

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

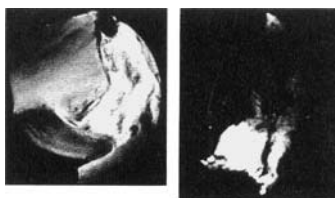
102 (1990) 1

Das Titelbild zeigt das 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Bild eines Querschnitts durch ein Blatt der Pflanze *Bryophyllum tubiflore* mit einer räumlichen Auflösung von  $15 \times 15 \times 250 \mu\text{m}^3$ . Sichtbar sind einzelne Pflanzenzellen (orange), die eine zu Abbildung 27 des Beitrags von W. Kuhn auf S. 1 ff vergleichbare Struktur zeigen. Die Kontrast- und Farbunterschiede rühren von der Suszeptibilitätsänderungen in der Blattebene her, die durch die Zellwände hervorgerufen werden. Weiterhin sind die Leitbündel zu erkennen, wobei im zentralen und in einigen anderen Leitbündeln deutlich zwischen Phloem (grün, innen) und Xylem (blau, außen) unterschieden werden kann. Dies ist in der nichtkolorierten Aufnahme (Abb. 27a) wegen des zu kleinen dynamischen Bereichs der Grauwertskala nicht möglich. Der Beitrag demonstriert die erstaunlichen Fortschritte auf einem wichtigen Teilgebiet moderner NMR-Techniken.



## Aufsätze

**Mikroskopische Strukturen** von Pflanzen, Kleintieren, Polymeren und keramischen Materialien; aber auch dynamische Prozesse im Millisekundenbereich lassen sich mit der NMR-Mikroskopie untersuchen. Durch chemical-shift-selektive Aufnahme konnte beispielsweise gezielt der Bereich hoher Lipidkonzentration in einer Arteriengewebsprobe (links unselektiv aufgenommen) sichtbar gemacht werden (rechts).

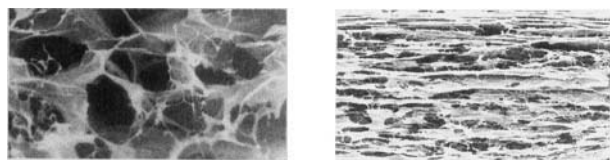


W. Kuhn \*

Angew. Chem. 102 (1990) 1 ... 20

NMR-Mikroskopie – Grundlagen, Grenzen und Anwendungsmöglichkeiten

**Haut, Sehnen, Knorpel und andere reife extrazelluläre Matrices (ECMs)** geben Organen und Geweben Formstabilität, scheinen aber auch an der Wundheilung beteiligt zu sein. So regenerieren sich tief verletzte Hautpartien und durchgetrennte Nerven bei Wirbeltieren nicht spontan. Der Heilprozeß kann aber durch ECM-Analoga induziert werden, z. B. durch Pfropfcopolymeren aus Collagen und Chondroitin-6-sulfat mit maßgeschneiderter Porenstruktur. Die Bilder zeigen links eine zufällige und rechts eine uniaxiale Orientierung der Porenkanäle in ECM-Analoga zur Haut- bzw. Nervenregeneration. Ein ECM-Analogon wird bereits klinisch bei starken Brandverletzungen eingesetzt.

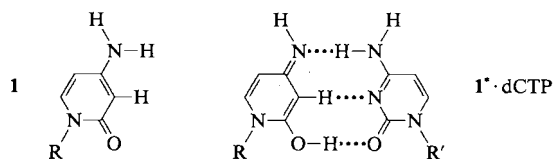


I. V. Yannas \*

Angew. Chem. 102 (1990) 21 ... 36

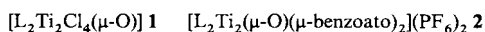
Biologisch aktive Analoga der extrazellulären Matrix – künstliche Haut und Nerven

Um die Prinzipien der Replikationsgenauigkeit von Genomen besser zu verstehen, wurden Versuche mit Nucleotidbasen-Analoga wie **1** unternommen. Die überraschende Entdeckung einer selektiven und quantitativen, durch DNA-Polymerasen katalysierten Bildung eines Pyridin-Pyrimidin-Basenpaares (bei Verwendung von **1**) weist darauf hin, daß seltene tautomere Formen (wie **1\***) im Templat-DNA-Strang zu Watson-Crick-ähnlichen fehlerhaften Basenpaaren führen können, die kaum vom Korrektursystem der Polymerase erkannt werden.

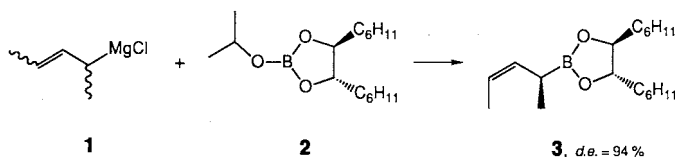


## Zuschriften

Ziemlich genau dem spin-only-Wert eines ungepaarten Elektrons pro  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Zentrum entspricht das temperaturunabhängige magnetische Moment im Komplex **1**, während **2** diamagnetisch ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die  $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]^{4+}$ -Einheit in **1** höchstwahrscheinlich linear, in **2** jedoch gewinkelt ( $122.7^\circ$ ) vorliegt. Anders als in **2** können daher die  $d_{xy}^1$ -Orbitale in **1** nicht überlappen, weshalb hier eine Spin-Spin-Kopplung ausgeschlossen ist ( $L = N, N', N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan).

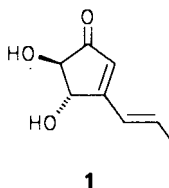


Es ist sicher ein Glückstreffer, daß der chirale Borsäureester **2** aus einem racemischen Gemisch der Grignard-Verbindung **1**, die eine fluktuierende Struktur hat, mit hoher kinetischer Diastereoselektivität gerade ein Isomer „herausfischt“. Bei der Reaktion zum Boronsäureester **3** handelt es sich um eine neuartige Kombination einer Racemisierung durch 1,3-Metallotropie mit einer kinetischen Racematspaltung.

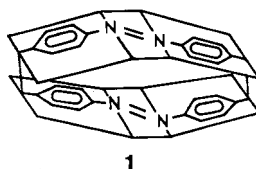


Offensichtlich nicht durch die Zusammensetzung der Verbindungen  $\text{K}_3\text{BX}_2$  (**1**:  $\text{X} = \text{P}$ , **2**:  $\text{X} = \text{As}$ ) erzwungen ist die propadienartige Struktur ihrer Anionen  $[\text{X}=\text{B}=\text{X}]^{3-}$ , die durch Röntgenstrukturanalysen und Schwingungsspektren ermittelt wurde. Für die Bindungslängen ergab sich  $d_{\text{B-P}} = 176.7$  und  $d_{\text{B-As}} = 186.8$  pm; das entspricht jeweils einer Pauling-Bindungsordnung von 1.9. Die Verbindungen **1** und **2**, die ersten ternären Borphosphide bzw. -arsenide, sind bei 1000–1100 K aus den Elementen oder unter Verwendung von BP bzw. BAs zugänglich.

Kürzer und effektiver als selbst alle Wege zum Racemat ist die Synthese von enantiomerenreinem (+)-Terrein **1** aus L-Weinsäure. Als Schlüsselschritt dient eine intramolekulare Wittig-Horner-Olefinierung zum Aufbau des funktionalisierten Cyclopentenonsystems.



Einfach durch Reduktion von 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan wurde das lange gesuchte [2.2]Azobenzolophan **1** hergestellt, dessen  $\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}$ -Einheiten gemäß  $^1\text{H-NMR}$ - und UV/VIS-Spektren gewinkelt vorliegen. Photochemisch erzeugtes *cis,cis*-**1** isomerisiert 10 000mal langsamer zur *trans,trans*-Form als das *cis,trans*-Isomer.



P. Strazewski, C. Tamm \*

Angew. Chem. 102 (1990) **37** ... 59

Replikationsexperimente mit Nucleotidbasen-Analoga

A. Bodner, S. Drücke, K. Wieghardt \*, B. Nuber, J. Weiss

Angew. Chem. 102 (1990) **60** ... 61

Struktur-Magnetismus-Beziehung in  $[\text{Ti}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ti}^{\text{III}}]^{4+}$ -Komplexen

R. Stürmer \*

Angew. Chem. 102 (1990) **62** ... 62

Ein neuer Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten (*Z*)-(1-Methyl-2-butenyl)-boronsäureestern

H. G. von Schnering \*, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters

Angew. Chem. 102 (1990) **63** ... 64

$[\text{BP}_2]^{3-}$  und  $[\text{BAS}_2]^{3-}$ , Zintl-Anionen mit Propadienstruktur

H.-J. Altenbach \*, W. Holzapfel

Angew. Chem. 102 (1990) **64** ... 65

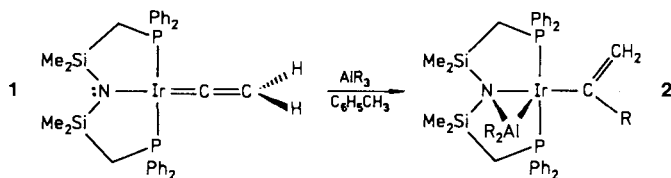
Synthese von (+)-Terrein aus L-Weinsäure

N. Tamaoki \*, K. Koseki, T. Yamaoka

Angew. Chem. 102 (1990) **66** ... 67

[2.2](4,4')Azobenzolophan

Eine Umwandlung des Vinyliden- in einen (1-Alkylvinyl)-Liganden bewirkt die Addition von Trialkylaluminium an den Vinylideniridium-Komplex 1, die zum  $\text{AlR}_2$ -überbrückten Komplex 2 führt. Voraussetzung für diese Reaktion ist das koordinativ ungesättigte Metallzentrum in 1 ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ).

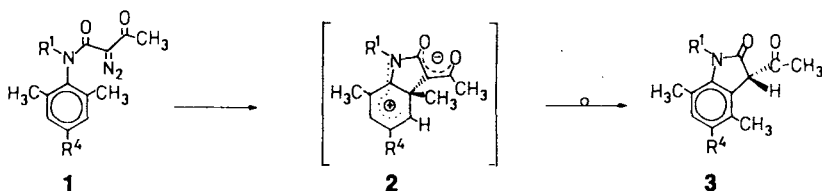


M. D. Fryzuk\*, N. T. McManus,  
S. J. Rettig, G. S. White

*Angew. Chem.* 102 (1990) **67** ... 68

Kupplung eines Vinylideniridium-Komplexes mit Trialkylaluminium; Bildung einer C-C-Bindung durch intramolekulare Insertion eines Vinylidenliganden

Auch *o,o'*-Dimethylanilide 1 cyclisieren zu den Dihydroindolonen 3. Daraus läßt sich ableiten, daß die Reaktion über das Zwitterion 2 verläuft. Es folgen eine Wagner-Meerwein-Verschiebung der Methylgruppe und zum Schluß eine Re-aromatisierung zu 3.

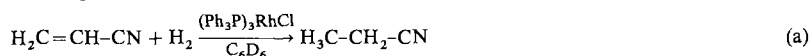


G. Himbert\*, M. Rupplich

*Angew. Chem.* 102 (1990) **69** ... 70

Eine Wagner-Meerwein-Umlagerung als Zwischenschritt bei der Dihydroindolon-Bildung aus 2-Diazo-acetoacetaniliden

Polarisationssignale in NMR-Spektren weisen nicht zwingend auf Reaktionen über Radikale hin. Dies belegen die Hydrierungen (a) mit angereichertem Ortho- und Parawasserstoff, bei denen jeweils Polarisationssignale, allerdings unterschiedlicher Intensität und mit vertauschter Reihenfolge von Emission und Absorption, beobachtet wurden. Das Intensitätsverhältnis ließ sich mit dem Mischungsverhältnis von Ortho- und Parawasserstoff korrelieren, so daß eindeutig belegt ist, daß die Kernspinzustände der  $\text{H}_2$ -Moleküle für die Nicht-Gleichgewichtsbesetzung der Produkt-Kernspinniveaus ursächlich sind.

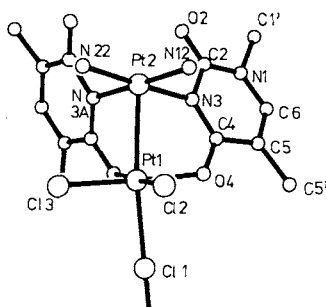


J. Bargon\*, J. Kandels, K. Woelk

*Angew. Chem.* 102 (1990) **70** ... 71

Kernspinpolarisation während chemischer Reaktionen mit Orthowasserstoff, NMR-spektroskopisch untersucht

**Pt-Pt-Cl-Pt-Pt plus Liganden** – das ist die Struktur des Kations der Titelverbindung:  $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{MeT})_2\text{PtCl}_2]_2\text{Cl}]^{2+}$ ; MeT ist dabei das Anion von 1-Methylthymine. In diesem neuartigen, gemischtvalenten Platin-(2.75)-Komplex liegen formal drei  $\text{Pt}^{\text{III}}$ - und ein  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Zentrum vor. Rechts ist eine Pt-Pt-Einheit samt Liganden und dem Brücken-Chloratom abgebildet.

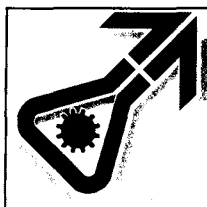


O. Renn, A. Albinati\*, B. Lippert\*

*Angew. Chem.* 102 (1990) **71** ... 73

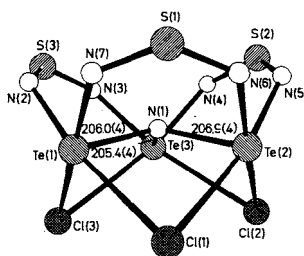
Platin in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +2.75: Ein linearer Vierkern-Komplex mit der Modellnucleobase 1-Methylthymine

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\$ 440.00/467.00 (air mail) 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, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.



ACHEMA 91  
FRANKFURT AM MAIN  
9. - 15. 6. 1991

Erst bei 207 °C zersetzt sich **1**! Bisher war kein Tellurnitrid bekannt, das auch nur bei Raumtemperatur stabil wäre. **1** entsteht aus  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$  in Toluol und kristallisiert aus Dimethylformamid mit drei Solvensmolekülen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist rechts gezeigt (ohne DMF-Moleküle).



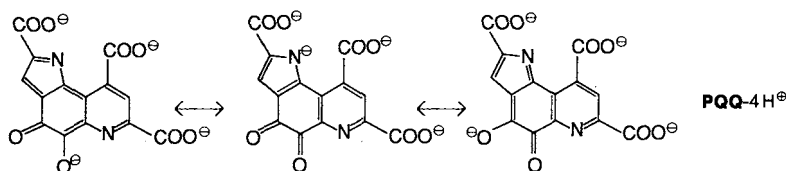
(ClTeNSN)<sub>3</sub>N **1**

H. W. Roesky\*, J. Münzenberg,  
M. Noltemeyer

*Angew. Chem.* 102 (1990) **73**...74

Synthese und Struktur des stabilen Tellurnitrids (ClTeNSN)<sub>3</sub>N

Die biochemische Funktion des *o*-chinoiden „neuen Vitamins“ Methoxatin (Cofaktor PQQ) ist mit der Bildung der Semichinon-Form und möglicherweise auch mit Metallkoordination verknüpft. Im Gegensatz zu „harten“ Kupfer(II)-Einheiten koordiniert das „weiche“, zur  $\pi$ -Rückbindung befähigte Kation  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$  über die beiden *o*-Chinon-Sauerstoffatome des Methoxatins; sowohl die semichinoide Zwischenstufe als auch die Form mit deprotoniertem Pyrrolring werden hierdurch stabilisiert und in einen physiologisch relevanten Potential- und pH-Bereich verschoben.

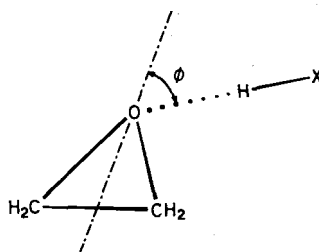


B. Schwederski, V. Kasack, W. Kaim\*,  
E. Roth, J. Jordanov

*Angew. Chem.* 102 (1990) **74**...76

Ambidentes Verhalten des „neuen Vitamins“ Methoxatin (Cofaktor PQQ) gegenüber Metallen: Koordinative Stabilisierung der Pyrrolid- und der Semichinon-Form

Eine Zwischenstufe der HX-initiierten Ringöffnung von Oxiran konnte für  $\text{X} = \text{Cl}$  mikrowellenspektroskopisch in der Gasphase charakterisiert werden. Dazu durften Oxiran und HCl erst zum Zeitpunkt der Expansion gemischt werden, um die Ringöffnung durch sofortiges „Einfrieren“ des Komplexes zu verhindern. Aus der Analyse des Rotationspektrums wurde nebenstehender Strukturvorschlag mit  $\phi = 77^\circ$  abgeleitet.

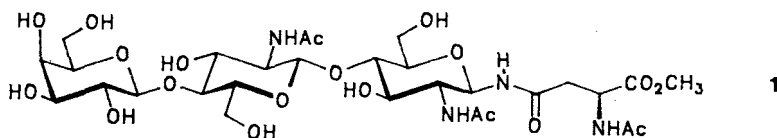


A. C. Legon\*, C. A. Rego

*Angew. Chem.* 102 (1990) **76**...77

Mikrowellenspektroskopische Charakterisierung eines mit dem „Pulsed-Jet“-Verfahren erzeugten kurzlebigen Chlorwasserstoff-Oxiran-Komplexes

Partialstrukturen von *N*-Glycoproteinen, die für biologische Erkennungsprozesse auf zellulärer und molekularer Ebene von entscheidender Bedeutung sind, lassen sich durch eine Kombination von chemischen und enzymatischen Schritten herstellen. Zunächst wird chemisch die Aspartylglucosaminyl-Einheit synthetisiert; die anschließende Galactosylierung zu **1** gelingt enzymatisch in Gegenwart von Galactosyl-Transferase.

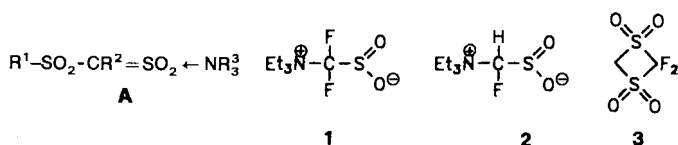


J. Thiem\*, T. Wiemann

*Angew. Chem.* 102 (1990) **78**...80

Kombinierte chemoenzymatische Synthese von *N*-Glycoproteinbausteinen

Ein elektrophiles C-Atom kennzeichnet die beiden Titelsulfene im Unterschied zu anderen Sulfenen, bei denen das S-Atom elektrophil ist. Dies folgt aus den Strukturen der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Addukte, die in diesen Fällen als Zwitterionen **1** bzw. **2** vorliegen und nicht der allgemeinen Struktur **A** entsprechen. **2** entsteht aus  $\text{FH}_2\text{C}-\text{SO}_2\text{Cl}$  und  $\text{Et}_3\text{N}$ , **1** durch Aminolyse des Dithietans **3**.

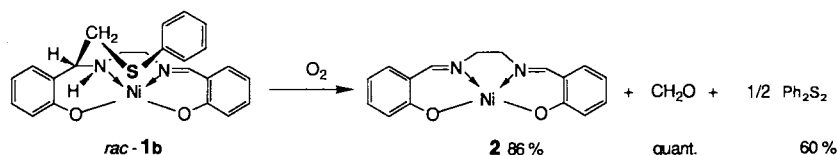


H. Pritzkow, K. Rall,  
S. Reimann-Andersen, W. Sundermeyer\*

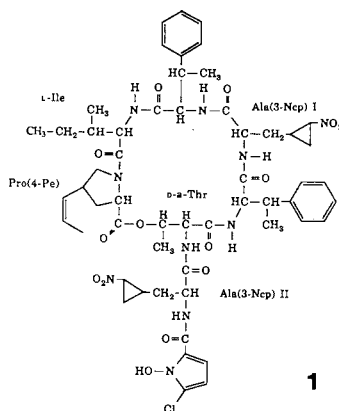
*Angew. Chem.* 102 (1990) **80**...81

Über die invers durch Amine stabilisierten Sulfene  $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}_2$  und  $\text{FHC}=\text{SO}_2$

**Oxidativer Abbau des fünfzähligen Liganden** wird bei der Reaktion von *rac*-1 mit O<sub>2</sub> in Lösung beobachtet. Produkte sind 2, Formaldehyd und Diphenyldisulfid. Als erster Schritt der Reaktion ist eine O<sub>2</sub>-Addition an das Ni-Zentrum wahrscheinlich, da festes *rac*-1, in dem die sechste Koordinationsstelle des Ni-Atoms durch ein O-Atom eines zweiten Moleküls 1 besetzt ist, gegen O<sub>2</sub> inert ist.



**Eine interzelluläre Signalsubstanz ist Hormaomycin 1**, dessen Sequenz und Konstitution durch Kombination von Abbaureaktionen und massenspektrometrischen sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen aufgeklärt werden konnte. Hormaomycin ist ein Peptidlacton, das neben drei bekannten Aminosäuren, *allo*-Threonin, Isoleucin und (3-Methyl)phenylalanin, auch zwei neue Aminosäuren enthält: 4-[(*Z*)-Propenyl]prolin und 3-(2-Nitrocyclopropyl)alanin. Signalsubstanzen wie 1 gewinnen für das Verständnis des mikrobiellen Sekundärstoffwechsels zunehmend an Bedeutung.



A. Berkessel\*, J. W. Bats, C. Schwarz

*Angew. Chem.* 102 (1990) **81** ... 84

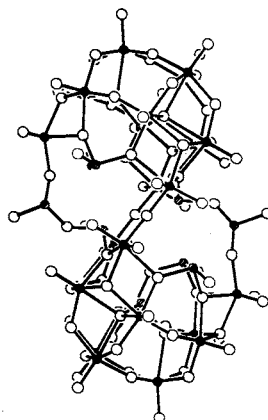
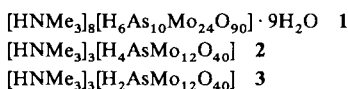
Sauerstoffaktivierung mit Übergangsmetallkomplexen: Nickelkatalysierte Oxidation eines pentakoordinierten Substrats

E. Rössner, A. Zeeck\*, W. A. König

*Angew. Chem.* 102 (1990) **84** ... 85

Aufklärung der Struktur von Hormaomycin

**Aus zwei durch vier Brücken verbundenen „angeschnittenen Kugeln“**, die je ein AsMo<sub>9</sub>-Keggin-Fragment mit einem aufgesetzten Ring aus drei AsO<sub>3</sub>- und drei MoO<sub>6</sub>-Polyedern enthalten, besteht das gemischtvalente Anion von 1 (rechts). Die Anionen von 2 und 3, den Produkten des milden oxidativen Abbaus von 1, sind vom β- bzw. α-Keggin-Typ und enthalten weiterhin das AsMo<sub>9</sub>-Kugelfragment.

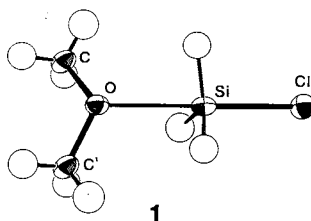


A. Müller\*, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring

*Angew. Chem.* 102 (1990) **85** ... 87

[H<sub>6</sub>As<sub>10</sub>Mo<sub>24</sub>O<sub>90</sub>]<sup>8-</sup>, ein Heteropolyanion aus zwei verknüpften Kugelfragmenten, und reduzierte Keggin-Anionen als Abbauprodukte

**Als schwache Bindung oder starke Wechselwirkung** läßt sich der Si-O-Abstand von 2.27 Å im Addukt 1 interpretieren, das bei 100 K röntgenographisch untersucht wurde. Alle anderen bisher bestimmten intermolekularen Si-O-Abstände sind deutlich größer. Ursache könnte die relativ große Basizität von Me<sub>2</sub>O sein, die trotz der geringen Acceptorstärke von H<sub>3</sub>SiCl zur Bildung einer Bindung führt.

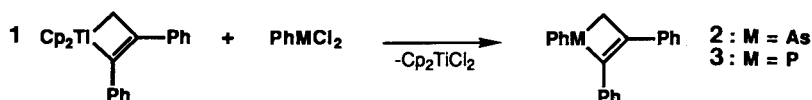


A. J. Blake\*, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin

*Angew. Chem.* 102 (1990) **87** ... 89

Die Struktur eines 1:1-Addukts aus Silylchlorid und Dimethylether bei 100 K

**Der Titanacyclus 1 als Partner bei einer Ligandenaustauschreaktion** machte 2, das erste Arsacyclobuten, in 50 % Ausbeute zugänglich. Die NMR-spektroskopisch quantitative Umsetzung wurde analog auch zur Synthese des Phosphacyclobutens 3 genutzt. Die Reaktion sollte eine große Anwendungsbreite haben. Sowohl in 2 als auch in 3 ist der Vierring nahezu planar.

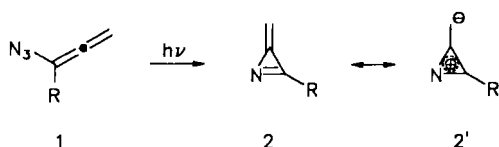


W. Tumas\*, J. A. Suriano, R. L. Harlow

*Angew. Chem.* 102 (1990) **89** ... 90

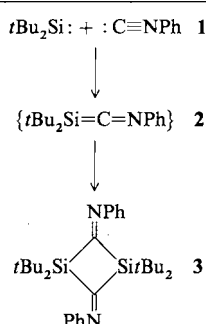
Die Verwendung von Titanacyclen in der Heterocyclensynthese: Phospha- und Arsacyclobutene

Auf eine Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 2' weisen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-Methylen-2H-azirine 2, die durch Photolyse der 1-Azidoallene 1 zugänglich sind. Die Stammverbindung 2, R = H, kann ebenfalls photochemisch erzeugt und durch eine Abfangreaktion, bei der sich ein Äquivalent Cyanwasserstoff addiert, nachgewiesen werden (R = H, Me,  $\text{CH}_2\text{OME}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

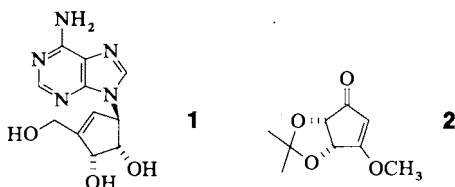


Planare, isolierte Anionen  $\text{SiP}_3^{5-}$ ,  $\text{SiAs}_3^{5-}$ ,  $\text{GeP}_3^{5-}$  und  $\text{GeAs}_3^{5-}$  liegen in den Kristallen der dunkel metallisch glänzenden Titelverbindungen (Zintl-Phasen) vor. Die 24-Valenzelektronen-Einheiten sind die ersten Beispiele für  $\text{CO}_3^{2-}$ -isostere Anionen, in denen Zentralatome und Liganden höheren Perioden angehören. Aus den gemessenen Bindungslängen lassen sich Bindungsordnungen (nach Pauling) von 1.22, 1.28, 1.12 bzw. 1.26 ableiten.

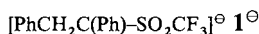
Ein  $\text{R}_2\text{Si}=\text{C}=\text{NR}'$ -System ist im Zwischenprodukt 2 enthalten, das aus 1 und Phenylisocyanid entsteht und zur Titelverbindung 3 weiterreagiert. Die Bildung von 2 wird durch die analoge Umsetzung von 1 mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylisocyanid zu einem umgelagerten Trialkylsilylcyanid wahrscheinlich gemacht.



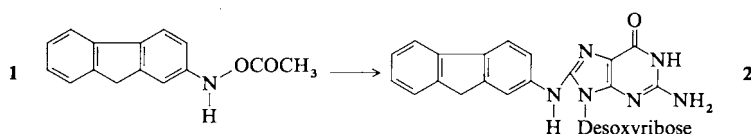
Elf Stufen umfaßt die Synthese des carbocyclischen Nucleosidanalogs 1 aus (R,R)-Weinsäure, die über das Cyclopentenon 2 verläuft. Da auch andere Organolithiumverbindungen als  $\text{LiCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  an 2 addiert werden können, sind auf diese Art prinzipiell beliebig 3-substituierte Derivate von 1 zugänglich. (–)-Neplanocin A 1 ist von großem Interesse, da es sowohl antivirale als auch Antitumoraktivität aufweist.



Wie stark hängen Struktur und Dynamik des  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanions  $1^\ominus$  vom Gegenion ab? Wie die Röntgenstrukturanalysen des Li- und des  $\text{NBu}_4$ -Salzes ergaben, liegen diese im Kristall als Dimer ( $1^\ominus/\text{Li}^\oplus \cdot 2 \text{ THF}$ ) $_2$  mit achteckrigem (S-O-Li-O) $_2$ -Ring bzw. als Monomer  $1^\ominus/\text{NBu}_4$  mit diskreten Kationen und Anionen vor. Dagegen wird die  $\text{C}_\alpha$ -S-Rotationsbarriere von  $1^\ominus$  durch  $\text{NBu}_4^\oplus$  (in THF oder DMSO) sowie  $\text{K}^\oplus$  (in DMSO) kaum beeinflusst.



Das äußerst instabile Carcinogen 1 konnte erstmals synthetisiert und mit Desoxyguanosin zum Addukt 2 umgesetzt werden. 2 ist das einzige nicht-acetylierte Addukt, das sich auch aus der DNA von Tieren isolieren ließ, die zuvor mit 2-Acetylaminofluoren und 2-Aminofluoren behandelt worden waren. 1 muß nach in-vivo- und in-vitro-Untersuchungen als wesentliches ultimates Carcinogen der genannten carcinogenen aromatischen Amine angesehen werden.



K. Banert\*, M. Hagedorn

Angew. Chem. 102 (1990) 90...92

2-Methylen-2H-azirine durch Photolyse von 1-Azidoallen

B. Eisenmann\*, J. Klein, M. Somer

Angew. Chem. 102 (1990) 92...93

$\text{CO}_3^{2-}$ -isostere Anionen in  $\text{Cs}_5\text{SiP}_3$ ,  $\text{Cs}_5\text{SiAs}_3$ ,  $\text{Cs}_5\text{GeP}_3$  und  $\text{Cs}_5\text{GeAs}_3$

M. Weidenbruch\*, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak

Angew. Chem. 102 (1990) 93...95

Ein cyclodimeres Silaketenimin

H. J. Bestmann\*, D. Roth

Angew. Chem. 102 (1990) 95...96

Synthese von (–)-Neplanocin A aus (R,R)-Weinsäure

H.-J. Gais\*, G. Hellmann, H. J. Lindner

Angew. Chem. 102 (1990) 96...99

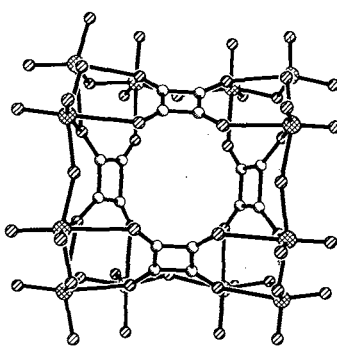
Zum  $\text{Li}^\ominus$ -Gegenioneffekt bei  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen

F. Bosold, G. Boche\*

Angew. Chem. 102 (1990) 99...100

Das ultimate Carcinogen O-Acetyl-N-(2-fluorenyl)hydroxylamin („N-Acetoxy-2-aminofluoren“) und seine in-vitro-Reaktion zu 2-[N-(Desoxyguanosin-8-yl)-amino]fluoren

**Ungewöhnlich am Polyoxometallat 1** sind die Hydrogenquadrat-Ionen und das Vorliegen von nicht nur kanten-, sondern auch ecken-verknüpften Oktaedern. Eine Identifizierung der protonierten Stellen gelang nicht, doch belegen Elementaranalyse und IR-Spektrum eindeutig das Vorhandensein von Protonen. Kristalle des  $\text{Bu}_4\text{N}$ -Salzes von 1, das mit zehn  $\text{Et}_2\text{O}$ -Molekülen pro Formeleinheit kristallisiert, verlieren sehr leicht zwei der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle, so daß die Röntgenstrukturanalyse in Gegenwart von Mutterlauge durchgeführt werden mußte.

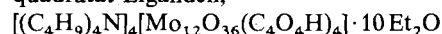


$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H})_4]^{4-}$  1

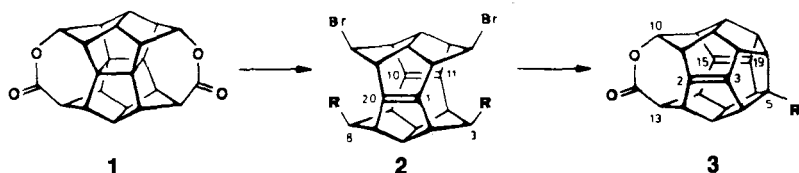
Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta \*

Angew. Chem. 102 (1990) **100**...102

Die Koordinationschemie von Polyoxomolybdaten: Die Struktur eines zwölfkernigen Molybdat-Käfigs mit Hydrogenquadrat-Liganden,



**Das Pagodan → Dodecahedran-Konzept** erfährt mit der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Synthesevariante eine präparativ und methodisch signifikante Ausweitung. Ausgehend vom Pagodanbislacton 1 werden über den *anti,anti,syn,syn*-Dibromdiester 2 Dodecahedrane und homologe Dodecahedrane mit speziellen Substitutionsmustern, z. B. 3, zugänglich ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

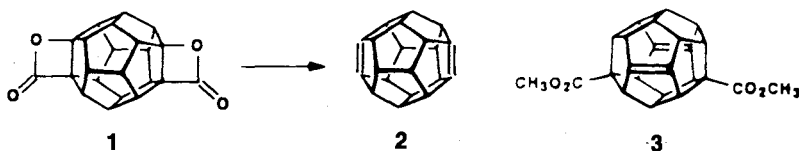


R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach \*

Angew. Chem. 102 (1990) **102**...105

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Eine leistungsfähige Variante – neue Substitutionsmuster

**Die hochgespannten, sehr energiereichen Dodecahedradiene 2 und 3 mit plan-parallelen CC-Doppelbindungen** werden durch Thermolyse des Bislactons 1 bzw. über die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Variante der Pagodan-Dodecahedran-Route zugänglich. Wegen starker „Pyramidalisierung“ sind diese Diene extrem sauerstoffempfindlich, thermisch aber recht beständig. Beide lassen sich zu Dodecahedran hydrieren.

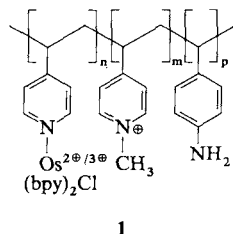


J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach \*

Angew. Chem. 102 (1990) **105**...109

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Dodecahedradiene – außergewöhnlich „pyramidalisierte“, isolierbare Olefine

**Auf zeitliche Änderungen der Glucosekonzentration** können die im Titel genannten Elektroden in weniger als einer Sekunde ansprechen. Sie bestehen aus dem Redox-Terpolymer 1, das fest an Graphit adsorbiert ist und seinerseits Glucose-Oxidase adsorbiert. Dabei können die Redoxzentren des Polymers in die Nähe des Redoxzentrums des Enzyms gelangen. Wird die Elektrode beim Redoxpotential des Polymers (ca. 0.25 V vs. SCE) oder darüber gehalten, so fließt ein Strom von enzymgebundener Glucose via Enzym und Polymer zur Elektrode.



M. V. Pishko, I. Katakis, S.-E. Lindquist, L. Ye, B. A. Gregg, A. Heller \*

Angew. Chem. 102 (1990) **109**...111

Direkter Elektronenaustausch zwischen Graphitelektroden und einem adsorbierten Komplex aus Glucose-Oxidase und einem Os-haltigen Redoxpolymer

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

<b>Supramolekulare Chemie</b> F. Vögtle	U. Lüning <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	112
<b>Ab Initio Calculation of the Structures and Properties of Molecules</b> C. E. Dykstra	J. Sauer <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	113
<b>Application of Pattern Recognition to Catalytic Research</b> I. I. Ioffe	J. Henkelmann <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	113
<b>Carbyne Complexes</b> H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss	H. D. Kaesz <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	114
<b>The Elements</b> J. Emsley	J. Wachter <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	115
<b>The Technical Writer's Handbook</b> M. Young	D. I. Loewus <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	115
<b>Heats of Vaporization</b> V. Majer, V. Svoboda, J. Pick	R. N. Lichtenthaler <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	116
<b>Praxis der elektrophoretischen Trennmethode</b> H. Wagner, E. Blasius	V. Neuhoff <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	117
<b>Photopolymere. Prinzipien und Anwendungen</b> H.-J. Timpe, H. Baumann	H. Steppan, R. Zertani <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	117
<b>Spectroelectrochemistry</b> R. J. Gale	R. Holze <i>Angew. Chem.</i> 102 (1990)	117

Neue Geräte und Chemikalien A-17

Bezugsquellen A-27

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



„Advanced Materials“

verlassen die „Angewandte Chemie“



Heft 1/1990 von *Advanced Materials* enthält die folgenden Beiträge:

Polymers and Composites  
H. Mark

Electrochromic Materials for Optical Switching Devices  
K. Bange, T. Gambke

Superconductivity—Then and Now  
H. Jaeger

The Transduction of Host-Guest Complexation Reactions into Electronic Signals  
D. N. Reinhoudt, E. J. R. Sudhölter

A New Effect in Second Harmonic Generation by Poled Nematic Films  
S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz

Phase Behavior of Discotic Liquid Crystalline Polymers and Related Model Compounds  
W. Kranig, B. Hüser, H. W. Spiess, W. Kreuder, H. Ringsdorf, H. Zimmermann

Control of Polymorphism by "Tailor-Made" Polymeric Crystallization Auxiliaries. Preferential Precipitation of a Metastable Polar Form for Second Harmonic Generation  
E. Staab, L. Addadi, L. Leiserowitz, M. Lahav

Making A1 A15s  
R. W. Cahn

Biomaterials  
G. Heimke

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**Kuratorium:** H. G. von Schnering, H. Brunner, K. Cammann,  
H. Dörfel, H. Harnisch, D. Oesterheld, H. Offermanns,  
H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,  
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

**Chefredakteur:** Peter Göllitz

**Redakteurinnen:** Gerlinde Kruse, Ulrike Schröder,  
Elisabeth Weber

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

**Redaktion:** Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-315, Telefax (06201) 60 23 28,  
Telex 465 516 vchwh d

**Anzeigenabteilung:** Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 60 61 31, Telefax (06201) 60 61 56,  
Telex 467 155 vchwh d

**Verlag:** VCH, Postfach 101161, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0, Telefax (06201) 60 23 28,  
Telex 465 516 vchwh d

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

**Hinweise für Autoren** finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

**Bezugspreise** (zuzüglich Versandkosten):

Jahresbezugspreis .....	DM 745.00
Einzelheft .....	DM 68.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder .....	DM 640.00
Ordentliche Mitglieder .....	DM 250.00
Studentische Mitglieder .....	DM 98.00

**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 Papier