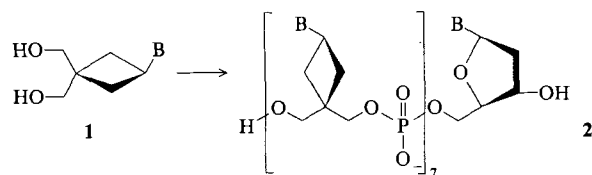


C. Meyer, A. Lutz, G. Spiteller*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **491**... 492

α -Hydroxyaldehyd-Derivate als Folgeprodukte der Oxidation von Plasmalogenen

Das Konzept der Antisense-Nucleinsäuren verspricht die Möglichkeit spezifischer Interventionen im Nucleinsäurestoffwechsel. Außer direkten Abkömmlingen von Ribose oder Desoxyribose sind bisher keine Strukturen bekannt, die in Form von oligomeren Phosphodiestern mit RNA paaren. Über erste Beispiele – Octanucleotide vom Typ **2** ($\text{B} = \text{Thymin}$, Adenin), die aus dem Carbanucleosid **1** erhalten werden – wird berichtet.



J.-M. Henlin, K. Jaekel, P. Moser,
H. Rink, E. Spieser, G. Baschang*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **492**... 493

Synthese octamerer Phosphodiester von [3,3-Bis(hydroxymethyl)cyclobutyl]adenin und -thymin sowie deren Hybridisierungseigenschaften

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Methoden der Kern- und Radiochemie

P. Hoffmann, K. H. Lieser

Funktionelle Biochemie des Menschen. Band 1 und 2

E. Hofmann

The Kaiser's Chemists. Science and Modernization in Imperial Germany

J. A. Johnson

The Biochemistry and Uses of Pesticides.

Structure, Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection

K. A. Hassall

Biochemical Messengers. Hormones, Neurotransmitters and Growth Factors

D. G. Hardie

Anorganische Strukturchemie

U. Müller

Biocoordination Chemistry.

Coordination Chemistry in Biologically Active Systems

K. Burger

Protective Groups in Organic Synthesis

T. W. Greene, P. G. M. Wuts

An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly

A. Ulman

Chirality and Optical Activity in Organometallic Compounds

V. I. Sokolov

Berichtigung

G. Herrmann

Angew. Chem. **1992**, 104, 494

B. Schmidt

Angew. Chem. **1992**, 104, 494

A. Neubauer

Angew. Chem. **1992**, 104, 495

E. Ebert, H. Kayser,

T. Staub

Angew. Chem. **1992**, 104, 495

F. Hucho

Angew. Chem. **1992**, 104, 496

J. Beck

Angew. Chem. **1992**, 104, 497

R. W. Hay

Angew. Chem. **1992**, 104, 497

H. Kunz

Angew. Chem. **1992**, 104, 498

G. Decher

Angew. Chem. **1992**, 104, 498

J. Wachter

Angew. Chem. **1992**, 104, 499

500

Autorenregister und Konkordanz A-110

Neue Geräte und Chemikalien A-112

Bezugsquellen A-127

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der April-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im Mai-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Göllitz

Redakteur/innen: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 23 15

Telefax (0 62 01) 60 23 28

E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 61 31

Telex 4 67 155 vchwh d

Telefax (0 62 01) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 1011 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 2-0

Telex 4 65 516 vchwh d

Telefax (0 62 01) 60 23 28

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis DM 870.00

Einzelheft DM 83.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder DM 770.00

Ordentliche Mitglieder DM 280.00

Studentische Mitglieder DM 125.00

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.