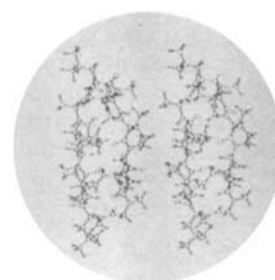


ANGEWANDTE CHEMIE

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 Seitenkettenschutz; 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.

H.-D. Jakubke*, P. Kuhl,
A. Könnecke

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

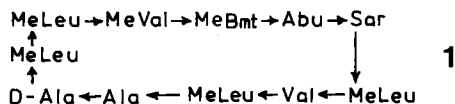
Grundprinzipien der proteasekatalysierten Knüpfung der Peptidbindung

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 Immunsuppressivum in der Klinik eingesetzt. Es mindert unter anderem Abstoßungsreaktionen bei Organtransplantationen.

R. M. Wenger*

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

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

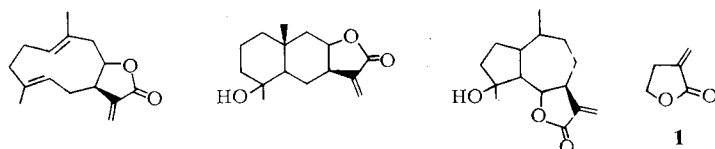


Etwa 10% der strukturell aufgeklärten Naturstoffe gehören zu den α -Methylen- γ -butyrolactonen, z. B. Germacranolide, Eudesmanolide und Guaianolide. Hervorzuheben sind die cytotoxischen Eigenschaften einiger Verbindungen dieser Stoffgruppe. Die Synthesen dieser Lactone mit der Teilstruktur 1 interessieren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

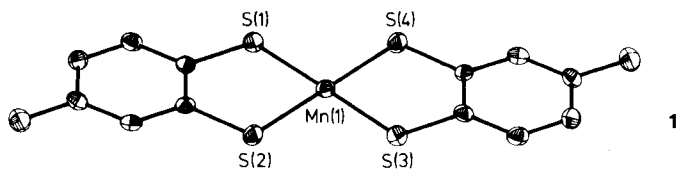
H. M. R. Hoffmann*, J. Rabe

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

Synthese und biologische Aktivität von α -Methylen- γ -butyrolactonen



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-pyramidale 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. Greiwe, 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

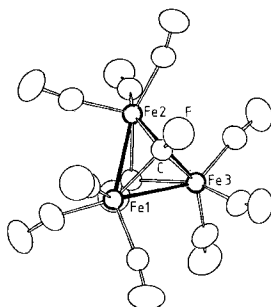
Kristallines Silber(III)-oxid, das bei -20°C längere Zeit beständig ist, wurde durch anodische Oxidation von AgClO_4 , AgBF_4 oder AgPF_6 (nicht AgNO_3) in wäßriger Lösung erhalten. Definiertes Ag_2O_3 war bisher nicht bekannt. Es interessiert als möglicher Bestandteil der Anoden in Zink/Silberoxid-Primärzellen. Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist Silber in Ag_2O_3 nahezu quadratisch-planar von Sauerstoff koordiniert. Die AgO_4 -Baugruppen werden über gemeinsame Sauerstoffatome zu einem Raumnetz verknüpft.

B. Standke, M. Jansen*

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

Ag_2O_3 , ein neues binäres Silberoxid

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 CFBr_3 . Die beiden CF-Liganden und die Fe_3 -Einheit bilden eine trigonale Bipyramide mit den CF-Liganden in den apicalen Positionen. Das Vorliegen eines $\text{FC}\equiv\text{CF}$ -Komplexes konnte ausgeschlossen werden.

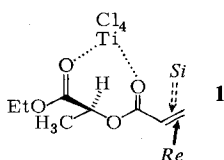


D. Lentz*, I. Brüdgam, H. Hartl

Angew. Chem. 97 (1985) **115**...116

Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidin)tri-eisen: Bildung eines Biscarbin-Clusters aus Carbonyleisen und Tribromfluormethan

Eine bisher bei Titanverbindungen unbekannte Siebenring-Chelatstruktur charakterisiert den Komplex 1, der vermutlich die in Lösung reagierende Spezies bei der 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.

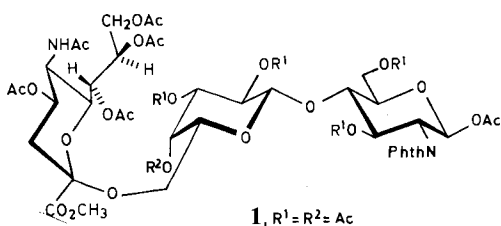


T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen*

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 Trimethylsilyltriflat-Verfahren angewendet werden, so daß der *N*-Acetylneuraminsäure-haltige Block an beliebige Saccharide geknüpft werden kann.

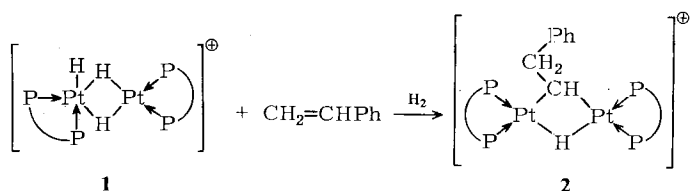


H. Paulsen*, H. Tietz

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 Komplexkation **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.

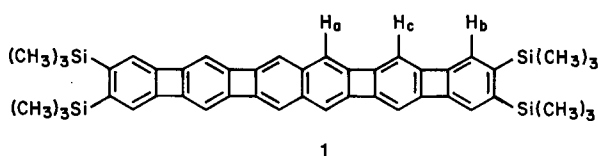


G. Minghetti*, A. Albinati,
A. L. Bandini, G. Banditelli

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

Synthese und Struktur von
[Pt₂(μ-H)(μ-CHCH₂Ph)(diphos)₂][BF₄]

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

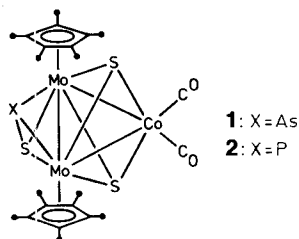


H. E. Helson, K. P. C. Vollhardt*,
Z.-Y. Yang

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

Synthese der ersten linearen (o-Phenyl-
naphthalen)naphthaline; eine neue Klasse ben-
zoider Arene

Der erste Komplex mit AsS als Ligand, der Dreikerncluster **1**, wurde aus dem Zweikernkomplex [(C₅Me₅)₂Mo₂As₂S₃] und Co₂(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.

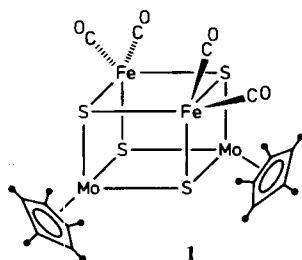


H. Brunner, H. Kauermann,
U. Klement, J. Wachter*, T. Zahn,
M. L. Ziegler

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

Synthese von
[(C₅Me₅)₂Mo₂XS₃Co(CO)₂]-Clustern
(X = P, As) und strukturelle Charakteri-
sierung eines μ₂,η²-AsS-Liganden

Der Aufbau neuer Drei- und Vierkerncluster im Mo-Fe-S-System gelingt durch Addition von Fe(CO)₅ oder Fe₂(CO)₉ an den Komplex [(C₅Me₅)₂Mo₂S₄]. 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.



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

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

Neue MoFeS-Cluster aus
[(C₅Me₅)₂Mo₂S₄] und Fe(CO)₅ oder
Fe₂(CO)₉

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

1 [(Rh(cod)(NH₃))₂ · **2**][PF₆]₂

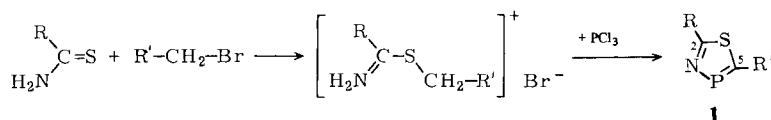
2 cyclo-[(O-CH₂CH₂)₂]₂NH-CH₂CH₂]₂

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)(μ-
1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacycloocta-
decan-N⁷,N¹⁶)dirhodiumbis(hexafluoro-
phosphat): Ein Makrocyclus als Ligand
der ersten und zugleich der zweiten Ko-
ordinationssphäre

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

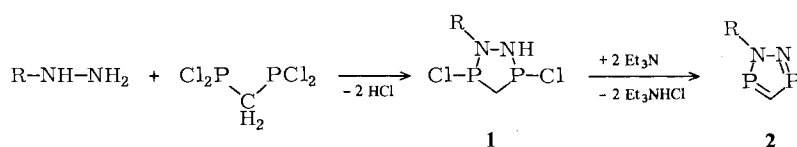


A. Schmidpeter*, K. Karaghiosoff,
C. Cleve, D. Schomburg

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.

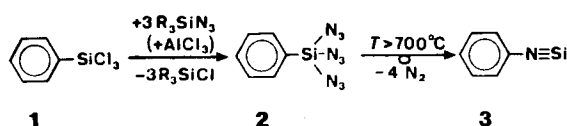


A. Schmidpeter*, C. Leyh,
K. Karaghiosoff

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.

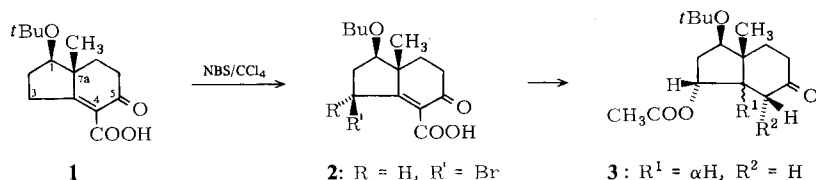


H. Bock*, R. Dammel

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.

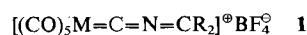


H.-E. Radunz*, G. Schneider

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

Stereospezifische Synthese 3-substituierter Hexahydroindanderivate

Das im freien Zustand unbekannte Kation [C=N=CR₂]⁺ liegt als terminaler Ligand an ein Metall gebunden in den Salzen **1**, M = Cr, W, R = Ph vor. Bei niederenergetischer Bestrahlung (λ > 300 nm) fragmentieren die Komplexe **1** unter Abspaltung von CR₂; sie sind jedoch bei ausschließlich kurzweiliger Bestrahlung stabil. Die Komplexe **1** gehören damit zu den wenigen Verbindungen, bei denen Fluoreszenz aus höher angeregten Zuständen beobachtet wird.

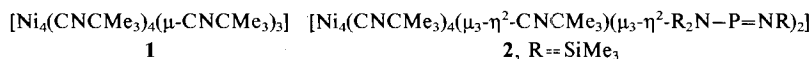


H. Fischer*, F. Seitz, J. Riede,
J. Vogel

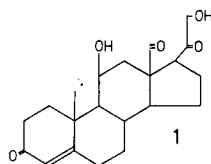
Angew. Chem. 97 (1985) **131**...132

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 $\mu_3-\eta^2-C\equiv N-CMe_3$ -Ligand vor.



Zwei isomere „Dimere“ entstehen protonen-katalysiert 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

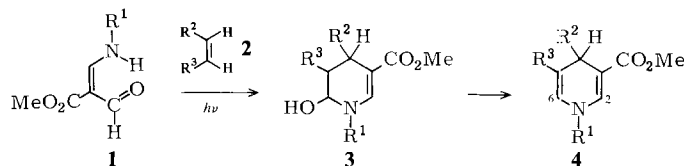
Amino(imino)phosphane als flächenüberbrückende Komplexliganden

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 Gemischs 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 = Zuckerrest, $R^2, R^3 = H, CH_3, CO_2CH_3, CO_2tBu$).

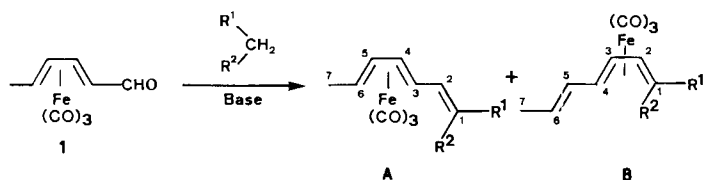


L. F. Tietze*, A. Bergmann

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

Synthese von 1,4-Dihydropyridinnucleosiden durch photochemische Cycloaddition

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 $Fe(CO)_3$ -Wanderung – vom Typ **B**. Das Trioolefin **B**, $R^1 = CHO, R^2 = H$, kann erneut umgesetzt werden.



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

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

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

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Einführung in die Pharmazeutische Chemie

O. E. Schultz, J. J. Schnekenburger

Excited State Lifetime Measurements

J. N. Demas

Cyclophanes

P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld

W. Wiegrebe

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. Dürkheimer et al.:

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der β -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:

η^3 -Allylpalladium-Verbindungen

H. Bönemann:

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thiesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck,
H. Harnisch, H. Pommer, C. Rüchardt, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnering, 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.