

# 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  $\alpha$ -Kohlenstoffatome berechnet wurden. Während große Bereiche des Proteins strukturell recht stabil sind, z. B. auch ein  $\alpha$ -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 bio-organischen 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.

**Struktur, Stabilität und Reaktivität** von Alkylmetallkomplexen lassen sich durch Einführung eines Heteroatomzentrums in den Alkylgruppen 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 Alkylengruppe 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.

**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 Immunophilin, 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.

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

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

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

D. Steinborn\*

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

Zum Heteroatomeinfluß in  $\alpha$ - und  $\beta$ -funktionalisierten Alkylübergangsmetallkomplexen

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,  $\text{Sm}^{2+}$ -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  $T = 1.5$  K konnte mehrmals nacheinander selektiv mit einem einzigen Perylenmolekül das spektrale Lochbrennen durchgeführt werden.

C. Bräuchle \*

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

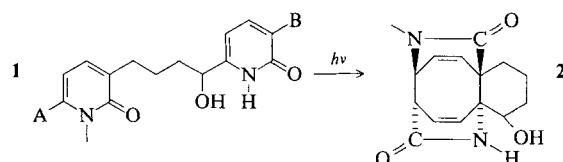
Spektrales Lochbrennen bei Raumtemperatur und mit einem Einzelmolekül – zwei neue Perspektiven

**Als effiziente Synthesemethode zum Aufbau hochfunktionalisierter polycyclischer Naturstoffe** mit einem zentralen achtgliedrigen 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.

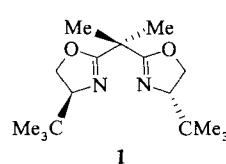
K. Dehnicke \*

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

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

## Zuschriften

**Ein in fester Form luftbeständiger  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Katalysator**, der die hohenantioselektive 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 ( $\text{CuOTf}$ ) mit dem Bis(dihydrooxazolyl)propan 1 erhalten. Der  $\text{CuOTf}$ -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

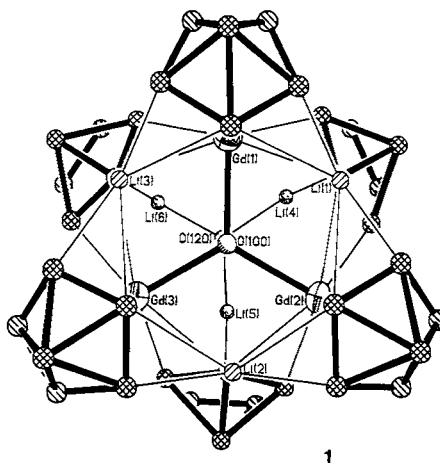
*Angew. Chem.* 1992, 104, 439...441

„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  $\mu_3$ -verbrückendes O-Atom.

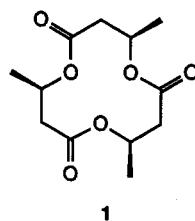


A. R. Oki, H. Zhang, N. S. Hosmane\*

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

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

Für die Komplexbildung 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.

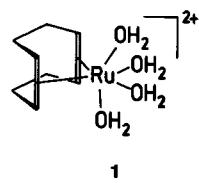


D. Seebach\*, H.-M. Müller, H. M. Bürger, D. A. Plattner

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 Aquakomplexen 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.

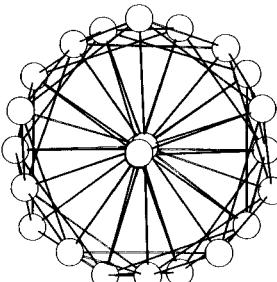


U. Kölle\*, G. Flunkert, R. Görissen, M. U. Schmidt, U. Englert

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

Herstellung, Ligandenaustauschreaktionen und Struktur eines Dien(aqua)-Rutheniumkomplexes:  $[(\text{cod})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OTs})_2$

Einen molekularen Rotor aus Clustern zu konstruieren, das ist ein faszinierendes Ziel, dem man mit der Synthese der Titelverbindung 1 (Tol = Tolyl) 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?



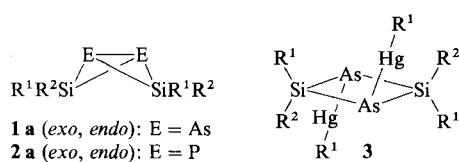
$[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_8](\text{PF}_6)$  1

B. K. Teo\*, H. Zhang

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

Molekulare Maschinen: Molekülstruktur von  $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_8](\text{PF}_6)$  – ein Cluster mit einem biikosaedrischen, rotorähnlichen Metallgerüst und einer ungewöhnlichen Anordnung von Brückengliganden

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-Dimerkurio-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 Stammverbindungen hinsichtlich einer Si-Inversion nicht vergleichen lassen.  $R^1 = t\text{Bu}$ ,  $R^2 = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ .

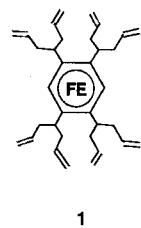


M. Drieß\*, R. Janoschek, H. Pritzkow

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

$(\text{H}_2\text{Si})_2\text{E}_2$  und  $(\text{Mes}(t\text{Bu})\text{Si})_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{As}$ ,  $\text{P}$ ): inkommensurabile Systeme unterschiedlicher Stabilität mit ungewöhnlich langen E-E-Bindungen

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

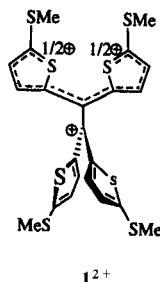


F. Moulines, B. Gloaguen, D. Astruc \*

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

Eintopf-Multifunktionalisierung von Polymethylkohlenwasserstoff- $\pi$ -Liganden – maximale Raumerfüllung durch Doppelverzweigung und Bildung von Arborolen

**90° gegeneinander gedreht** sind die Molekühlhälften im Dikation  $\mathbf{1}^{2+}$ . Damit ist  $\mathbf{1}^{2+}$  das erste Ethylen-Dikation mit der maximal möglichen Verdrillung; die Stabilisierung der positiven Ladungen erfolgt getrennt in den beiden Molekühlhälften über Polymethin-Einheiten.  $\mathbf{1}^{2+}$ , das als  $\text{ClO}_4^-$ -Salz erst bei ca. 170 °C unter Zersetzung schmilzt, entsteht bei der elektrochemischen Oxidation von **1**, dessen Struktur sich drastisch von der von  $\mathbf{1}^{2+}$  unterscheidet.

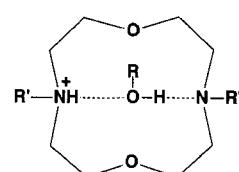


T. Suzuki, H. Shiohara, M. Monobe, T. Sakimura, S. Tanaka, Y. Yamashita, T. Miyashi \*

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  $47 \text{ M}^{-1}$  beträgt. Beim neutralen Diazakronenether dagegen ist  $K_a$  nur  $1.1 \text{ M}^{-1}$ . Röntgenographische Untersuchungen belegen für R = Me die Bindung des Alkohols über zwei Wasserstoffbrücken (siehe Formel). R = Me, Et, nPr, nBu; R' = PhCH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

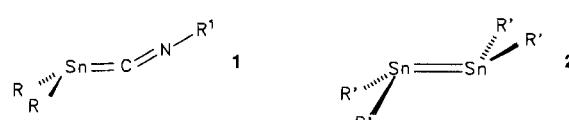


L. Méndez, R. Singleton, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart \*, D. J. Williams, M. K. Williams

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

Synthetische kationische Rezeptormoleküle für Alkohole

Als **doppelte  $\pi$ -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 Disstannen **2** aufzeigt. **1** dissoziiert relativ leicht ( $\Delta H^\circ \approx 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ \approx 90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), so daß es sich in Reaktionen wie  $\text{R}_2\text{Sn} \text{ und } :\text{CNR}^1$  verhält. R = 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R' = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH.

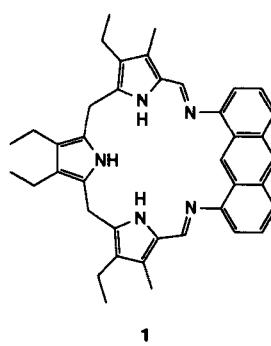


H. Grützmacher \*, S. Freitag, R. Herbst-Irmer \*, G. M. Sheldrick

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 Triptyrrrol 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 nichtaromaticisches, von Anthracen abgeleitetes expandiertes Porphyrin – ein Makrocyclus, der Anionen bindet

**Verbrückende Hydridoliganden** könnten die Ursache des magnetischen Verhaltens des von Schneider et al. (*Angew. Chem.* 1991, 103, 1145) als  $Cp^*Co=CoCp^*$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ) formulierten  $Cp^*Co$ -Dimers sein. Dies legen die berechneten Elektronenstrukturen der Modellverbindung  $CpCo=CoCp$  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.

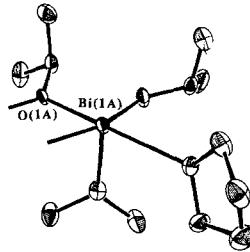
H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai,  
D. M. Heinekey, C. P. Casey,  
B. E. Bursten \*

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

Elektronenstruktur von  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Co_2]$ : Kommentar zur Existenz eines Komplexes mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung

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

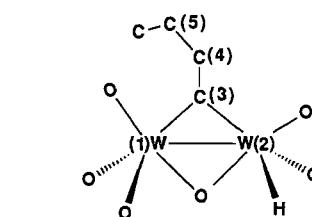
$[\{Bi[OCH(CF_3)_2]_3(thf)\}_2]$  1



**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 Siloxidoliganden und Hydridoliganden gibt. 1, dessen zentrales Gerüst rechts schematisch wiedergegeben ist, wurde auch röntgenographisch charakterisiert.

$[W_2(H)(\mu-CCH=CHCH_3)\{OSi(iBu)Me_2\}_6]$  1

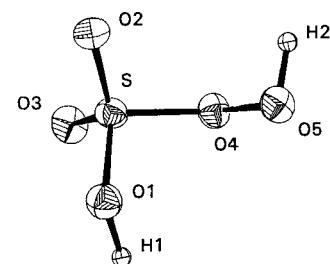
**Die kontrollierte Reaktion von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid mit Oleum** liefert  $H_2SO_5/H_2SO_4$ -Gemische, aus denen Einkristalle von  $H_2SO_5$  1 erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab – entgegen auf Schwingungsspektren basierenden Postulaten –, daß 1 als Peroxosäure ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt (Bild rechts), intermolekular jedoch über starke O-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schichtstruktur verknüpft ist.



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 Alkoxidol- und Siloxidoliganden durch Aktivierung von Ethylen

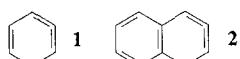


W. Frank \*, B. Bertsch-Frank \*

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

Carosche Säure: Molekülstruktur und Assoziation im Festkörper bei  $-130^{\circ}C$

**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

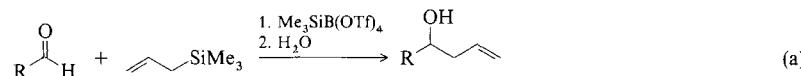
1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und Bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,8-pentaen, ein Isonaphthalin: Erzeugung und Abspargreaktionen

R. Janoschek \*

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

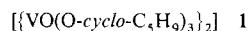
1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und seine [2+2]-Cycloaddition mit Styrol – eine theoretische Studie

**Eine außergewöhnlich gute Quelle für elektrophile Silylgruppen** ist  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ ,  $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$ , das durch Addition von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  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  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  um drei bis vier Größenordnungen. Weitere Verwendungszwecke für dieses neue Reagens zeichnen sich ab.

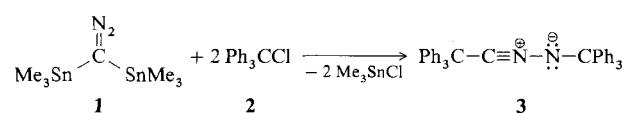


**Vorsicht, Beilstein-Probe!** Bereits mit *einer* Beilstein-Probe kann – je nach verwendeter Substanz – der tägliche Toleranzwert für 2,3,7,8-Tetrachlordibenz-1,4-dioxin überschritten werden. Die Reaktionsbedingungen bei diesem Routine-Test auf halogenhaltige organische Verbindungen ähneln denjenigen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

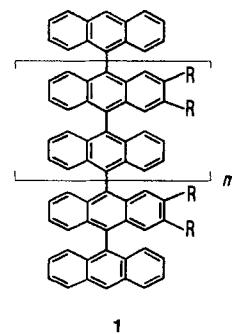
**Verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierte V-Atome** liegen im Dimer **1** vor, wobei jeweils ein Oxoligand einer monomeren Einheit und ein verbrückendes O-Atom eines Alkoxoliganden der zweiten die Spitze der Bipyramiden bilden. Da die enzymatische Phosphatesterspaltung – für die ein Übergangszustand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



**Luftstabile Kristalle des Bis(trimethylsilyl)-substituierten Nitrilimins 3 entstehen bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan **1** mit Triphenylmethylchlorid **2** in 90 % Ausbeute. Die Stabilität von **3** kann nur auf sterischen Effekten beruhen, da keine elektronische Wechselwirkung der  $\text{Ph}_3\text{C}$ -Substituenten mit dem CNN-Gerüst erkennbar ist. **3** reagiert als 1,3-Dipol.**



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**, R = *n*-Hexyl, *m* = 2, ist mit 18 % Ausbeute isoliert worden.



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. Bahadir\*,  
H. Hopf

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

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

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

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

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

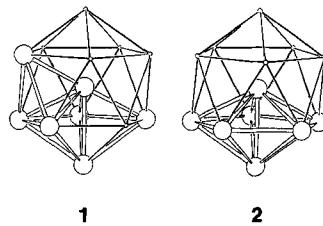
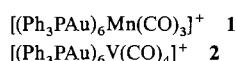
## Eine einfache Synthese von Nitriliminen; Röntgenstrukturanalyse eines nicht durch Heteroatomsubstituenten stabilisierten Nitrilimins

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  $\text{MnAu}_6$ -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. Bezuglich 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.

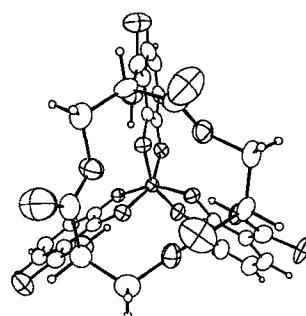


J. Mielcke, J. Strähle\*

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  $\text{Fe}^{III}$ -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  $\Delta$ -konfigurierter Trischelatkomplex – ermöglicht nun detaillierte und solide begründete Schlüsse über die stereospezifische Bildung des Eisenkomplexes und seine extreme Stabilität.



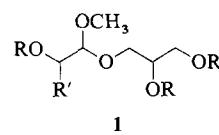
T. B. Karpishin, K. N. Raymond\*

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  $\text{N}_2$  und Umwandlung in  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf Oberflächen von oxidischen Verbindungen, wohl kaum zum Erfolg führen werden.

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



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

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

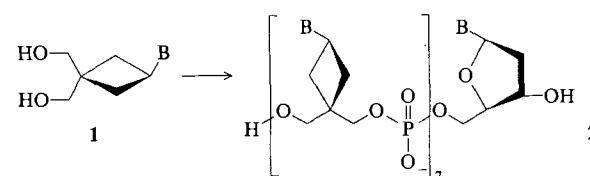
Heterogene Photoreaktionen von  $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  – ein Kommentar

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

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

$\alpha$ -Hydroxyaldehyd-Derivate als Folgeprodukte der Oxidation von Plasmalogenen

**Das Konzept der Antisense-Nucleinsäuren** verspricht die Möglichkeit spezifischer Interventionen im Nucleinsäurestoffwechsel. Außer direkten Abkömlingen 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  $[\text{3,3-Bis(hydroxymethyl)cyclobutyl}]$ adenin und -thymin sowie deren Hybridisierungseigenschaften

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

<b>Methoden der Kern- und Radiochemie</b>	G. Herrmann
P. Hoffmann, K. H. Lieser	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 494
<b>Funktionelle Biochemie des Menschen. Band 1 und 2</b>	B. Schmidt
E. Hofmann	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 494
<b>The Kaiser's Chemists. Science and Modernization in Imperial Germany</b>	A. Neubauer
J. A. Johnson	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 495
<b>The Biochemistry and Uses of Pesticides.</b>	E. Ebert, H. Kayser,
<b>Structure, Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection</b>	T. Staub
K. A. Hassall	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 495
<b>Biochemical Messengers. Hormones, Neurotransmitters and Growth Factors</b>	F. Hucho
D. G. Hardie	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 496
<b>Anorganische Strukturchemie</b>	J. Beck
U. Müller	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 497
<b>Biocoordination Chemistry.</b>	R. W. Hay
<b>Coordination Chemistry in Biologically Active Systems</b>	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 497
K. Burger	
<b>Protective Groups in Organic Synthesis</b>	H. Kunz
T. W. Greene, P. G. M. Wuts	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 498
<b>An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly</b>	G. Decher
A. Ulman	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 498
<b>Chirality and Optical Activity in Organometallic Compounds</b>	J. Wachter
V. I. Sokolov	<i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 499
<b>Berichtigung</b>	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 Gölitz

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

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

**Redaktion:**

Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602315  
Telefax (06201) 602328  
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

**Anzeigenabteilung:**

Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 606131  
Telex 467155 vchwh d  
Telefax (06201) 606156

**Verlag:**

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465516 vchwh d  
Telefax (06201) 602328

**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.