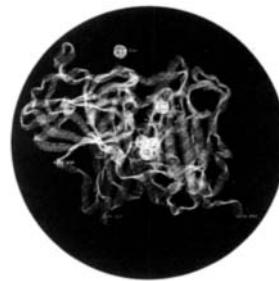


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

101 (1989) 7

Das Titelbild zeigt die Struktur der Ascorbat-Oxidase aus Zucchini. Sie gehört zur Gruppe der Blauen Oxidasen und ist die erste Oxidase überhaupt, deren atomare Struktur aufgeklärt werden konnte. Ihre über 500 Aminosäurereste sind in drei Domänen gefaltet, die hier in der Bänderdarstellung violett, gelb und blau wiedergegeben sind. Als Redoxzentren wirken ein Typ-1-Kupfer (Cu_5), das vom Substrat reduziert wird, und ein neuartiger dreikerniger Kupferkomplex, der acht Histidinliganden enthält und als Sauerstoffbindungsstelle sowie als Elektronenspeicher dient. Das isolierte Cu_6 -Atom hat keinerlei funktionelle Bedeutung. Die Redoxzentren und der Elektronentransferpfad befinden sich im Inneren des Proteins und sind dort vom wäßrigen Milieu abgeschirmt. Mehr über die strukturelle Grundlage für die Übertragung von Lichtenergie und Elektronen in der Biologie berichtet *R. Huber* in seinem Nobel-Vortrag auf Seite 849 ff.



Aufsätze

Die Sonnenenergie und ihre Rolle als energetische Basis des irdischen Lebens interessieren seit eh und je – nicht erst im Zusammenhang mit Ölkrisen und Ozonloch! Wie werden Lichtenergie und Elektronen in der Natur übertragen? Welche chemischen Verbindungen sind dafür erforderlich? Welche Beziehungen bestehen zwischen Struktur und Funktion? Stimmt das photosynthetische Reaktionszentrum von Bakterien und grünen Pflanzen überein? Antworten auf diese und weitere Fragen fanden *Robert Huber*, *Johann Deisenhofer* und *Hermann Michel* durch die überaus diffizile Kristallisation und Röntgenstrukturanalyse von Pigment-Protein-Systemen. Die drei Autoren wurden dafür 1988 mit dem Nobel-Preis für Chemie ausgezeichnet.

R. Huber*

Angew. Chem. 101 (1989) 849 ... 871

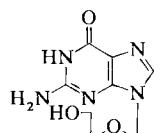
Eine strukturelle Grundlage für die Übertragung von Lichtenergie und Elektronen in der Biologie (Nobel-Vortrag)

J. Deisenhofer*, H. Michel*

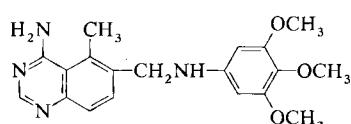
Angew. Chem. 101 (1989) 872 ... 892

Das photosynthetische Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodopseudomonas viridis* (Nobel-Vortrag)

Purin- und Pyrimidin-Derivate als Nucleinsäure-Antagonisten bzw. Inhibitoren der Dihydrofolat-Reduktase(DHFR), die ein wesentliches Enzym für den Nucleinsäure-Aufbau in vivo ist, haben den Zugang zur Chemotherapie von Krebs, vor allem von Leukämie, zur Immunsuppression sowie zur Behandlung von Gicht und Viruserkrankungen eröffnet. Beispiele aus den Nobel-Vorträgen von *Gertrude Elion* und *George Hitchings* sind das klinisch enorm wichtige antivirale Acyclovir **1** (Purin-Derivat) und der DHFR-Inhibitor Trimetrexat **2** (Pyrimidin-Derivat).

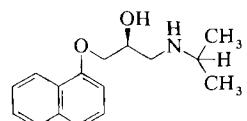


1

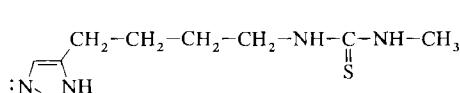


2

Hormone als Vorbilder für die Entwicklung von Medikamenten, das war der Ansatzpunkt des dritten Medizin-Nobelpreisträgers, *Sir James Black*. Er führte zu Verbindungen wie Propranolol **1**, abgeleitet von Adrenalin, als Mittel bei Angina-pectoris-Erkrankungen und Burimamid **2**, abgeleitet von Histamin, gegen verstärkte Magensäuresekretion, die Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren verursachen kann.



1



2

G. B. Elion*

Angew. Chem. 101 (1989) **893** ... 902

Der Purin-Weg zur Chemotherapie (Nobel-Vortrag)

G. H. Hitchings, Jr.*

Angew. Chem. 101 (1989) **903** ... 909

Selektive Inhibitoren der Dihydrofolat-Reduktase (Nobel-Vortrag)

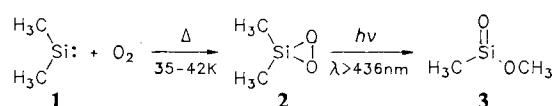
Sir J. W. Black*

Angew. Chem. 101 (1989) **910** ... 919

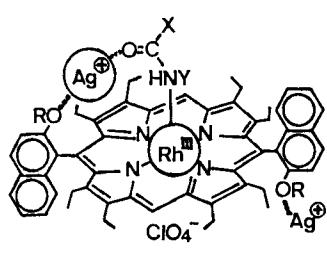
Arzneimittel aus entschärften Hormonen: Das Prinzip des syntopischen Antagonismus (Nobel-Vortrag)

Zuschriften

Der erste SiO₂-Dreiring ist in der Titelverbindung **2** enthalten. Sie entsteht durch thermische Reaktion von Dimethylsilandil **1** mit molekularem Sauerstoff in einer Argonmatrix. Die IR-Banden wurden durch Isotopenmarkierung und Vergleich mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen zugeordnet. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht lagert sich **2** in den Silaester **3** um; somit verhält sich **2** wie die Kohlenstoff-Analoga.



Mehrzentren-Wechselwirkungen spielen eine große Rolle bei biomimetischen Katalysatoren und Rezeptoren. Jetzt konnte ein Rh^{III}-Ag^I-Porphyrinsystem entwickelt werden, das die Methanolyse von *p*-Nitroacetanilid (stöchiometrisch) und die Umesterung von Ethylacetat mit Methanol (katalytisch) beschleunigt. **1** zeigt die doppelte Aktivierung im intermediären Addukt.



A. Patyk, W. Sander*, J. Gauss,
D. Cremer*

Angew. Chem. 101 (1989) **920** ... 922

Dimethyldioxasiliran

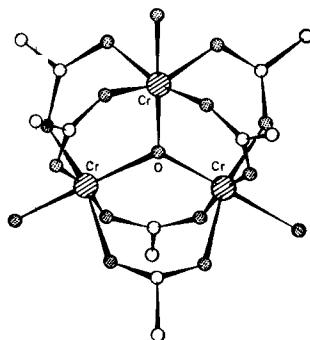
Y. Aoyama*, T. Motomura,
H. Ogoshi*

Angew. Chem. 101 (1989) **922** ... 923

Die Spaltung von Amidbindungen durch bifunktionelle Aktivierung mit Porphyrinsystemen mit zwei verschiedenen Metallzentren

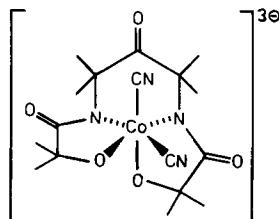
For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011 104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 426.00 including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00. — Printed in the Federal Republic of Germany.
U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Obwohl die Röntgenstrukturanalyse ein gleichseitiges Cr^{III}-Dreieck im Komplexkation 1 von [Cr₃O(O₂CCH₃)₆(OH₂)₃]Cl · 5 H₂O ergab, sprachen spektroskopische Befunde und Magnetismus für eine Störung der Symmetrie. Die Symmetrieverniedrigung sollte eine Aufspaltung des elektronischen Grundzustands in zwei Niveaus zur Folge haben, eine Vermutung, die bei derartigen Systemen schon lange diskutiert und jetzt zum ersten Mal durch inelastische Neutronenstreuung direkt nachgewiesen wurde.



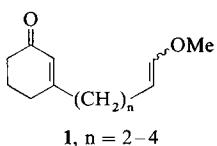
1

Die Dunitz-Parametrisierung der Verzerrung des Bisamido-Liganden im oktaedrisch koordinierten Co-Komplex 1 ergab, daß in beiden Amidgruppen die C-N-Amidbindung stark verdrillt ist (15 bzw. 17°). Überraschenderweise findet an den Amid-C- und -N-Atomen jedoch keine Pyramidalisierung statt.

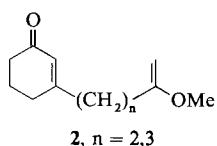


1

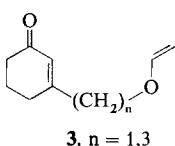
Welchen Einfluß haben Kettenlänge und Polarisation der Vinylether-Doppelbindung auf die Titelreaktion? Diese Frage wurde an den Verbindungen 1–3 studiert. Bei Ketten aus drei und vier Methylengruppen wirkt sich die unterschiedliche Polarisation nur in der Quantenausbeute aus; es entstehen ausschließlich Kopf-Kopf-Produkte. Bei zwei Methylengruppen wird auch die Regiochemie von der Polarisation beeinflußt.



1, n = 2–4

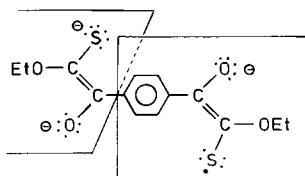


2, n = 2,3



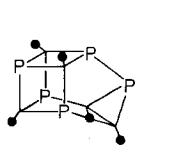
3, n = 1,3

Neue persistente Radikal-oligoanionen wie 1 wurden aus Benzoldiglyoxylsäurethioester erhalten. In den neuen Spezies ist das ungepaarte Elektron überwiegend in einer α -Oxo-thioester-Gruppe lokalisiert; die zweifach geladenen funktionellen Gruppen werden in der ESR-Zeitskala aus der Ebene des π -Orbitals gedreht.

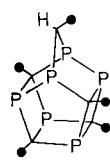


1

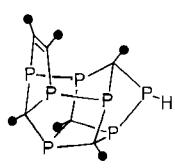
Der Vielfalt von Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen sind anscheinend kaum Grenzen gesetzt: Bei der Reaktion von *t*BuC≡P mit (η^4 -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluoleisen ließen sich neben bekannten Komplexen die Verbindungen 1–4 isolieren. 4 zeichnet sich durch eine 1,3-Diphosphaallyl- und eine 2-Phosphaallyl-Teilstruktur aus.



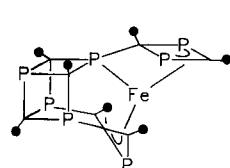
1



2



3



4

U. A. Jayasoorya*, R. C. Cannon*, R. P. White, G. J. Kearley

Angew. Chem. 101 (1989) 923...924

Direkte Beobachtung der Aufspaltung des elektronischen Grundzustands des Chrom(III)-acetat-Trimmers durch inelastische Neutronenstreuung

T. J. Collins*, J. M. Workman

Angew. Chem. 101 (1989) 924...925

Nichtplanare Amide nur durch C-N-Bindungsverdrillung

E. Fischer, R. Gleiter*

Angew. Chem. 101 (1989) 925...927

Regiochemie der intramolekularen [2 + 2]-Photocycloaddition von Cyclohexenon an Vinylether

A. Sawluk, J. Voß*

Angew. Chem. 101 (1989) 927...929

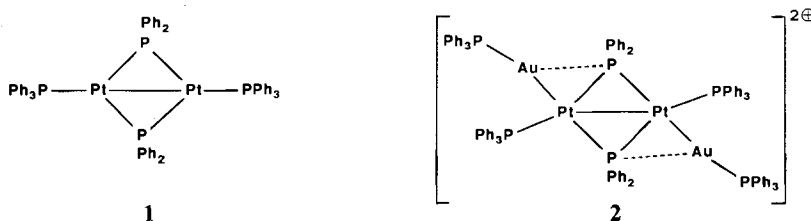
Radikaltri- und -pentaanionen von Benzoldi- und -tri(glyoxylsäurethioestern)

D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzlow, U. Zenneck*

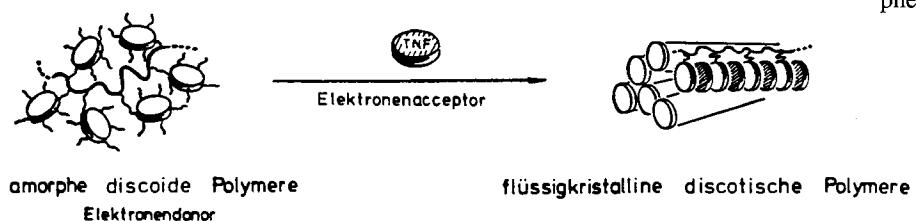
Angew. Chem. 101 (1989) 929...931

Polycyclische Polyphospho-kohlenwasserstoffe

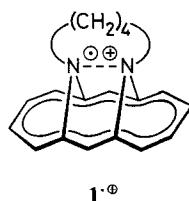
Bindungen nicht nur zwischen Au und Pt, sondern auch zwischen Au und den Ph₂P-Brückenliganden kennzeichnen die Struktur von 2, das aus zwei Äquivalenten [Au(PPh₃)]⁺ und 1 in CH₂Cl₂ mit ca. 80% Ausbeute entsteht. Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse sind in Einklang mit den Ergebnissen einer Fragment-MO-Analyse.



Flüssigkristallines Verhalten und molekulare Mischbarkeit – beides kann in amorphen discoiden Polymeren und Gemischen aus ihnen durch CT-Wechselwirkung mit einem niedermolekularen, scheibenförmigen Elektronenacceptor wie Trinitrofluoren (TNF) induziert werden. Die Eigenschaften dieser induzierten discotischen Phasen lassen sich durch die Wahl des Polymertyps, des Elektronenacceptors und des Mischungsverhältnisses einfach und über einen weiten Bereich variieren.



Der direkte Nachweis einer N-N-Dreielektronen- σ -Bindung gelang im System 1/1⁺ ClO₄⁻ durch Röntgenstrukturanalyse. Der N-N-Abstand von 256.0 pm in 1 ist im Radikalkation 1⁺ auf 218.9 pm verkürzt. Bislang konnte ein solcher Nachweis auf diesem Wege einzigt für die Radikalkationen von 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]tetradecan und N,N'-Trimethylen-syn-1,6:8,13-diimino[14]annulen erhalten werden.

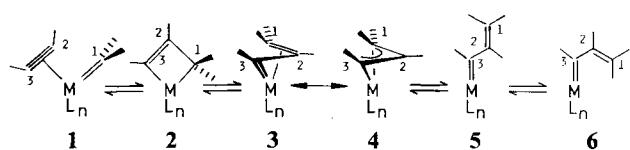


F. Gerson*, G. Gescheidt, U. Buser,
E. Vogel, J. Lex, M. Zehnder,
A. Riesen

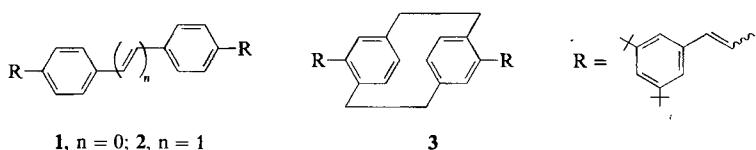
Angew. Chem. 101 (1989) 938 ... 940

Das Radikalkation von N,N'-Tetramethylen-syn-1,6:8,13-diimino[14]annulen – ein experimenteller Beitrag zur Struktur der N-N-Dreielektronen- σ -Bindung

Chromacyclobutene 2, die vielfach als Intermediate postuliert werden, sind unrealistische Strukturen mit nicht abgeschlossener Elektronenschale und hoher Energie. Nach Modellrechnungen sind Vinyl(carben)-Komplexe 3/4 wesentlich stabilere Isomere und können direkt und fast ohne Aktivierungsenergie aus Alkin(carben)-Komplexen 1 entstehen. Als Funktion des Metallkomplexfragments ML_n lassen sich die unterschiedlichen Koordinationsweisen des Strukturkontinuums 1–6 verstehen und voraussagen.



Vierfach negativ geladene Polyenketten wurden durch Reduktion der Titelverbindungen 1–3 mit Alkalimetallen erhalten und im Hinblick auf die Ladungsspeicherkapazität und die Minimierung der Coulomb-Abstoßung untersucht. In den neuen ausgedehnten π -Systemen 1–3 sind die Stilbenuntereinheiten in sterisch und elektronisch unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft.

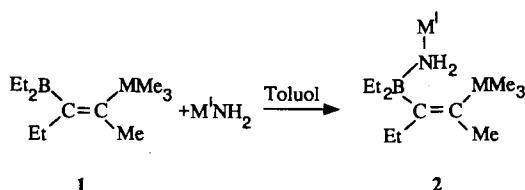


R. Schenk, J. Hücker, H. Hopf,
H.-J. Räder, K. Müllen*

Angew. Chem. 101 (1989) 942 ... 944

Bis-stilben-Systeme: Reduktion zu Tetraanionen

Ideale Voraussetzungen zur Untersuchung intramolekularer Si(Sn,Pb)-N-Wechselwirkungen bieten die Aminoborate **2**, M = Si, Sn, Pb, die aus den (*E*)-Alkenylboranen **1** durch Umsetzung mit NaNH₂ und KNH₂ zugänglich werden. In koordinierenden Solventien oder in Gegenwart von Kronenethern kann M' vom Anion separiert werden, und die freie NH₂-Gruppe greift dann unter Bildung einer Fünfring-Spezies am Si-, Sn- oder Pb-Atom an, wie NMR-Befunde belegen.

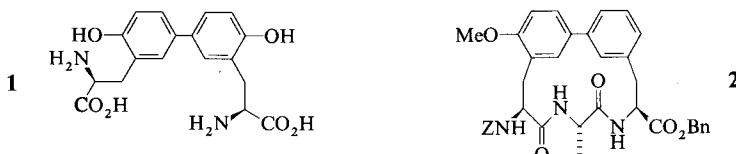


R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer*, K. Horchler, D. Schlosser

Angew. Chem. 101 (1989) **945** ... 946

Pentakoordinierte Elemente der 4. Hauptgruppe mit vier organischen Resten

Der charakteristische Baustein der stark antibakteriellen Ansatripeptide WS-43708A und B ist Diisotyrosin **1**. Durch stufenweisen enantioselektiven und diastereoselektiven Aufbau konnte vereinbartes **1** mit vier differenzierten Amino- und Carboxy-Schutzgruppen erhalten werden (*ee* und *de* > 99%). Als Modell der Naturstoffe wurde das Ansatripeptid **2** synthetisiert. Der Ringschluß gelang über die linearen Pentafluorphenylester in 80% Ausbeute – unabhängig davon, an welcher “Seite” die zusätzliche Aminosäure zuvor eingebaut worden war.

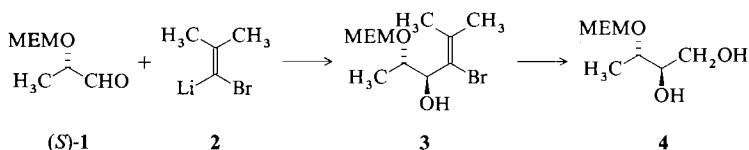


U. Schmidt*, R. Meyer, V. Leitenberger, A. Lieberknecht

Angew. Chem. 101 (1989) **946** ... 948

Synthese von (*S,S*)-Diisotyrosin und dessen Einbau in ein Ansatripeptid

Nicht-Chelatkontrolle gilt allgemein als schwieriges Unterfangen. Mit dem Carboid **2** gelang nun erstmals die derartige Addition (85 % *de*) einer Organolithiumverbindung an den geschützten Lactaldehyd (*S*)-**1**. Ein chirales 1-Brom-1-lithio-1-alken steigert die Diastereoselektivität auf 95% *de*. Das nach Enthalogenierung und Ozonolyse anfallende Produkt **4** entsteht formal durch Addition von ${}^3\text{CH}_2\text{OH}$.

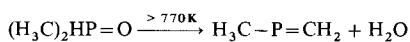


M. Braun*, H. Mahler

Angew. Chem. 101 (1989) **948** ... 950

Nicht-chelatkontrollierte Additionen von 1-Brom-1-lithio-1-alkenen an *O*-geschützte Lactaldehyde

Die Zersetzung der P=O-Bindung bei der Titelreaktion ist ein überraschender Befund – gilt diese Bindung doch allgemein als energetisch bevorzugt. Der Reaktionsablauf wird anhand einer MNDO-Energiehyperfläche durch die Entropie-begünstigte Dissipation der im “chemisch aktivierten” Isomerisierungs-Zwischenprodukt (H_3C)₂P-OH gespeicherten Aktivierungsenergie gedeutet.

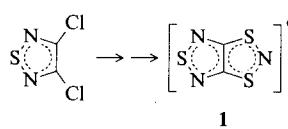


H. Bock*, M. Bankmann

Angew. Chem. 101 (1989) **950** ... 952

Wasser-Abspaltung aus Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen: Die Thermolyse von Dimethylphosphinoxid zu 2-Phosphapropen

Als Kandidat für den Aufbau leitfähiger Systeme interessierte die Titelverbindung **1**, die in mehrstufiger Synthese erhalten wurde. **1**, ein persistentes Radikal, ist im Festkörper stapelförmig angeordnet. Zwischen den Stapeln bestehen schwache S···S-Wechselwirkungen, während innerhalb der Stapel keine Wechselwirkungen zu diskutieren sind.



G. Wolmershäuser*, R. Johann

Angew. Chem. 101 (1989) **952** ... 953

1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl – ein stabiles Schwefel-Stickstoff-Radikal

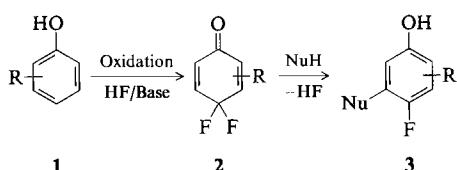
Über klassische Reagentien der Organischen Synthese mehr zu erfahren, ist allemal nützlich. Deshalb wurden die leicht sublimierbaren *tert*-Butoxide des Lithiums, Natriums und Kaliums bei 150–180 °C im Gaszustand, in welchem sie als oligomere Aggregate vorliegen, photoelektronenspektroskopisch untersucht. MNDO-Rechnungen zufolge wird die Entartung der HOMOs des monomeren LiOC(CH₃)₃ beim Übergang zum Dimer und Hexamer aufgehoben, was sich auch im PE-Spektrum des aus Hexameren bestehenden Lithium-*tert*-butoxid-Dampfs zeigt.

M. Braun*, D. Waldmüller,
B. Mayer

Angew. Chem. 101 (1989) **953** ... 955

Erste PE-spektroskopische Untersuchungen von Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid

Fluorphenole wie 3 mit interessantem Substitutionsmuster können durch Oxidation der Phenole **1** in einem HF/Base-Gemisch zu **2** und dessen Umsetzung mit Nucleophilen erhalten werden. HF/Base-Gemische lassen sich auch zur elektrochemischen oxidativen Fluorierung benzolartiger Arene verwenden.



J. H. H. Meurs*, D. W. Sopher,
W. Eilenberg

Angew. Chem. 101 (1989) **955** ... 956

Oxidative Fluorierung von Arenen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Metal-Ligand Multiple Bonds

W. A. Nugent, J. M. Mayer

J. Strähle
Angew. Chem. 101 (1989) **957**

Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis

B. P. Mundy, M. G. Ellerd

J.-H. Fuhrhop
Angew. Chem. 101 (1989) **957**

Computational Chemistry. An Emphasis on Practical Calculations

M. D. Johnston

W. H. E. Schwarz
Angew. Chem. 101 (1989) **958**

Combination Effects in Chemical Carcinogenesis

D. Schmähl

D. B. Clayson
Angew. Chem. 101 (1989) **958**

Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics

R. N. Zare

M. Quack
Angew. Chem. 101 (1989) **959**

Anorganische Chemie

E. Riedel

H. Berke
Angew. Chem. 101 (1989) **959**

Advanced Materials

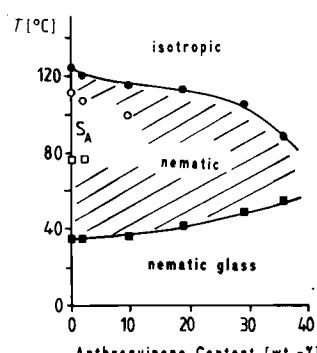
Editorial Essay: Since its birth in 1986, the European MRS has been going from strength to strength. Regular interdisciplinary meetings are held and educational programs as well as European Research Networks are supported, these activities making up the basis of a thriving society. In this month's Editorial Essay a former secretary of the E-MRS traces the society's early development, assesses its current position and looks forward to its undoubtedly bright future.

E. Krimmel*

*Angew. Chem.
Adv. Mater. 101* (1989) **962** ... 963

The European Materials Research Society

Review: The potential of LC side chain polymers is based on the unique combination of specific polymer properties with the anisotropic physical properties of conventional low molar mass liquid crystals. When dichroic dyes are incorporated as guests into the LC phases their molecular orientation can be controlled forming the basis of the electrooptical effect used for example in displays.



H.-W. Schmidt*

*Angew. Chem.
Adv. Mater. 101* (1989) **964** ... 970

Dichroic Dyes and Liquid Crystalline Side Chain Polymers

Review: Amorphous metals produced by rapid quenching from the melt can be formed into ribbons (see figure) and can be greatly useful for speciality magnetic applications. In transformers, for example, power loss is greatly reduced when amorphous core transformers are used. This short review gives a taste of what can be achieved using Rapid Solidification Technology.



H. Warlimont*

*Angew. Chem.
Adv. Mater.* 101 (1989) 971 ... 974

Production and Application of Rapidly Quenched Materials

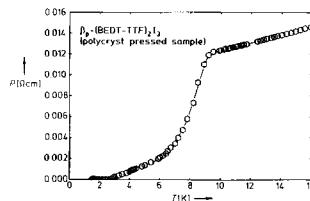
Communication: The structure of the remarkably uniform array of pores in surface coatings on aluminum has been investigated using X-ray and neutron diffraction techniques. The almost hexagonally shaped cells make the films of interest for application in the field of synthetic membranes and as supports for active materials.

R. Kniep*, P. Lamparter, S. Steeb

*Angew. Chem.
Adv. Mater.* 101 (1989) 975 ... 977

Structure of Anodic Oxide Coatings on Aluminum

Communication: Polycrystalline pressed samples of β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ exhibit bulk superconductivity, zero resistivity being observed at 3.2 K (see figure) a transition temperature which is surprisingly higher than that observed for single crystals of the same compound.



D. Schweitzer*, E. Gogu, H. Grimm,
S. Kahlich, H. J. Keller

*Angew. Chem.
Adv. Mater.* 101 (1989) 977 ... 979

Superconductivity at 7.5 K and Ambient Pressure in Polycrystalline Pressed Samples of β_p - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$

Biomaterials Highlights II: The increasing functional lifetime of modern implants has been due to engineering successes in utilizing new materials. However, along with this progress has come the concern that some of these materials are not as biologically inert as expected and systemic damage may in some cases be caused. Second article in a quarterly series.



G. Heimke*

*Angew. Chem.
Adv. Mater.* 101 (1989) 980 ... 982

High Long-Term Success Rates Might Pose New Problems

Conference Reports 982

Book Reviews 987

Conference Calendar 989

Neue Geräte und Chemikalien A-238

Bezugsquellen A-245

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

Angewandte on line

Seit dem 1. April 1989 ist der gesamte Text der ANGEWANDTEN CHEMIE International Edition in English rückwirkend ab 1. Januar 1988 über STN International on line verfügbar. STN steht für „The Scientific Information Network“ und wird in Nordamerika von Chemical Abstracts Service, in Europa vom FIZ Karlsruhe und in Japan vom Japanischen Informationszentrum für Wissenschaft und Technik betrieben. Die englische Ausgabe der ANGEWANDTEN CHEMIE kann unter dem File-Code CJVCH on line für Recherchen genutzt oder auch schlicht gelesen werden.