

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben

von der Gesellschaft

Deutscher Chemiker

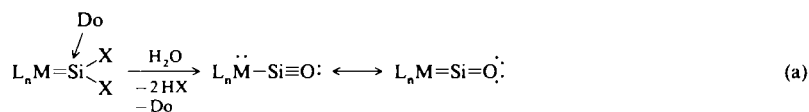
102 (1990) 10

Moderne Kunst oder moderne Chemie? Diese Frage liegt nahe beim Betrachten des Titelbilds, das auf jeden Fall ein Resultat moderner Chemie ist: Molekulare Selbstorganisation, Metallcluster-Chemie und topologische Strukturchemie sind die Themen, die sich hinter dem Bild verbergen. Im achtkernigen Metallcluster $[(OC)Pd(\mu-NC)Mn(\eta-C_3H_4Me)(CO)_2]_4$ bilden vier Pd- und vier Mn-Atome sowie vier verbrückende Cyanoliganden zwei Helixstränge entgegengesetzter Chiralität; ihre Achsen stehen orthogonal zueinander, so daß eine *meso*-Struktur der S_4 -Symmetrie resultiert. Die Titelbild-Computergraphik wurde – mit den röntgenstrukturanalytisch bestimmten Atomkoordinaten des Komplexes! – von *J.-P. Mage* und *P. Verley* (Groupe IAO, Centre de calcul du CNRS, Strasbourg) erzeugt. Mehr über Synthese, Struktur und Eigenschaften des Komplexes berichten *P. Braunstein* et al. auf S. 1206 ff.



Aufsätze

Ludwig Monds Entdeckung von Tetracarbonylnickel hatte weitreichende Folgen auch über die Metallocarbonylchemie hinaus. Zu CO isovalenzelektronische Moleküle wie CS, CNH und $C=CH_2$, die in freier Form extrem kurzlebig sind, bilden mit Übergangsmetallen sehr stabile Komplexe. Von anderen Spezies wie SiO, das sowohl in der Gasphase als auch bei tiefen Temperaturen in der Matrix nachgewiesen wurde, sind bisher keine Komplexe bekannt. Einen Vorschlag, wie diese hergestellt werden könnten, zeigt Gleichung (a). Do: Donor, X: Halogen, L: Ligand, M: Übergangsmetall.

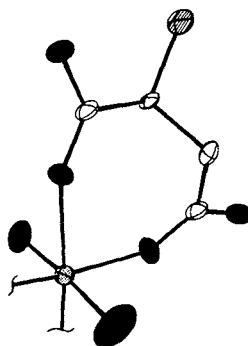


H. Werner *

Angew. Chem. 102 (1990) **1109**... 1121

Komplexe von CO und seinen Verwandten: Eine Klasse metallorganischer Verbindungen feiert Geburtstag

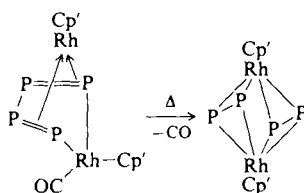
Die therapeutische Wirksamkeit von Magnesiumpräparaten hängt nicht nur vom Zufuhrweg – oral oder parenteral – ab, sondern ganz entscheidend auch von der Verabreichungsform. So sollten z.B. pH-Wert und Ionen-gleichgewicht in den Körperflüssigkeiten möglichst unbeeinflusst bleiben, und Nebenwirkungen der anionischen und/oder der Komplexkomponente sollten vernachlässigbar sein; erwünscht ist ferner eine hohe Bio-verfügbarkeit der Mg-Ionen. Aminosäure-Mg-Komplexe wie $\text{Mg}(\text{L-AspH})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Teilstruktur siehe rechts) erfüllen diese Kriterien (schwarz: O, gepunktet: Mg, schraffiert: N).



H. Schmidbaur*, H. G. Classen, J. Helbig
Angew. Chem. 102 (1990) **1122**... 1136

Asparagin- und Glutaminsäure als Ligan-den für Alkali- und Erdalkalimetalle: Strukturchemische Beiträge zum Fragen-komplex der Magnesiumtherapie

Von Sandwichkomplexen der P- und As-Ana-loga des Cyclopentadiens und Benzols bis hin zu Metallclustern mit Sb- und Bi-Atomen reicht die Palette der Komplexe mit den schweren Elementen der 5. Hauptgruppe. Die Parallelen zur Organischen Chemie und zur Festkörperchemie liegen auf der Hand. Die rechts gezeigte Umwandlung demonstriert die ungewöhnliche Reaktivität derartiger Verbindungen ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$).



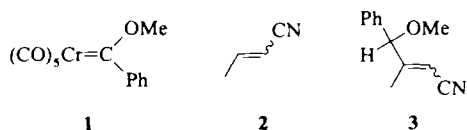
O. J. Scherer*

Angew. Chem. 102 (1990) **1137**... 1155

Komplexe mit substituentenfreien acycli-schen und cyclischen Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden

Zuschriften

Mit hoher Stereoselektivität und unter Inversion der Olefinkonfiguration wird der $\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ -Ligand von **1** in die $\beta\text{-C-H}$ -Bindung von (*E*)- und (*Z*)-**2** inseriert (**3**). In Cyclohexan bei 80 °C ist dies die Hauptreaktion und nicht wie erwartet die Bildung von Cyclopropanen. Die Befunde sprechen für eine Bildung von **3** über Metallacyclobutane, $\beta\text{-syn}$ -Eliminierung und reduktive Eliminierung.

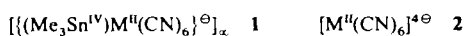


A. Wienand, H.-U. Reißig*

Angew. Chem. 102 (1990) **1156**... 1157

Stereospezifische Insertion des Carbenli-ganden eines Fischer-Carbenkomplexes in olefinische C-H-Bindungen

Weniger leicht oxidierbar als im Zeolith-Y-Superkäfig sind Methylviologen-Ra-dikalkationen MV^{2+} , die in das dreidimensionale Netz der Anionen **1** eingela-gert sind. Das räumlich offenbar sehr anpassungsfähige Netzwerk von **1** ver-mag auch die sperrigeren Benzylviologen-Radikalkationen einzulagern. Gegenüber Elektronenacceptor-Gast-Ionen wie MV^{2+} sind die Anionen **1** stär-kere Donoren als ihre unvernetzten Analoga **2**. $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$.

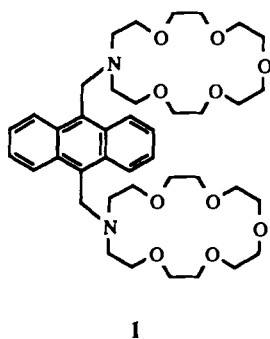


S. Eller, M. Adam, R. D. Fischer*

Angew. Chem. 102 (1990) **1157**... 1159

Metallorganische Wirt-Gast-Systeme als neuartige Charge-Transfer-„Ionenpaare“ mit dreidimensional vernetzten Donoren

Eine drastische Zunahme der Fluoreszenz-quantenausbeute beobachtet man, wenn **1**, das zwei Kronether-Einheiten und einen starren fluoreszierenden Spacer aufweist, mit einem α,ω -Alkandiyldiammonium-Ion der „richtigen“ Kettenlänge umgesetzt wird. Am effektivsten ist die pseudointramolekulare Cyclisierung bei der C_4 -Kette.

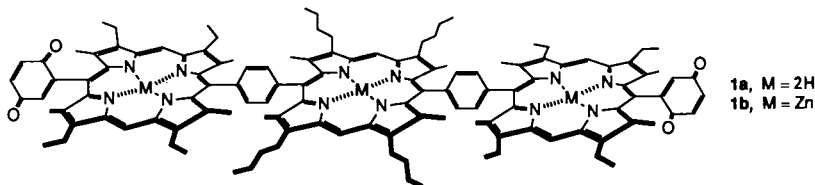


A. Prasanna de Silva*,
K. R. A. Samankumara Sandanayake

Angew. Chem. 102 (1990) **1159**... 1161

Fluoreszenzveränderungen durch Bindung von α,ω -Alkandiyldiammonium-Ionen an 9,10-Bis{(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecyl)methyl}anthracen: ein Sys-tem zur molekularen Längenerkennung

Die drei photoaktiven Porphyrinreste und die beiden Aczeptoreinheiten sollten 1 zu einem geeigneten Modell machen, um der Frage nach dem Wie des ersten Schritts der Ladungstrennung in photosynthetischen Reaktionszentren nachzugehen. Die statischen und dynamischen Elektronenspektren von 1 sprechen für einen „Superaustausch“, d. h. einen effizienten Elektronentransfer von allen drei Porphyrineinheiten zu den Chinoneinheiten.

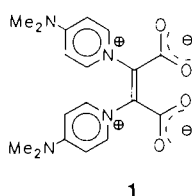


J. L. Sessler*, V. L. Capuano

Angew. Chem. 102 (1990) **1162**... 1164

Phenylenverknüpfte, chinonsubstituierte Porphyrintrimere

Eine chirale Konformation im Festkörper sowie eine Stapelstruktur mit raufenförmigen Hohlräumen sind die Folge elektrostatischer Wechselwirkungen der vier geladenen Substituenten in 1. Dieses Z-konfigurierte Doppelbetain ist ausgehend von Dichlormaleinsäureanhydrid und 4-Dimethylaminopyridin in drei Stufen erhältlich.

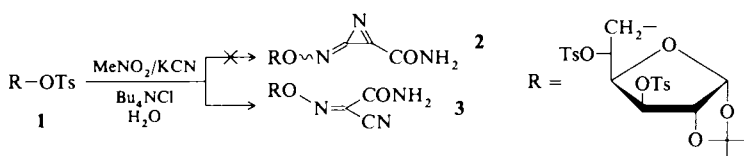


R. Weiss*, R. Roth, R. H. Lowack, M. Bremer

Angew. Chem. 102 (1990) **1164**... 1166

Elektrostatische Kontrolle der Molekül- und der Kristallstruktur eines olefinischen Doppelbetains

Schade, nicht das Azirinimin 2, wie kürzlich irrtümlich berichtet, sondern das strukturisomere Produkt 3 entsteht bei der Umsetzung des Tosylats 1 mit Kaliumcyanid und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser. Letzte Zweifel wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse von 3 behoben.



K. Banert*, E. Reißaus, H.-J. Deiseroth, C. P. Kluge, E.-M. Peters

Angew. Chem. 102 (1990) **1166**... 1168

Stabile Azirinimine? Eine Strukturberichtigung

Einen bequemen, phosgenfreien Zugang zu Arylsulfonylisocyanaten ermöglicht die Titelreaktion (a). Typische Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 20–100 °C und CO-Drücke von 20–50 bar; die Ausbeuten liegen in allen Fällen über 70%. Arylsulfonylisocyanate sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese von Herbiziden und pharmazeutischen Produkten vom Sulfonylharnstoff-Typ. M = Na⁺, K⁺; Aryl = Phenyl, *p*-Tolyl, 2-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 2-Naphthyl.

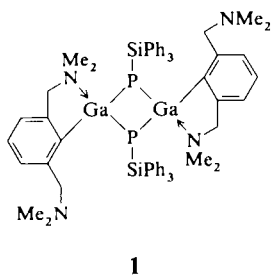


G. Besenyi, S. Németh, L. I. Simándi*

Angew. Chem. 102 (1990) **1168**... 1169

Eine neue Palladium-katalysierte Carboxylierung von aromatischen *N*-Chlorsulfonylamidaten zu Arylsulfonylisocyanaten

Die Herabsetzung der Lewis-Acidität am Ga-Atom durch intramolekular koordinierende Aminosubstituenten ist die wesentliche Voraussetzung für den Aufbau des Diphosphadigallatans 1. Analoge Ringsysteme waren bisher nur für die leichteren Elemente der Gruppen 13 und 15 bekannt. Die Ga-P-Bindung ist mit 2.338 Å um 0.1 Å kürzer als entsprechende Bindungen in intermolekularen Donor-Acceptor-Addukten der Zusammensetzung (RRGaPRR)₂.

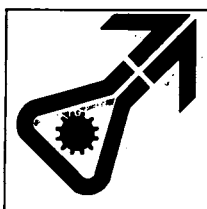


A. H. Cowley*, R. A. Jones*, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood*, S. G. Bott

Angew. Chem. 102 (1990) **1169**... 1171

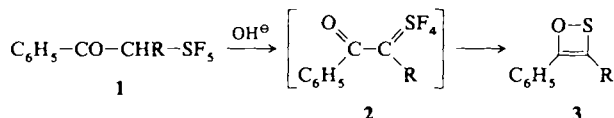
Synthese und Struktur eines Diphosphadigallatans: ein neuartiges, basenstabilisiertes Ga₂P₂-Ringsystem

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 5101 011 104 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. 1991 US\$ 520.00. 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.

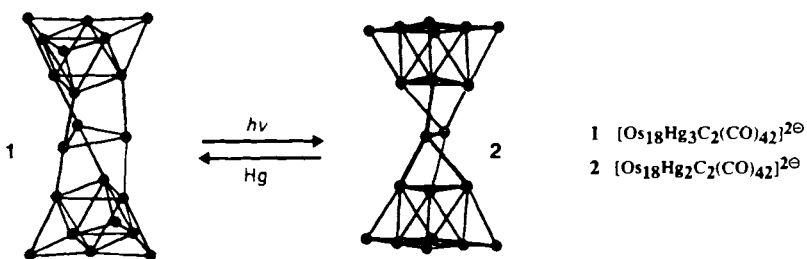


ACHEMA 91
FRANKFURT AM MAIN
9. - 15. 6. 1991

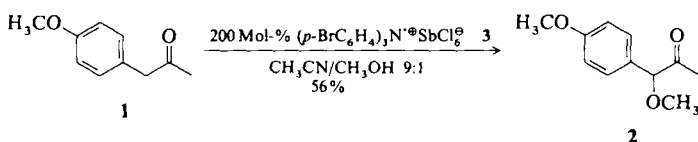
Dihydrooxathiete 3 statt der erwarteten Benzoylalkylidenschwefeltetrafluoride **2** entstehen bei der Behandlung von **1** mit NaOH. Diese Reaktion erfordert eine Verdrillung um die C=S-Bindung, die als Rotation, Pseudorotation oder Kombination beider Mechanismen erfolgen kann. R = H, Br.



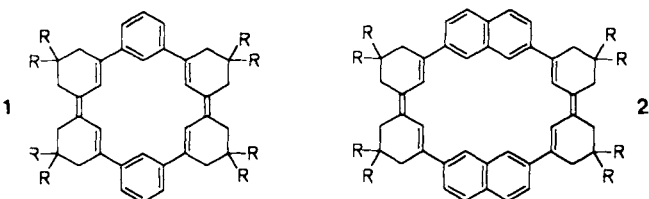
Photochromes Verhalten eines Metallclusters konnte erstmals beobachtet werden. Bei der unten skizzierten Reaktion wird tiefviolett **1** photochemisch zu burgunderrotem **2** und Hg gespalten, während unter Lichtausschluß die thermische Hg-Reinsertion zu **1** stattfindet.



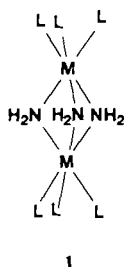
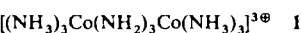
Daß das Radikalkation eines Enols stabiler ist als das eines Ketons ermöglicht es, Ketone über ihre Enol-Radikalkationen in α -Position mit Nucleophilen zu funktionalisieren. Beispielhaft ist die Reaktion **1** \rightarrow **2**. Geeignete Einelektronentransfer-Reagentien für diese neuartige Umpolungsreaktion sind Ammonium-Salze wie **3**.



Konfigurativ und konformativ fixierte Diarylhexatrien-Chromophore kennzeichnen die Verbindungen **1** und **2**, die durch doppelte McMurry-Kupplung erhalten wurden. Die UV/VIS-Spektren legen sowohl aufgrund der Lage als auch der Zahl der Banden nahe, daß **1** und **2** zwei Chromophore und nicht einen sich über den gesamten Cyclohexenring erstreckenden Chromophor aufweisen. R = H, CH₃.



Das hochsymmetrische Kation 1 des Salzes **1-Br₃**, das durch Umsetzung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak mit Hexammincobalt(III)-perchlorat und Fällung mit KBr zugänglich ist, ist eine wichtige, modellhafte Zwischenstufe der Kondensation von Ammin-komplexen. Der trigonal-bipyramidale Kern von **1** ist entlang der dreizähligen Achse gedehnt.



T. Henkel, T. Krügerke, K. Seppelt *

Angew. Chem. 102 (1990) **1171**...1172

Isomerisierung von Benzoylalkyliden-schwefeltetrafluoriden $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCR}=\text{SF}_4$ zu Dihydrooxathiet-Derivaten

E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, T. Kotch, A. J. Lees, J. Lewis*, M. McPartlin *

Angew. Chem. 102 (1990) **1172**...1174

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]$, ein photochemisch erzeugter Vielkern-Cluster, der reversibel Quecksilber in sein Metallgerüst einlagert

M. Schmittel*, A. Abufarag, O. Luche, M. Levis

Angew. Chem. 102 (1990) **1174**...1176

α -Umpolung von Ketonen über Enol-Radikalkationen – eine mechanistische Studie

F. Vögtle*, C. Thilgen

Angew. Chem. 102 (1990) **1176**...1178

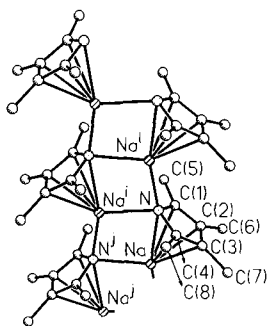
Makrocyclisch fixierte Diarylhexatriene

W. Frank*, K. Hoffmann, L. Heck *

Angew. Chem. 102 (1990) **1178**...1179

Das Tri- μ -amido-bis[triammincobalt(III)]-Kation: der erste dreifach amidoverbrückte Komplex

Aus einer Kombination von Amid-Brücken und π -gebundenen Dienyl-Liganden resultiert die vernetzte, doppelkettige Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol im Kristall. Die Überbrückung von je drei Na-Atomen durch einen Pyrrolyl-Liganden ergibt für das N-Atom die Koordinationszahl fünf. Das Metallatom ist siebenfach koordiniert.

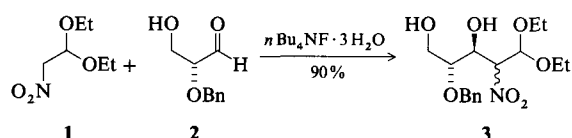


N. Kuhn*, G. Henkel, J. Kreutzberg

Angew. Chem. 102 (1990) 1179...1180

2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol – ein Azacyclopentadienyl-Ligand in neuartiger Brückenfunktion

Mit der hochstereoselektiven Nitroaldol-Addition von Nitroacetaldehyd-diethylacetal **1** und 2-*O*-Benzylglyceraldehyd **2** zu nur zwei der vier möglichen Diastereomere von **3** im Verhältnis 88:12 wurde ein ergiebiger Zugang zu beiden Enantiomeren von 2-Arabinosamin sowie zu 1,4-Didesoxy-1,4-iminolyxit (Glucosidase-Inhibitor) eröffnet. Die Gesamtausbeute über acht Stufen zum Lyxit beträgt 17%.

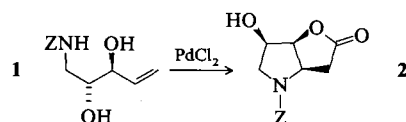


V. Wehner, V. Jäger*

Angew. Chem. 102 (1990) 1180...1182

Synthese von D- und L-2-Amino-2-desoxyarabiose sowie von D- und L-1,4-Didesoxy-1,4-iminolyxit durch ($C_2 + C_3$)-Nitroaldol-Addition mit 2-*O*-Benzylglyceraldehyd

Auf Substrate mit zwei freien OH-Gruppen ließen sich die bekannten Halogen- oder Pd^{II} -katalysierten Cyclisierungen ungesättigter Aminoalkohole erweitern (z. B. **1** \rightarrow **2**; Z = $COOCH_2Ph$). Die dadurch hochstereoselektiv in wenigen Stufen zugänglichen Iminolyxit-Derivate sind als potentielle Glycosidase-Inhibitoren interessant.

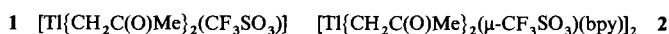


V. Jäger*, W. Hümmer

Angew. Chem. 102 (1990) 1182...1183

Cyclisierung *N*-geschützter 1-Amin-4-penten-2,3-diole zu *lyxo*-konfigurierten Desoxyiminozuckern (*cis*-Dihydroxypyrrolidinen); Synthese potentieller Glycosidase-Inhibitoren

Durch einfache Umsetzung von $Tl(CF_3SO_3)_3$ mit Trifluorsulfonsäure in Aceton ist der Diacetylkomplex **1** in 76% Ausbeute zugänglich. **1** reagiert mit 2,2'-Bipyridin zu **2** (81%). Im zentrosymmetrischen Dimer **2** sind die Tl-Atome verzerrt sechsfach koordiniert; die Triflat-Liganden dienen als Brücken. Bemerkenswert an der Struktur von **2** im Kristall und von **1** und **2** in Lösung ist, daß das Metallatom C- und nicht O-koordiniert ist.

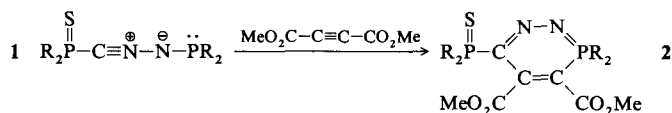


J. Vicente*, J.-A. Abad, G. Cara, P. G. Jones*

Angew. Chem. 102 (1990) 1184...1185

Synthese zweier Diacetyl-Tl^{III}-Verbindungen und Röntgenstrukturanalyse von $[Ti\{CH_2C(O)Me\}_2(\mu-CF_3SO_3)(bpy)]_2$

Schneller als die Nitrilimin-Einheit reagiert der Phosphino-Substituent im Nitrilimin **1**, R = $NiPr_2$, mit Dipolarophilen. Mit $MeO_2C-C\equiv C-CO_2Me$ entsteht so in 90% Ausbeute das Diazaphosphinin **2** in Form orangefarbener Kristalle. Einleitender Schritt dieser Reaktion dürfte ein elektrophiler Angriff am freien Elektronenpaar des λ^3 -Phosphoratoms sein.

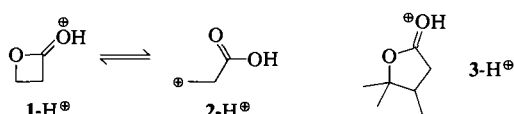


M. Granier, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand*

Angew. Chem. 102 (1990) 1185...1187

Ein *N*-Phosphino-C-thiophosphinoynitrilimin als formaler 1,4-Dipol: Synthese von 1,2,3 λ^5 -Diaza- und 1,2,4,3 λ^5 -Triaza-phosphininen

Anders als theoretisch vorhergesagt verhält sich protoniertes 2-Oxetanon **1-H⁺** in konzentrierter Schwefelsäure. Statt unter Abspaltung von protoniertem Kohlendioxid Ethylen zu liefern, isomerisiert es zum Carbenium-Ion **2-H⁺**, das mit protonierter Acrylsäure im Gleichgewicht steht. Gestützt wird dieser Mechanismus-Vorschlag durch Untersuchungen mit dem 4-*t*Bu-Analogon von **1-H⁺**, da sich hier das zu **2-H⁺** analoge Carbenium-Ion unter Methylgruppen-Wanderung umlagert, so daß **3-H⁺** als Produkt identifiziert wird.

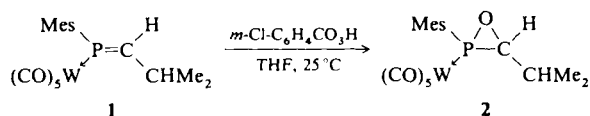


G. Asensio*, M. A. Miranda*, J. Perez-Prieto, M. J. Sabater, A. Simón-Fuentes

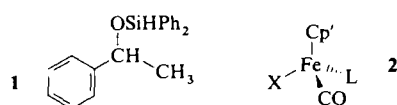
Angew. Chem. 102 (1990) 1187...1188

Isomerisiert oder decarboxyliert protoniertes Oxetanon? Ein Vergleich experimenteller und theoretischer Befunde

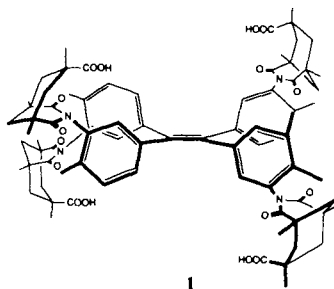
P-komplexierte Phosphaalkene werden nicht am Phosphor oxidiert, so das Ergebnis der Umsetzung des $W(CO)_5$ -Komplexes **1** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure. Das stabile Oxaphosphiran **2** entsteht unter Retention der *trans*-Konfiguration der P-C-Doppelbindung. Die P-C-Bindung im Ring ist mit 1.778 Å erstaunlich kurz. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.



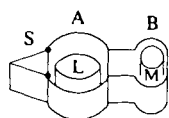
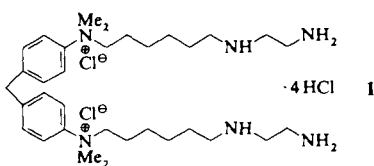
Quantitativ verläuft die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan zu 1, wenn $[Cp'Fe(CO)X]$ -Fragmente die katalytisch aktiven Spezies sind. Diese Fragmente entstehen aus den Fe-Komplexen **2** durch Phosphanabspaltung ($L = Ph_2P-NMe-CHMePh$, $X = Me, Ac$) oder Methylgruppenwanderung ($L = Me$, $X = CO$). Auch als Hydrierkatalysatoren sind einige der Komplexe geeignet. $Cp' = Cp$, Indenyl, 1-*tert*-Butylindenyl.



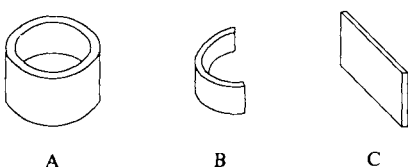
Ein allosterischer Effekt scheint dafür verantwortlich zu sein, daß das Gastmolekül **1** mit Hydrazin, Ethylendiamin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) 1:2-Komplexe bildet, wobei die zweite Assoziationskonstante um den Faktor 50, 200 bzw. 2 größer ist als die erste. Diese positive kooperative Wechselwirkung ist in den ersten beiden Fällen viel stärker als bei ditopen Kronenethern.



Eine lipophile Tasche bildet sich in 1, wenn Metall-Ionen wie Cu^{2+} oder Zn^{2+} zugesetzt werden. Dies wurde dadurch belegt, daß in Gegenwart von **1** mit zunehmender Metall-Ionen-Konzentration sowohl die Hochfeldverschiebung der α -H-NMR-Signale von Naphthalin als auch die Fluoreszenzintensität von Dansylamid zunehmen. Das Bild unten rechts zeigt schematisch die Bindung eines Metall-Ions M und eines organischen Moleküls L durch **1**.



Die Induktion von Dipolen durch N⁺-Zentren spielt offenbar eine wesentliche Rolle bei der Bindung von lipophilen Substraten an Rezeptoren. Dies ergaben Studien mit einem geschlossenen (Typ A), einem halboffenen (Typ B) und einem gestreckten Rezeptor (Typ C) sowie mehreren Arenen, Dichlor- und Diiodmethan.



S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey*

Angew. Chem. 102 (1990) **1188**... 1189

Epoxidation der P-C-Doppelbindung von Phosphaalken-Komplexen: Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Oxaphosphiran-Komplexes

H. Brunner, K. Fisch

Angew. Chem. 102 (1990) **1189**... 1191

Katalytische Hydrosilylierung oder Hydrierung an einer Koordinationsstelle von $[Cp'Fe(CO)X]$ -Fragmenten

F. Ebmeyer, J. Rebek, Jr.*

Angew. Chem. 102 (1990) **1191**... 1192

Kooperative Wechselwirkungen bei der molekularen Erkennung – die Bindung von Diaminen an eine Tetracarbonsäure

H.-J. Schneider*, D. Ruf

Angew. Chem. 102 (1990) **1192**... 1194

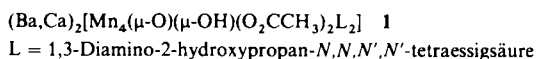
Ein synthetisches allosterisches System mit hoher Kooperativität zwischen polaren und hydrophoben Bindungszentren

H.-J. Schneider*, T. Blatter, P. Zimmermann

Angew. Chem. 102 (1990) **1194**... 1195

Wirt-Gast-Komplexe mit geschlossenen, halboffenen und gestreckten Rezeptoren: hydrophobe Effekte und induzierte Pol-Dipol-Wechselwirkungen

Ein Oxo(hydroxo)-verbrücktes $Mn^{II}Mn^{III}$ -Zentrum mit einem $(O \cdots H \cdots O)^{3-}$ -Kern charakterisiert das Komplexanion des Ba/Ca-Salzes **1**. Ba^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen sind mit dem Mn_4 -Zentrum über H-Brücken-gebundene Wassermoleküle verknüpft. Das Mn_4 -Zentrum hat die gleiche Oxidationsstufe wie der S_0 -Zustand des Reaktionszentrums vom Photosystem II (PSII). Die Katalase-Aktivität – Entwicklung von O_2 aus H_2O_2 – gleicht der des S_0 -Zustands von PSII und von Mn-Pseudocatalasen.

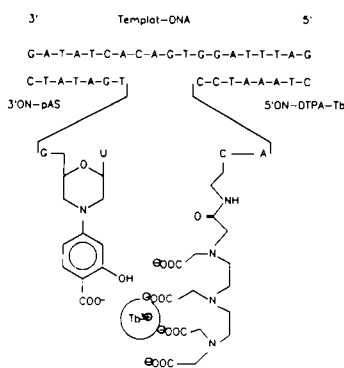


R. T. Stibrany, S. M. Gorun *

Angew. Chem. 102 (1990) **1195**...1197

Synthese, Struktur und Catalase-artige Wirkung eines neuartigen Oxo-verbrückten, vierkernigen Mangankomplexes mit kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen

Ein Komplex aus einem Tb^{3+} -Ion und zwei Chelatliganden bildet sich bevorzugt, wenn die Liganden durch Templat-gerichtete Bindung eines Paares entsprechend modifizierter Oligodesoxyribonucleotide an komplementäre DNA direkt benachbart sind (Bild rechts). Der Tb-Komplex ist ein Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer(FRET)-System mit langlebiger Tb^{3+} -Fluoreszenz, wodurch ein DNA-Hybridisierungsnachweis in flüssiger Phase ermöglicht wird. Aufgrund der Notwendigkeit einer direkten Nachbarschaft der beiden Oligonucleotid-Sonden ist die Methode für den schnellen Nachweis von Mutationen, Insertionen, Deletionen und Spleißstellen von Bedeutung.

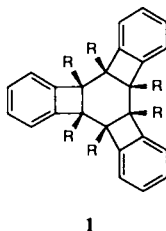


A. Oser, G. Valet *

Angew. Chem. 102 (1990) **1197**...1200

Nicht-radioaktiver DNA-Hybridisierungsnachweis durch DNA-Templat-vermittelte Bildung eines ternären Tb^{III} -Komplexes in rein flüssiger Phase

Ein bindungsfixiertes, planares Cyclohexangerüst charakterisiert das Tribenzo-anellierte *cis*-Tris[2.2.2]- σ -homobenzol **1** ($R = H$), das aus dem Cyclohexatrien-Vorläufer durch Hydrierung unter außergewöhnlich milden Bedingungen entsteht. Oberhalb $125^\circ C$ bildet sich durch eine konzertierte Retro-[2 + 2 + 2]-Cycloaddition ein Tribenzocyclododecahexaen. Photochemisch wandelt sich **1** hingegen in einen neuartigen Polycyclus um.

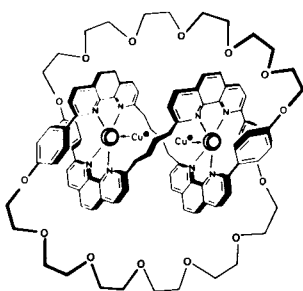


D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt *, S. Wolff

Angew. Chem. 102 (1990) **1200**...1202

Leichte Hydrierung des zentralen Cyclohexatriens von Tris(benzocyclobutadieno)benzol: Synthese und Struktur sowie thermische und photochemische Isomerisierung von all-*cis*-Tris(benzocyclobutadien)cyclohexan

Keinen Zweifel gibt es nun mehr an der Struktur der ersten, 1989 beschriebenen Kleeblattknoten-Verbindung. Die Röntgenstrukturanalyse der noch Cu-komplexierten Verbindung bestätigt die aus Massen- und NMR-Spektren abgeleitete Struktur. Zudem ergab sich, daß diese topologisch hochinteressante chirale Verbindung als Konglomerat der beiden Enantiomere kristallisiert.



C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard *, J.-P. Sauvage *

Angew. Chem. 102 (1990) **1202**...1204

Struktur einer an zwei Kupfer(I)-Zentren koordinierten Kleeblattknoten-Verbindung

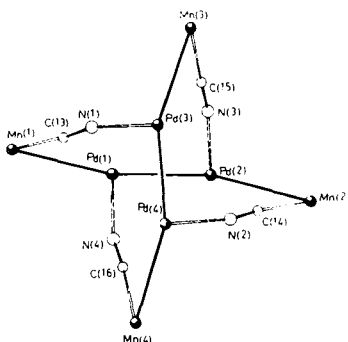
Ohne Peptidspaltung gelingt die Desamidierung von Peptidamiden mit einer aus Orangenschalen isolierten Peptidamidase. Diese ist praktisch unempfindlich bezüglich der Seitenkette der C-terminalen Aminosäure, so lange diese S-konfiguriert ist. Damit sollte einer stärkeren Nutzung der C-terminalen Amidschutzgruppe bei Peptidsynthesen nichts mehr im Wege stehen.

D. Steinke, M.-R. Kula *

Angew. Chem. 102 (1990) **1204**...1206

Selektive Desamidierung von Peptidamiden

Zwei über vier Cyanoliganden verbrückte Mn-Pd-Pd-Mn-Ketten bilden das „Rückgrat“ der Titelverbindung. Tiefviolette, luftstabile Kristalle entstehen quantitativ aus Na[CpMn(CN)(CO)₂] und [Pd₄(CO)₄(OAc)₄] in Toluol. Der topologisch interessante, acht-kernige Cluster ist das erste Beispiel eines Komplexes mit M-M-Bindungen und M-CN-M'-Brücken.



P. Braunstein*, B. Oswald,
A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini

Angew. Chem. 102 (1990) **1206**... 1209

Ein neuartiger Bindungstyp eines Cyano-
metallat-Liganden: Synthese und Struktur
des Mn₄Pd₄-Clusters [(OC)Pd(μ-NC)-
Mn(η-C₅H₄Me)(CO)₂]₄ mit orthogonal
angeordneten helicalen Einheiten

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Text und Graphik. Ein Leitfaden für die elektronische Gestaltung von Druckvorlagen in den Naturwissenschaften
C. Bliefert, C. Villain

E. Zass
Angew. Chem. 102 (1990) **1209**

Serendipity
R. M. Roberts

H. Hopf
Angew. Chem. 102 (1990) **1210**

Leukotrienes and Lipxygenases.
Chemical, Biological and Clinical Aspects
J. Rokach

V. Ullrich
Angew. Chem. 102 (1990) **1211**

Calixarenes
C. D. Gutsche

B. Dietrich
Angew. Chem. 102 (1990) **1211**

Autorenregister und Konkordanz A-338

Neue Geräte und Chemikalien A-340

Bezugsquellen A-351

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

Der Impact-Faktor der *Angewandten Chemie* steigt, und er ist seit 1985 höher als derjenige der wichtigsten Konkurrenten; desgleichen steigen der Manuskripteingang (um ca. 60 % seit 1985) und der Umfang (redaktioneller Teil von 1096 Seiten 1985 auf ca. 1600 Seiten in diesem Jahr). Um weiterhin die gewohnt hohe Qualität der *Angewandten Chemie* in Inhalt und Form gewährleisten zu können und dem Interesse von Lesern und Autoren gleichermaßen zu entsprechen, ist es leider 1991 nötig, die Preise für die Zeitschrift anzuheben. Dies sollte auch einen behutsamen weiteren Ausbau des redaktionellen Teils ermöglichen.

Nachdem die Bezugspreise für studentische und ordentliche GDCh-Mitglieder vier Jahre konstant gehalten werden konnten, mußte für 1991 eine leichte Erhöhung vorgenommen werden. Erstmals sind alle Preise **Inklusivpreise**, d. h. es werden keine Versandkosten mehr extra berechnet. Dies ist seit langem international üblich und macht die Preispolitik unseres Verlages für die Zukunft noch transparenter. Bei Versandkosten im Inland von ca. DM 21.00 in diesem Jahr bedeuten die neuen Preise für 1991 Preisanhebungen um maximal 7%. Wir bitten Privatbezieher und Bibliotheken um ihr Verständnis.

Redaktion und Verlag