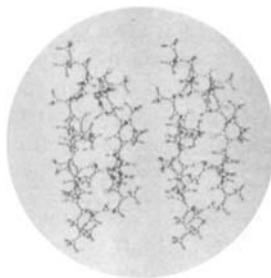


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

97 (1985) 2

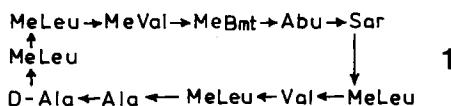
Die Titelseite zeigt ein Stereobild der Struktur von Cyclosporin. Dieses natürliche Cyclopeptid enthält eine neue Aminosäure, ein Threonin-Derivat mit einer Butenylgruppe, die den Ring quasi überbrückt. Für die hervorragende immunsuppressive Aktivität von Cyclosporin ist diese Aminosäure unerlässlich. Mehr über Struktur-Wirkungs-Beziehungen sowie über die Synthese von Cyclosporin und Analoga berichtet R. M. Wenger in einem Aufsatz auf Seite 88 ff. – Ein optimaler Eindruck vom räumlichen Bau des Moleküls wird erhalten, wenn man das Stereobild mit einem Spiegelstereoskop betrachtet; mit einem Linsenstereoskop oder mit bloßem Auge lässt sich die dreidimensionale Struktur in Abbildung 2 auf Seite 89 erkennen.



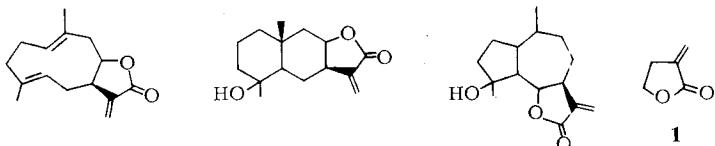
## Aufsätze

**Die Umkehrung der Wirkungsweise von Proteasen** – Aufbau statt Abbau von Peptiden – ist durch Anwendung physikalisch-chemischer Prinzipien gelungen. Zu den Vorteilen des proteasekatalysierten Peptidaufbaus zählen die Stereospezifität und der kaum erforderliche Seitenkettenenschutz; nachteilig ist mitunter die Substratspezifität der Proteasen. Die Methode wird unter anderem bei der Synthese des Süßstoffs Aspartam und bei der Umwandlung von Schweine- in Humaninsulin angewendet.

**Außergewöhnliche Struktur und außergewöhnliche Wirkungen** kennzeichnen Cyclosporin 1, ein neutrales, hydrophobes Cyclopeptid aus elf Aminosäuren. Keine zehn Jahre nach seiner Entdeckung wurde es bereits als Immun-suppressivum in der Klinik eingesetzt. Es mindert unter anderem Abstoßungsreaktionen bei Organtransplantationen.



Etwa 10% der strukturell aufgeklärten Naturstoffe gehören zu den  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolactonen, z. B. Germacranolide, Eudesmanolide und Guaianolide. Hervorzuheben sind die cytotoxischen Eigenschaften einiger Verbindungen dieser Stoffgruppe. Die Synthesen dieser Lactone mit der Teilstruktur 1 interessieren über den Einzelfall hinaus als Beispiele für den Aufbau von Verbindungen mit ungewöhnlicher Anordnung funktioneller Gruppen.



H.-D. Jakubke\*, P. Kuhl,  
A. Könnecke

*Angew. Chem.* 97 (1985) 79 ... 87

Grundprinzipien der proteasekatalysierten Knüpfung der Peptidbindung

R. M. Wenger\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) 88 ... 96

Synthese von Cyclosporin und Analoga:  
Zusammenhang zwischen Struktur und  
immunsuppressiver Aktivität

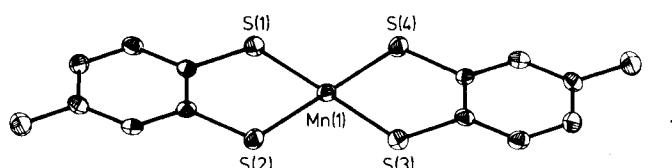
H. M. R. Hoffmann\*, J. Rabe

*Angew. Chem.* 97 (1985) 96 ... 112

Synthese und biologische Aktivität von  
 $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolactonen

## Zuschriften

**Der ungewöhnliche planare Mangan(III)-Schwefel-Komplex  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})_2]^-$**  1 bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit Toluol-3,4-dithiolat in Methanol in Gegenwart von Luftsauerstoff. Außerdem entsteht der quadratisch-pyramidalen Komplex mit zusätzlicher apicaler MeOH-Gruppe. Unter anaeroben Bedingungen erhält man den Mangan(II)-Schwefel-Komplex  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})_2]^{2-}$ , der sich von 1 durch stark verzerrte tetraedrische Koordination unterscheidet.



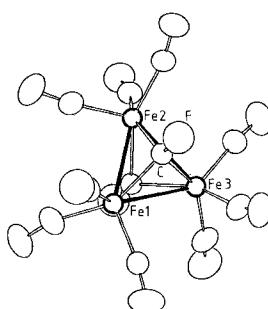
G. Henkel\*, K. Grewe, B. Krebs

Angew. Chem. 97 (1985) 113...114

$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})_2]^n^-$ : Schwefelsubstituierte planar ( $n=1$ ) und verzerrt-tetraedrisch koordinierte ( $n=2$ ) einkernige Mangan-Komplexe

**Kristallines Silber(III)-oxid**, das bei  $-20^\circ\text{C}$  längere Zeit beständig ist, wurde durch anodische Oxidation von  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgPF}_6$  (nicht  $\text{AgNO}_3$ ) in wässriger Lösung erhalten. Definiertes  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  war bisher nicht bekannt. Es interessiert als möglicher Bestandteil der Anoden in Zink/Silberoxid-Primärzellen. Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist Silber in  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  nahezu quadratisch-planar von Sauerstoff koordiniert. Die  $\text{AgO}_4$ -Baugruppen werden über gemeinsame Sauerstoffatome zu einem Raumnetz verknüpft.

**Die Synthese des ersten Bis(fluormethylidin)-Clusters**,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2]$ , gelingt leicht durch Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit  $\text{CFBr}_3$ . Die beiden CF-Liganden und die  $\text{Fe}_3$ -Einheit bilden eine trigonale Bipyramide mit den CF-Liganden in den apikal Positionen. Das Vorliegen eines  $\text{FC}\equiv\text{CF}$ -Komplexes konnte ausgeschlossen werden.

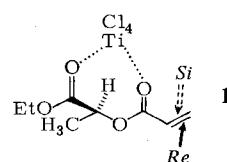


B. Standke, M. Jansen\*

Angew. Chem. 97 (1985) 114...115

$\text{Ag}_2\text{O}_3$ , ein neues binäres Silberoxid

**Eine bisher bei Titanverbindungen unbekannte Siebenring-Chelatstruktur** charakterisiert den Komplex 1, der vermutlich die in Lösung reagierende Spezies bei der  $\text{TiCl}_4$ -katalysierten Diels-Alder-Reaktion von Allyllactaten mit Dienen ist. Eine Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes zeigt, daß die Re-Seite der CC-Doppelbindung durch eines der Chloratome stark abgeschirmt wird.

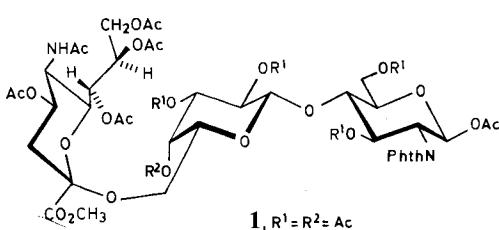


T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen\*

Angew. Chem. 97 (1985) 116...118

Zum Mechanismus der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: Erste Kristallstrukturanalyse eines Lewis-Säure-Komplexes eines chiralen Dienophils

**Der kupplungsfähige und für die Glycosidsynthese geeignete Trisaccharidblock** 1 entsteht aus *N*-Acetylneuraminsäure und Lactosamin. Bei der Glycosidverknüpfung mit 1 kann das Trimethylsilyl triflat-Verfahren angewendet werden, so daß der *N*-Acetylneuraminsäure-haltige Block an beliebige Saccharide geknüpft werden kann.

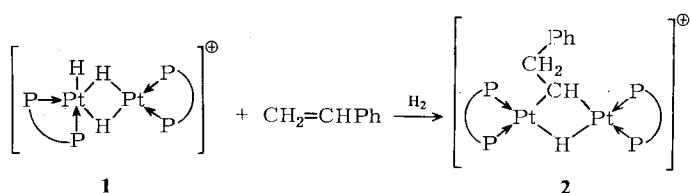


H. Paulsen\*, H. Tietz

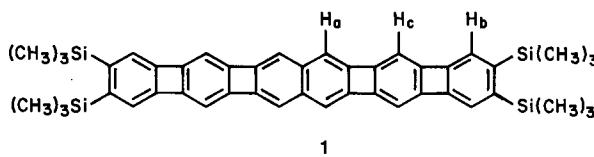
Angew. Chem. 97 (1985) 118...119

Herstellung eines *N*-Acetylneuraminsäure-haltigen Trisaccharids und dessen Verwendung in Oligosaccharidsynthesen

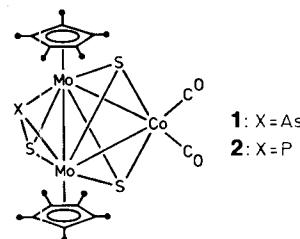
**Die erste Verbindung, in der ein Hydrid- und ein Alkylidenligand zwei Pt-Atome verbrücken, liegt im Komplexation 2 vor, das aus dem Komplex 1 mit Styrol entsteht. 2 wurde NMR-spektroskopisch und durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Der Pt-Pt-Abstand von 2.735(1) Å spricht für eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen.**



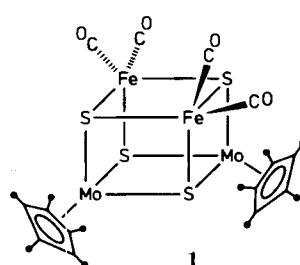
**Neue benzoide Kohlenwasserstoffe wie 1 können Cobalt-katalysiert in mehreren Stufen aus einem Naphthalinderivat erhalten werden. Zwar enthält 1 ein  $[4n+2]\pi$ -System, doch müssen zur Beschreibung der Elektronenstruktur Cyclobutadieneinheiten herangezogen werden. Verbindungen wie 1 interessieren für die Synthese „organischer Metalle“.**



**Der erste Komplex mit AsS als Ligand, der Dreikerncluster 1, wurde aus dem Zweikernkomplex  $[(C_5Me_5)_2Mo_2As_2S_3]$  und  $Co_2(CO)_8$  erhalten und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Aus den Bindungslängen wird geschlossen, daß AsS die Bindungsordnung 1 hat und als 5e-Donor wirkt. – Analog wurde der Cluster 2 hergestellt.**



**Der Aufbau neuer Drei- und Vierkerncluster im Mo–Fe–S-System gelingt durch Addition von  $Fe(CO)_5$  oder  $Fe_2(CO)_9$  an den Komplex  $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4]$ . Ein Beispiel ist 1, ein 62e-„Heterocuban“. Es enthält fünf M–M-Bindungen (nicht eingezeichnet); der Fe–Fe-Abstand (keine Bindung) beträgt 3.334 Å.**



**Im Rhodiumkomplex 1 fungiert erstmals ein stickstoffhaltiger Kronenether gegenüber einem Übergangsmetall als Ligand der erster und zugleich der zweiten Koordinationssphäre. 1 weist ein kristallographisches Symmetriezentrum auf und wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert.**

1  $[(Rh(cod)(NH_3))_2 \cdot 2]PF_6$

2 *cyclo-[{(O-CH\_2CH\_2)\_2}NH-CH\_2CH\_2]\_2*

G. Minghetti\*, A. Albinati,  
A. L. Bandini, G. Banditelli

*Angew. Chem.* 97 (1985) 119...120

Synthese und Struktur von  
 $[Pt_2(\mu-H)(\mu-CHCH_2Ph)(diphos)_2][BF_4]$

H. E. Helson, K. P. C. Vollhardt\*,  
Z.-Y. Yang

*Angew. Chem.* 97 (1985) 120...121

Synthese der ersten linearen (*o*-Phenyl)naphthaline; eine neue Klasse benzoider Arene

H. Brunner, H. Kauermann,  
U. Clement, J. Wachter\*, T. Zahn,  
M. L. Ziegler

*Angew. Chem.* 97 (1985) 122

Synthese von  
 $[(C_5Me_5)_2Mo_2XS_3Co(CO)_2]$ -Clustern  
(X = P, As) und strukturelle Charakterisierung eines  $\mu_2,\eta^2$ -AsS-Liganden

H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter\*,  
T. Zahn, M. L. Ziegler

*Angew. Chem.* 97 (1985) 122...124

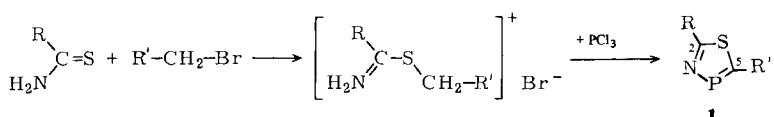
Neue MoFeS-Cluster aus  
 $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4]$  und  $Fe(CO)_5$  oder  
 $Fe_2(CO)_9$

H. M. Colquhoun, S. M. Doughty,  
A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart\*,  
D. J. Williams

*Angew. Chem.* 97 (1985) 124...125

Diamminbis(1,5-cyclooctadien)( $\mu$ -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan- $N^7,N^{16}$ )dirhodiumbis(hexafluorophosphat): Ein Makrocyclus als Ligand der ersten und zugleich der zweiten Koordinationssphäre

**Neue einfache Heteroarene sind die Titelverbindungen 1, die sich aus Thiocarbonäureamiden über eine Alkylierung am Schwefel und eine nachfolgende Kondensation mit Phosphortrichlorid herstellen lassen. 1, R = R' = Ph, kristallisiert isomorph mit dem N-Analogon.**

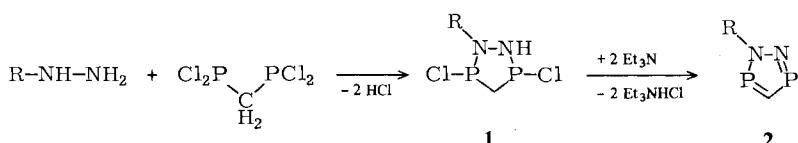


A. Schmidpeter\*, K. Karaghiosoff,  
C. Cleve, D. Schomburg

Angew. Chem. 97 (1985) 125...127

### 1,3,4-Thiazaphosphole

**Ein Fünfring mit zwei Phosphoratomen der Koordinationszahl zwei ist in den neuen Heteroarenen 2 enthalten. Bemerkenswerterweise genügt schon Triethylamin für die Reaktion 1 → 2. Die beiden Doppelbindungen können nur paarweise gebildet werden. – Acyclische Analoga von 2 sind nicht bekannt.**

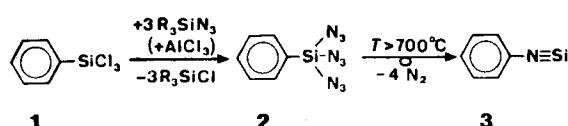


A. Schmidpeter\*, C. Leyh,  
K. Karaghiosoff

Angew. Chem. 97 (1985) 127...128

### 1,2,3,5-Diazadiphosphole – das erste 1,3-Diphospha-1,3-dien-System

**Die vermutlich lineare Gruppierung C–N≡Si ist in Phenylsilaisocyanid 3, einer Organosiliciumverbindung mit endständigem Silicium der Koordinationszahl 1, enthalten. 3 wurde pyrolytisch aus dem Triazidosilan 2 erzeugt und photoelektronenspektroskopisch charakterisiert.**

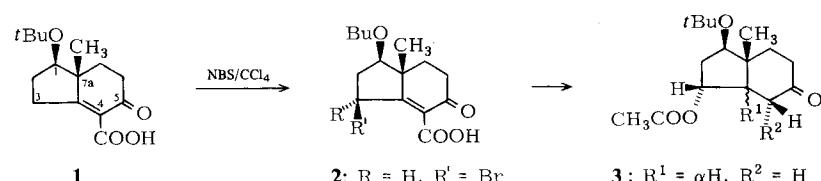


H. Bock\*, R. Dammel

Angew. Chem. 97 (1985) 128...129

Phenylsilaisocyanid, die erste Organosiliciumverbindung mit formaler SiN-Dreifachbindung

**Als Edukte für starre Prostaglandin-Analoga sind 3-substituierte Hexahydroindanderivate interessant. Sie konnten mit unerwartet hoher Stereoselektivität aus der Carbonsäure 1 erhalten werden. 1 reagiert mit N-Bromsuccinimid zum Bromid 2, aus dem das Acetat 3 gewonnen wird. Dieses hat an den Zentren 3, 3a und 7a die gleiche relative Konfiguration wie natürlich vorkommende Prostaglandine.**

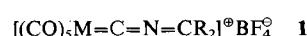


H.-E. Radunz\*, G. Schneider

Angew. Chem. 97 (1985) 129...131

Stereospezifische Synthese 3-substituierter Hexahydroindanderivate

**Das im freien Zustand unbekannte Kation [C=N=CR<sub>2</sub>]<sup>+</sup> liegt als terminaler Ligand an ein Metall gebunden in den Salzen 1, M=Cr, W, R=Ph vor. Bei niedrigerenergetischer Bestrahlung ( $\lambda > 300$  nm) fragmentieren die Komplexe 1 unter Abspaltung von CR<sub>2</sub>; sie sind jedoch bei ausschließlich kurzwelliger Bestrahlung stabil. Die Komplexe 1 gehören damit zu den wenigen Verbindungen, bei denen Fluoreszenz aus höher angeregten Zuständen beobachtet wird.**

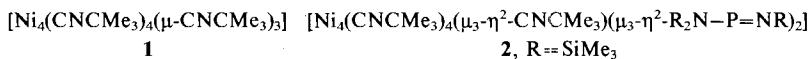


H. Fischer\*, F. Seitz, J. Riede,  
J. Vogel

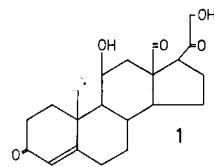
Angew. Chem. 97 (1985) 131...132

Kationische 2-Azaallenyliden-Komplexe, neuartige Verbindungen mit ungewöhnlichen photochemischen Eigenschaften

**Ähnliches Koordinationsverhalten wie Isocyanidliganden** zeigen  $R_2N-P=NR$ -Liganden, da bei der Synthese des Clusters **2** aus dem Cluster **1** verbrückende Isocyanidliganden durch dreibindige Phosphazene verdrängt werden. Ein Amino(imino)phosphan als flächenüberbrückender Ligand wurde erstmals in **2** gefunden; daneben liegt ein  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ -Ligand vor.



**Zwei isomere „Dimere“ entstehen protonenkatalysiert aus Aldosteron **1** unter Abspaltung zweier Wassermoleküle. Die Dimere konnten massenspektroskopisch charakterisiert werden. Die Existenz solcher Aldosteronderivate müsste bei Überlegungen zum molekularen Geschehen bei der Aldosteronwirkung berücksichtigt werden, vorausgesetzt, sie bilden sich auch unter physiologischen Bedingungen.**



O. J. Scherer\*, R. Walter,  
W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 97 (1985) **132** ...133

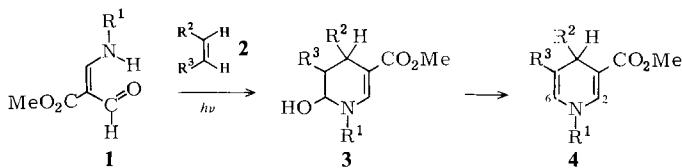
Amino(imino)phosphane als flächenüberbrückende Komplexliganden

K. Lichtwald\*, M. Przybylski

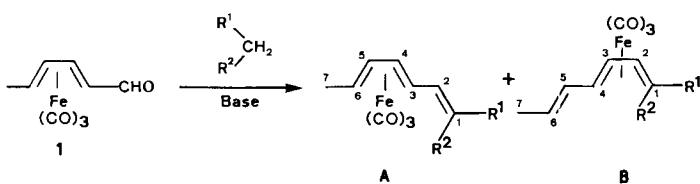
Angew. Chem. 97 (1985) **134** ...135

„Dimere“ des Aldosterons

**Nahezu quantitativ entstehen die 1,4-Dihydropyridinnucleoside **4** schon beim Erwärmen von 2-Hydroxytetrahydropyridinen **3** in Toluol in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å. Die Tetrahydropyridine **3** bilden sich bei der Bestrahlung eines Gemisches aus einem *N*-Glykosyl-enamincarbaldehyd **1** und einem Alken **2** ebenfalls nahezu quantitativ. Das Verfahren ermöglicht die vielfältige Abwandlung der Substituenten und die Markierung des Dihydropyridinrings ( $R^1 = \text{Zuckerrest}$ ,  $R^2, R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2t\text{Bu}$ ).**



**Funktionalisierte Polyolefine** lassen sich aus der Titelverbindung **1** aufbauen; unkomplexierter Sorbinaldehyd ist dafür nur schlecht geeignet (Nebenreaktionen). Je nach Substituenten und Bedingungen entstehen die Produkte vom Typ **A** oder - unter  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Wanderung - vom Typ **B**. Das Triolefin **B**,  $R^1 = \text{CHO}$ ,  $R^2 = \text{H}$ , kann erneut umgesetzt werden.



L. F. Tietze\*, A. Bergmann

Angew. Chem. 97 (1985) **135** ...136

Synthese von 1,4-Dihydropyridinnucleosiden durch photochemische Cycloaddition

A. Hafner, W. von Philipsborn,  
A. Salzer\*

Angew. Chem. 97 (1985) **136** ...137

Umsetzungen von Tricarbonyl(sorbinaldehyd)eisen mit Carbanionen: Repetierreaktion mit  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Wanderung

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Einführung in die Pharmazeutische Chemie

O. E. Schultz, J. J. Schnakenburger

### Excited State Lifetime Measurements

J. N. Demas

### Cyclophanes

P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld

W. Wiegreb  
Angew. Chem. 97 (1985) **138**

K.-H. Grellmann  
Angew. Chem. 97 (1985) **138**

D. Ginsburg  
Angew. Chem. 97 (1985) **139**

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Februar-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im März-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

F. R. Seiler et al.:

Monoklonale Antikörper: Chemie, Funktion und Anwendungsmöglichkeiten

G. Siegemund et al.:

Hexafluorpropenoxid – eine Schlüsselverbindung in der organischen Fluorchemie

W. Dürckheimer et al.:

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der  $\beta$ -Lactam-Antibiotica

J. Halpern:

Oxidation von Organometallverbindungen

B. Bogdanović:

Katalytische Synthese von Organolithium- und -magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden – Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher

C. Krüger et al.:

Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse – eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Eigenschaften

K. Jonas:

Reaktive Organometallverbindungen aus Metallocenen und verwandten Verbindungen

P. W. Jolly:

$\eta^3$ -Allylpalladium-Verbindungen

H. Bönnemann:

Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese – ein Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der Homogenkatalyse

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:**

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck,  
H. Harnisch, H. Pommer, C. Rüchardt, H. Schmidbaur,  
H. G. von Schnerring, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,  
A. Weiss, E.-L. Winnacker

**Redaktion:**

P. Göltz, G. Kruse, C. Tomuschat

Pappelallee 3, D-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602315

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

**Verlag und Anzeigenabteilung:**

VCH Verlagsgesellschaft mbH

Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

**Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Buchbesprechungen:** Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**Preise:**

Bezug durch den Verlag jährlich . . . . . DM 453.00

Einzelheft . . . . . DM 39.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . . DM 220.00

Studentische Mitglieder . . . . . DM 87.00

Institutionelle Mitglieder . . . . . DM 348.00

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

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

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.