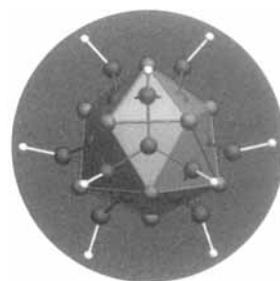


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

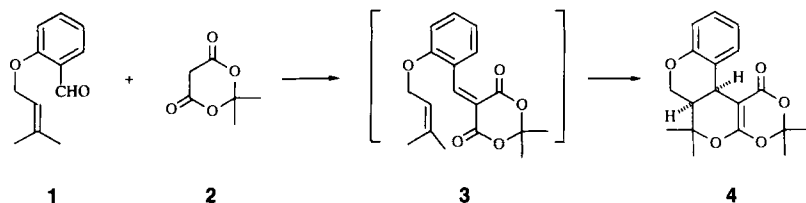
105 (1993) 2

Das Titelbild zeigt ein Modell des Clusters $[\text{Cu}_{29}\text{Te}_{16}(\text{PiPr}_3)_{12}]$, dessen Struktur mit den von intermetallischen Phasen bekannten Frank-Kasper-Polyedern beschrieben werden kann. Ein rotes Te_{15} -Frank-Kasper-Polyeder aus 26 Dreiecksflächen wird von dem blauen Cu_{29} -Cluster durchdrungen, und im Zentrum des gesamten Clusters befindet sich das sechzehnte Te-Atom, an das drei der Cu-Atome gebunden sind. Die PiPr_3 -gebundenen Cu-Atome liegen über zwölf der Te-Dreiecksflächen, vierzehn weitere unter den übrigen Flächen. Mehr über die Vielfalt der aus CuCl , $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ und Phosphanen erhältlichen Cluster berichten D. Fenske und J.-C. Steck auf den Seiten 254 ff. – In diesem Heft finden Sie auch eine sicherlich für alle Chemiker interessante Analyse des Gutachtersystems der „Angewandten“ von H.-D. Daniel auf den Seiten 247 ff.



Aufsätze

Einfach, effizient, hochselektiv und ressourcenschonend sind Synthesen komplexer organischer Verbindungen, z.B. von Wirkstoffen, bei denen mehrere Transformationen nach Art von Domino-, Tandem- oder Kaskaden-Reaktionen zu Sequenzen kombiniert sind und Intermediate nicht isoliert werden müssen. Die Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder-Reaktion des Aldehyds **1** mit Meldrumsäure **2** über **3** zu **4** ist ein Beispiel für sequentielle Transformationen, die in diesem Aufsatz systematisch klassifiziert werden.



L. F. Tietze*, U. Beifuss

Angew. Chem. **1993**, *105*, **137**...170

Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie – eine Synthesestrategie mit Zukunft

Was passiert bei heterogenen Reaktionen auf molekularem Niveau? Darüber wissen wir – anders als bei homogenen Reaktionen – recht wenig. Dieser Aufsatz befaßt sich mit dem festkörperchemischen Aspekt metallinduzierter Prozesse, beschreibt, wie man dem Reaktivitätsmaximum eines Metalls mit einfachen Mitteln nahe kommen kann, und zeigt, welchen Nutzen aktivierte Metalle in der organischen Synthese haben. Da die hohe Reaktivität eines Metalls nicht automatisch mit mangelnder Selektivität gleichzusetzen ist, sind viele heterogene Reaktionen auch in der Naturstoffchemie und bei polyfunktionellen Verbindungen anwendbar.

A. Fürstner*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **171**...197

Chemie von und mit hochaktiven Metallen

Durch modifizierte Substrate und Affinitätsmarkierungen können Informationen über die Eigenschaften und Strukturen der aktiven Zentren von Enzymen erhalten werden, bevor deren Aufbau durch Protein- oder Gensequenzierungen und Röntgenstrukturanalysen bekannt ist, wie das Beispiel der Aminoacyl-tRNA-Synthetasen zeigt. Bei diesen konnten durch Affinitätsmarkierungen einzelne wichtige Aminosäuren des aktiven Zentrums identifiziert werden; es gelang sogar, die Einteilung der Enzyme in zwei Klassen mit unterschiedlichen phylogenetischen Stammbäumen vorherzusagen.

F. Cramer*, W. Freist*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **198**...209

Aminoacyl-tRNA-Synthetasen: Einteilung in zwei Klassen durch Chemie an Substraten und Enzymen vorweggenommen

Lassen sich neue Reaktionen finden, wenn man Computer zu Hilfe nimmt? Die Autoren dieser Übersicht schildern ihre Versuche, Computerprogramme zu entwickeln, die Strukturen und Reaktionen generieren können, ohne auf eine Struktur- oder Reaktionsdatenbank zurückgreifen zu müssen. Sie vergleichen ihren Ansatz mit denen der empirischen und der semiformalen Syntheseplanung und schildern die ersten Laborerfolge, die durch Ergebnisse ihrer Programme IGOR und RAIN ausgelöst wurden.

I. Ugi*, J. Bauer, K. Bley, A. Dengler, A. Dietz, E. Fontain, B. Gruber, R. Herges, M. Knauer, K. Reitsam, N. Stein

Angew. Chem. **1993**, *105*, **210**...239

Die computerunterstützte Lösung chemischer Probleme – eine neue Disziplin der Chemie

Highlights

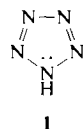
Reaktivität und katalytische Eigenschaften – gibt es doch auch hier Analogien zwischen Metallclustern und Metalloberflächen? Nachdem man in den achtziger Jahren immer mehr zu der Erkenntnis kam, daß sich wohl nur hinsichtlich Struktur und Bindungsverhältnisse derartige Analogien formulieren lassen, wecken neue Arbeiten von Chisholm et al. und Yates et al. wieder Hoffnung. Sie untersuchten die CO-Dissoziation in vierkernigen Wolframclustern bzw. an gering belegten Mo-Oberflächen. Diese laufen sehr ähnlich ab, unterscheiden sich aber in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten und in den Reaktionsgeschwindigkeiten.

B. C. Gates*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **240**...241

Weiterentwicklung der Analogie Metallcluster – Metalloberfläche

Stickstoffringe und -käfige sind nach ab-initio-Rechnungen extrem energiereiche und kinetisch labile Systeme, denen aber dennoch Minima auf den jeweiligen Energiehyperflächen zugeordnet werden können. Die Experimentatoren sind deshalb gefordert, Bedingungen zu finden, unter denen Verbindungen wie das unsubstituierte Pentazol **1** hergestellt und nachgewiesen werden können.



R. Janoschek*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **242**...244

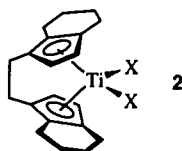
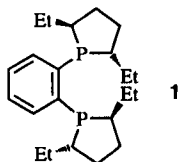
Pentazol und andere Stickstoffringe

Das große präparative Potential chiraler Übergangsmetallkomplexe zeigt sich aufs Neue bei der homogenen asymmetrischen Hydrierung von C=N-Bindungen, die bislang – im Gegensatz zur Hydrierung von funktionalisierten Olefinen oder Ketonen – nur mäßig selektiv durchgeführt werden konnte. Sowohl mit dem Katalysatorsystem Rh^I-**1** als auch mit dem *ansa*-Titanocenkomplex **2** (X₂ = 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diolat) als Katalysator konnten nun optisch aktive Amine in Enantiomerenüberschüssen bis zu 98 % *ee* hergestellt werden.

C. Bolm*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **245**...246

Enantioselektive Übergangsmetall-katalysierte Hydrierungen zur asymmetrischen Aminsynthese



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; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 675.00/725.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — 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.

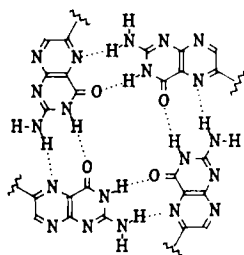
Kritik am Gutachtersystem – und natürlich konkret an Gutachtern – bekommt auch die Redaktion der *Angewandten Chemie* nur zu häufig zu hören. Da waren wir froh, als 1990 die Gesellschaft Deutscher Chemiker H.-D. Daniel erlaubte, im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Wissenschaftsforschung“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter strikter Wahrung der Anonymität von Gutachtern und Autoren unser Gutachtersystem zu untersuchen. Ein Teil der Ergebnisse, der schon Diskussionsstoff genug bieten dürfte, ist hier zusammengefaßt. Ausführlich werden die Ergebnisse in einem Buch präsentiert, das im Sommer bei VCH erscheint.

H.-D. Daniel*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **247**...251

Evaluation des Peer-Review-Verfahrens bei der *Angewandten Chemie*

Selbst bei Konzentrationen von nur 1 Gew.-% lassen sich in einer Lösung von Dikaliumfolat in Wasser makromolekulare Aggregate nachweisen. Ihre wahrscheinliche Struktur ist in Einklang mit den Ergebnissen von Untersuchungen an höher konzentrierten Lösungen, die zum Teil flüssigkristallines Verhalten zeigen. In ihnen liegen hexagonal angeordnete Säulen aus übereinander gestapelten Folat-Tetrameren (siehe rechts) vor.

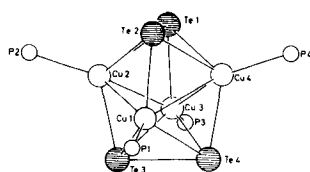


S. Bonazzi, M. M. De Morais, G. Gottarelli*, P. Mariani*, G. P. Spada

Angew. Chem. **1993**, *105*, **251**...254

Selbstorganisation und Flüssigkristallbildung von Folsäuresalzen

Frank-Kasper-Polyeder, die sich zur Strukturbeschreibung bei intermetallischen Phasen eignen, können auch genutzt werden, um die Strukturen der bei Umsetzungen von CuCl mit Phosphanen und $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ erhaltenen Cu-reichen Cluster zu beschreiben. Die Cu-arme Verbindung **1** dagegen enthält einen Cu_4 -Schmetterlingscluster mit zwei $\mu_4\text{-Te}_2^{2-}$ -Liganden (Strukturbild rechts).



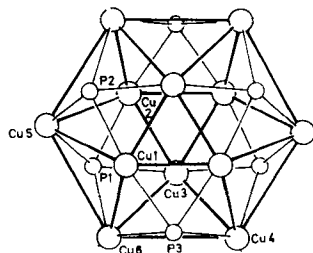
$[\text{Cu}_4\text{Te}_4(\text{PiPr}_3)_4]$ **1**

D. Fenske*, J.-C. Steck

Angew. Chem. **1993**, *105*, **254**...257

Neue Cu-Te-Cluster

Den Weg zu polymeren Kupferphosphiden markieren möglicherweise aus Kupferchlorid und funktionalisierten Phosphanen erhältliche Cu-Mehrkerncluster. Aus der Fülle der aus diesen Edukten zugänglichen neuen Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturen sei $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$ herausgegriffen, dessen zentrales Cu-P-Gerüst rechts gezeigt ist.

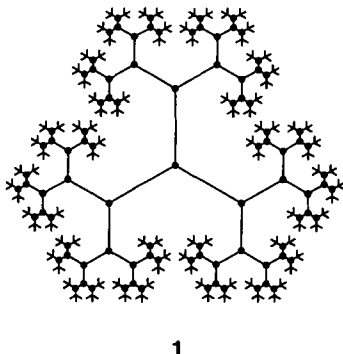


A. Eichhöfer, D. Fenske*, W. Holstein

Angew. Chem. **1993**, *105*, **257**...261

Neue Phosphido-verbrückte Kupfercluster

Aus 94 Monomereinheiten besteht 1, der größte bisher charakterisierte reine Kohlenwasserstoff ($\text{C}_{1134}\text{H}_{1146}$). Die dank ihrer Di-*tert*-butylphenylgruppen enorm gut – in Pentan (!) – lösliche Verbindung wurde aus der monodendronalen Vorstufe und Triiodbenzol unter Pd-Katalyse in 37% Ausbeute erhalten. Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektren belegen eindeutig die rechts gezeigte Struktur. Die Striche zwischen den als ausgefüllte Kreise gezeichneten Benzolringen entsprechen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten.



1

Z. Xu, J. S. Moore*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **261**...264

Synthese und Charakterisierung eines steifen Dendrimers mit hohem Molekulargewicht

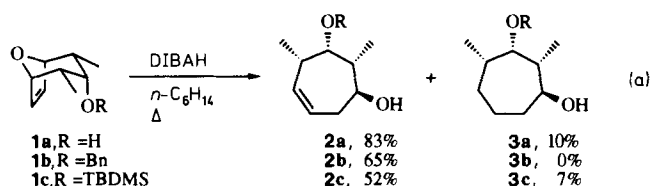
Der Anfang – oder das Ende – des metallischen Zustands ist in ligandenstabilisierten Au_{55} -Clustern erreicht. Als Quantenpunkte mit zwei letzten „schaltbaren“ Elektronen sind diese das Nonplusultra der Miniaturisierung und können als mikroelektronische „Quantengeräte“ (quantum devices) verwendet werden.

U. Simon, G. Schön, G. Schmid*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **264**...267

Die Verwendung von Au_{55} -Clustern als Quantenpunkte

Nicht durch Acetat-Aldolreaktionen, sondern durch reduktive Ringöffnung oxabicyclischer Verbindungen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) gelang die Synthese wichtiger Naturstoff-Vorstufen. Die in Gleichung (a) zusammengefaßten Reaktionen zeigen an einfachen Beispielen das Potential der Methode. TBDMS = $t\text{BuMe}_2\text{Si}$.

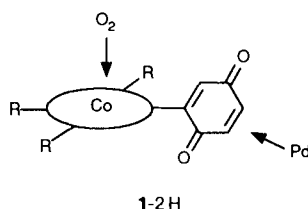


M. Lautens*, P. Chiu, J. T. Colucci

Angew. Chem. **1993**, *105*, **267**...269

Reduktive Ringöffnung von Oxabicyclen mit Diisobutylaluminiumhydrid – Anwendung bei der Synthese der C_{17} - C_{23} -Untereinheit von Ionomycin

Ein effizienter bifunktionaler Katalysator für die Titelreaktion ist Cobalttetra(hydrochinon)porphyrin **1**. Die oxidierte Form von **1** (rechts schematisch dargestellt, R = Hydrochinon) hat eine Einheit für die Wechselwirkung mit molekularem O_2 , eine andere für die Wechselwirkung mit dem Pd-Katalysator. So können Elektronen schnell vom Pd-Komplex auf O_2 übertragen werden.

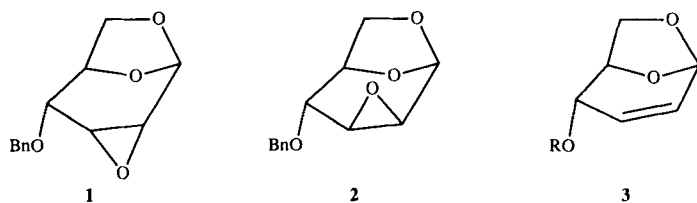


H. Grennberg, S. Faizon, J.-E. Bäckvall*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **269**...271

Cobalttetra(hydrochinon)porphyrin als wirkungsvoller Elektronenüberträger bei der aeroben Pd-katalysierten 1,4-Diacetoxylung von 1,3-Cyclohexadien

Die bisher nur schwer zugänglichen Dianhydropyranosen 1 und 2 können überraschend einfach und in guter Ausbeute in jeweils einem Schritt aus dem Pseudoglucalderivat **3** erhalten werden. Das verbrückte Glucosid **3** entsteht aus Glucal in einer für diesen Verbindungstyp neuartigen intramolekularen Ringschlußreaktion. R = H.

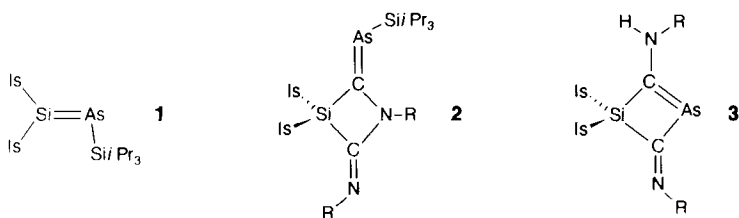


G. Lauer, F. Oberdorfer*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **271**...272

Ein einfacher Weg von Glucal zu Cerny-Epoxiden

Von der Si=As- zur C=As-Bindung gelangt man überraschend einfach durch Umsetzung des Arsilens **1** mit organischen Isocyaniden, wobei die Arsaalkene **2** entstehen. Diese reagieren mit Brønsted-Säuren unter Eliminierung von $i\text{Pr}_3\text{SiX}$ (X = F, Cl) zu den cyclischen Arsaalkenen **3**. Is = 2,4,6- $i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$; R = $n\text{-C}_6\text{H}_{11}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

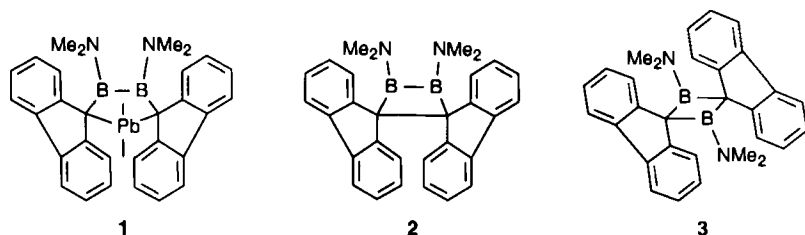


M. Drieß*, H. Pritzkow, M. Sander

Angew. Chem. **1993**, *105*, **273**...275

Neuartige Arsaalkene aus einem Arsaalenderivat und Isocyaniden

Im Sonnenlicht entsteht aus dem 1-Plumba-3,4-diborolan 1 das 1,2-Diboretan-Derivat **2**. Dieses lagert sich beim Erwärmen in das thermodynamisch stabilere 1,3-Isomer **3** um. **2** ist auch durch oxidative Kupplung des entsprechenden Diboratabutadien-Dianions zugänglich.



R. Littger, H. Nöth*, M. Thomann, M. Wagner

Angew. Chem. **1993**, *105*, **275**...277

1-Hetero-3,4-diborolane und zwei neue Wege zu 1,2-Diboretanen

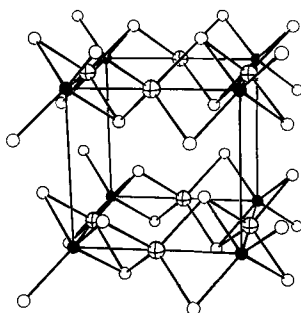
Unterhalb von 4.2 K tritt in Natriumnibaten Na_xNbO_2 für Werte von x zwischen 0.65 und 0.9 Supraleitung auf. In allen untersuchten Proben liegen zwei Phasen vor, eine natriumreiche, die isostrukturell mit NaNbO_2 ist, und eine natriumarme mit einer verwandten Schichtstruktur. Die letztere ist supraleitend.

M. A. Rzeznik, M. J. Geselbracht, M. S. Thompson, A. M. Stacy*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **277**...279

Supraleitung und Phasentrennung in Na_xNbO_2 ($x < 1$)

Intakte Tetrathiwolframat-Einheiten, durch Kupfer(I)-Ionen zu Schichten verknüpft, liegen in der Titelverbindung vor, die unter sehr milden Reaktionsbedingungen (135 °C, in Lösung) aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ hergestellt werden kann. Die Struktur dieses ternären Sulfids (Bild rechts) wurde durch Pulver-Röntgenbeugung ermittelt. $\oplus = \text{Cu}$, $\circ = \text{S}$, $\bullet = \text{W}$.

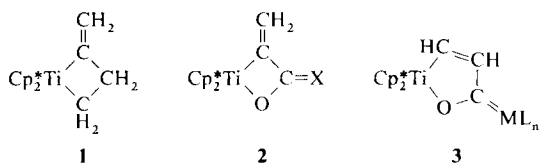


E. A. Pruss, B. S. Snyder, A. M. Stacy*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **279**...281

Ein neues ternäres Sulfid mit Schichtstruktur: Bildung von Cu_2WS_4 durch Reaktion von WS_4^{2-} mit Cu^+ -Ionen

Durch Ethylenabspaltung aus dem Titanacyclobutan 1 läßt sich das entsprechende Metallaallen $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ erzeugen, das sich in Abfangreaktionen überaus rasch differenziert verhält. So entstehen in Gegenwart von Kohlendioxid, Ketenen und Isocyanaten die viergliedrigen Titanacyclen **2** ($\text{X} = \text{O}$, CR_2 bzw. NR), während mit Metallcarbonylen $[\text{L}_n\text{MCO}]$ Fischer-Carben-Komplexe **3** mit einer planaren Metallacyclopenten-Einheit gebildet werden. $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.



R. Beckhaus*, I. Strauß, T. Wagner, P. Kiprof

Angew. Chem. **1993**, *105*, **281**...283

Überraschende Differenzierung bei der Cycloaddition von Cumulen und Heterocumulen an ein Vinylidentitanocen: Bildung vier- und fünfgliedriger Titanacyclen

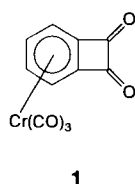
Bei der Umsetzung von BaO, SiO₂ und einem Überschuß an Ethylenglycol entsteht in 90 % Ausbeute $\text{Ba}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3] \cdot 3.25 \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, das erste, erstaunlich stabile Hexaalkoxysilicat. Dieser Komplex konnte röntgenographisch charakterisiert werden. Auch mit MgO und CaO gelingt die Reaktion; mit Alkalimetalloxiden bilden sich dagegen fünffach koordinierte Silicate.

M. L. Hoppe, R. M. Laine*, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf

Angew. Chem. **1993**, *105*, **283**...285

$\text{Ba}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$, ein aus Siliciumdioxid synthetisiertes Hexaalkoxysilicat

Wohl einer der gespanntesten Arenkomplexe überhaupt ist die Titelverbindung **1**, deren Reaktionsverhalten durch die Seitendifferenzierung des bicyclischen Liganden geprägt ist. Bei der Addition von Alkenylmetallreagentien führt dies zu einer idealen Konfiguration für doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen, die den Zugang zu benzoanellierten Cyclooctan-1,4-dion-Derivaten eröffnen.



M. Brands, R. Goddard, H. G. Wey, H. Butenschön*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **285**...287

η^6 -(1,2-Dioxocyclobutabenzol)tricarboxylchrom(0): Edukt für doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen unter besonders milden Bedingungen

Wie wird die Carboxygruppe von 1'-N-Carboxybiotin auf das Substrat übertragen?

Zur Aufklärung des kontrovers diskutierten Mechanismus wurde die Titelverbindung als Substrat für die Propionyl-CoA-Oxalacetat-Transcarboxylase eingesetzt. Sie wurde bei der Reaktion nicht carboxyliert, induzierte jedoch die CO₂-Abspaltung aus Oxalacetat. Eine plausible Erklärung dafür liefert diese Zuschrift.

H. Martini, J. Rétey*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **287**...289

Propionylaza(dethia)coenzym A als Pseudosubstrat der biotinhaltigen Transcarboxylase

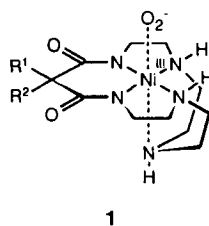
Hochrein und kristallin kann Iodazid IN₃ **1** durch Umsetzung von Silberazid und Iod in CFC₃ und anschließende Sublimation erhalten werden. Nach der Röntgenstrukturanalyse besteht **1** im festen Zustand aus zu Schichten angeordneten 1-N-Ketten, die zweifach koordinierte Iodatome enthalten. Die Strukturparameter der IN₃-Einheit stimmen auch gut mit den Ergebnissen einer ab-initio-Rechnung für **1** überein.

P. Buzek, T. M. Klapötke*,
P. von R. Schleyer*,
I. C. Tornieporth-Oetting*, P. S. White*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **289**...290

Iodazid

Sauerstoffempfindliche Nickel(II)-Komplexe mit makrocyclischen Liganden katalysieren die DNA-Spaltung ohne zusätzliche Oxidationsmittel, Initiatoren oder Bestrahlung. An dieser Reaktion, die ohne die Bildung von OH verläuft, könnten Superoxido-Ni^{III}-Komplexe **1** beteiligt sein. Die Reaktivität der Nickelkomplexe hängt stark vom Substitutionsmuster des Liganden ab, was zur Feinabstimmung für in-vivo-Anwendungen nützlich sein kann. R¹, R² beispielsweise F, H.



C.-C. Cheng, S. E. Rokita*,
C. J. Burrows*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **290**...292

Nickel(III)-katalysierte DNA-Spaltung mit Luftsauerstoff

Nur unter Druck stabil sind zwei neue Hochdruckmodifikationen von NaOH, die sich mit verfeinerten Röntgenmethoden erstmals strukturell charakterisieren ließen. Beide Strukturen erweisen sich als interessante Varianten allgemein verbreiteter Baumuster, die sich aus der nichtsphärischen Symmetrie der OH-Gruppen ergeben.

H. P. Beck*, G. Lederer

Angew. Chem. **1993**, *105*, **292**...293

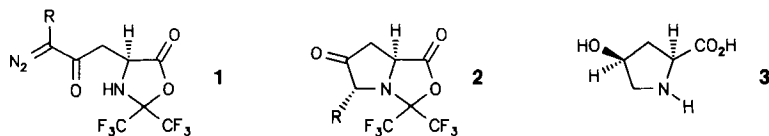
Zwei neue Hochdruckmodifikationen von NaOH

Mit Hexafluoraceton als Schutzgruppenreagens und ausgehend von L-Asparaginsäure ist die Diazocarbonylverbindung **1** erhältlich, aus der Rh-katalysiert das bicyclische Prolinderivat **2** entsteht. Wegen dessen konkaver Form gelingt die Bildung neuer Chiralitätszentren mit hoher Stereoselektivität, und 4-Oxo-L-Prolin, in 5-Stellung substituiertes 4-Oxo-L-Prolin und *cis*-4-Hydroxy-L-Prolin **3** sowie weitere Derivate sind sehr einfach zugänglich. R = H, CO₂Et.

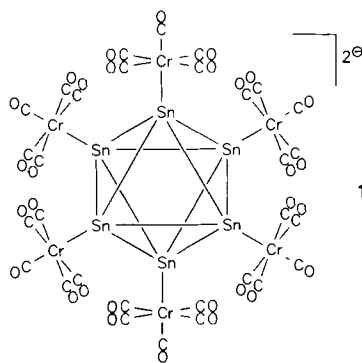
K. Burger*, M. Rudolph, S. Fehn

Angew. Chem. **1993**, *105*, **293**...295

Synthese von 4-Oxo-L-prolin- und *cis*-4-Hydroxy-L-prolin-Derivaten aus L-Asparaginsäure



Nicht nur ästhetisch reizvoll ist das Anion **1**, seine Isolierung als K-[2,2,2]Cryptand-Salz zeigt darüber hinaus erstmals, daß auch oktaedrische Hauptgruppenelementaggregate wie Sn₆²⁻ – das erste oktaedrische Zintl-Ion – existieren können.

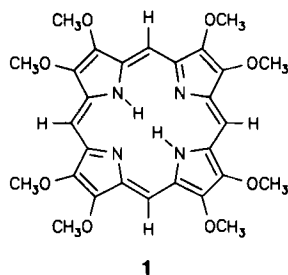


B. Schiemenz, G. Huttner*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **295**...296

Das erste oktaedrische Zintl-Ion: Sn₆²⁻ als Ligand in [Sn₆{Cr(CO)₅}₆]²⁻

Ein achtfach donorsubstituiertes Porphyrin mit freien *meso*-Positionen, **1**, konnte erstmals erhalten werden. Im Festkörper liegt jeweils eine der beiden Methoxygruppen an jedem Pyrrolring nahezu parallel zur Porphyrinebene, was eine Konjugation mit dem π -Elektronensystem des Makrocyclus ermöglicht. Dies tritt auch in den spektroskopischen Eigenschaften von **1** zutage, die sich von denen entsprechender Octaalkylporphyrine deutlich unterscheiden.

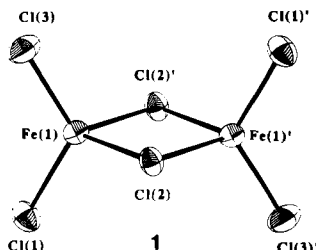


A. Merz*, R. Schropp, J. Lex

Angew. Chem. **1993**, *105*, **296**...298

2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxyporphyrin

Aus zwei kantenverknüpften FeCl_4 -Tetraedern mit zwei terminalen und zwei gemeinsamen verbrückenden Chloroliganden pro Metallzentrum ist das Titananion **1** (Strukturbild rechts) aufgebaut, das als Phosphoniumsalz isoliert werden kann. Der $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abstand in dieser präzedenzlosen zweikernigen Eisen(II)-Verbindung beträgt 3.350(4) Å.

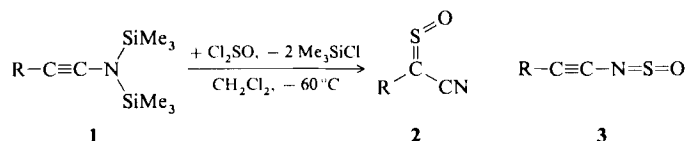


K. R. Dunbar*, A. Quillevéré

Angew. Chem. **1993**, *105*, **298**...300

Das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$: eine diskrete Form von Eisen(II)-chlorid

Cyansulfine **2** und nicht die erwarteten Alkynylsulfinylamine **3**, die als Vorstufen zu Alkynyldiazonium-Ionen und Alkynyl-Kationen dienen sollten, entstehen bei der Reaktion von bissilylierten Inaminen **1** mit Thionylchlorid. R = Ph, *t*Bu, *n*Pr, Cyclohexyl.

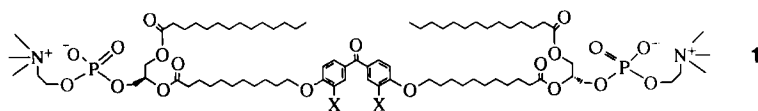


T. Schmid, M. Hanack*, C. Maichle, J. Strähle

Angew. Chem. **1993**, *105*, **300**...302

Cyansulfine: Eine unerwartete Reaktion von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)inaminen

Das Innere einer Membran effizient zu untersuchen sollte dank der hier beschriebenen Studien nun kein Problem mehr sein. In Vesikeln aus Phospholipiden integriertes **1** (X = H, D) reagiert bei Bestrahlung mit einer Selektivität bis zu 90% mit den Positionen $\omega-1$ und $\omega-2$ der Phospholipidketten, wenn zugleich Cholesterin in biologisch üblichen Mengen Bestandteil der Membran ist.



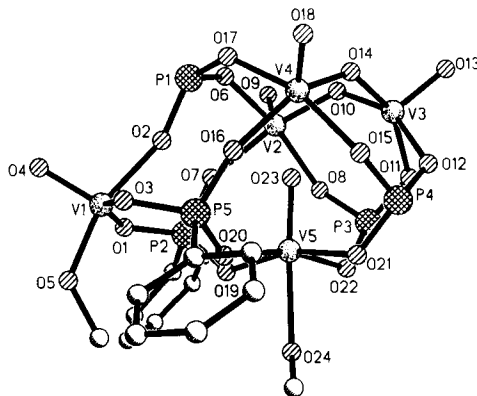
M. Yamamoto, W. A. Warnock, A. Milon, Y. Nakatani, G. Ourisson*

Angew. Chem. **1993**, *105*, **302**...304

Selektive Photomarkierung in der Mitte von Doppelschichten mit einer photosensitiven Transmembransonde

Ein unsymmetrisches schüssel-förmiges $[\text{V}_5\text{O}_5(\text{PhPO}_3)_4]$ -Grundgerüst (V2–V4, P1–P4) mit aufkondensierter V-O-Einheit (V1), das durch ein oktaedrisch koordiniertes V-Atom (V5) überdacht wird, bildet das Anion von **1** · CH_3OH . In diesem Hohlraum ist ein terminaler Oxoligand (O23) eingeschlossen (Phenylsubstituenten an P1, P3, P4 im Bild rechts weggelassen).

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2(\text{PhPO}_3)_5]$ **1**

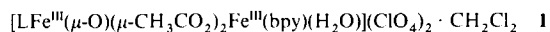


Q. Chen, J. Zubieta*

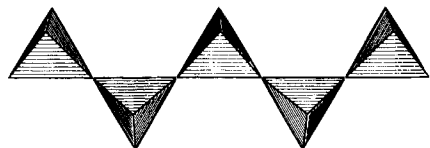
Angew. Chem. **1993**, *105*, **304**...306

Polyoxovanadiummanganophosphonate – Eigenschaften und Struktur einer ungewöhnlichen Pentavanadatverbindung mit einer ins Innere des Clusterhohlraums gerichteten V=O-Gruppe

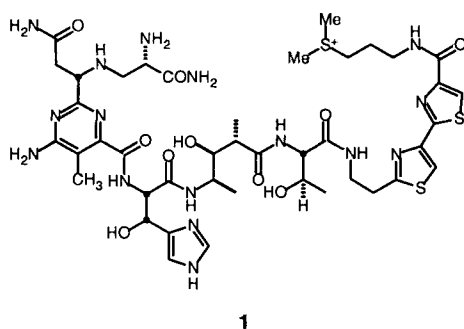
Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 zu O_2 und H_2O gelingt mit dem asymmetrischen Hämyerithrinmodellkomplex **1**, der eine labile Koordinationsstelle hat. Beim Katalysezyklus wird die Oxyhämyerithrinform mit koordiniertem Hydroperoxidoliganden durchlaufen. $\text{L} = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin.



Eine niederdimensionale Verknüpfung analog den Kettensilicaten kann auch in Phosphor(v)-nitriden auftreten: Als komplexes Anion in Ca_2PN_3 (Bild unten) liegen unendliche Ketten eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder vor.



Bleomycin ist ein wichtiges Pharmakon zur Krebsbehandlung. Jetzt gelang die Vervollständigung der Totalsynthese des Aglykons **1** von Bleomycin A_2 , der Hauptkomponente von Bleomycin. Entscheidende Schritte sind der Aufbau des Pyrimidinteils durch eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf sowie die diastereoselektive Addition eines Zinnolats an eine Imin-Gruppe.



Die hohe chemische und enzymatische Stabilität von Thioglycosiden war der Anlaß zur Synthese S-glycosylierter Cyclopeptide. Die strukturellen Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse konnten durch Konformationsanalyse mit 2D-NMR-Methoden und Moleküldynamik-Simulationen ermittelt werden. Diese Substanzen interessieren im Zusammenhang mit der Entwicklung wirkortspezifischer Medikamente.

B. Mauerer, J. Crane, J. Schuler, K. Wieghardt*, B. Nuber

Angew. Chem. **1993**, 105, 306...308

Ein Hämyerithrin-Modellkomplex mit Katalaseaktivität

W. Schnick*, V. Schultz-Coulon

Angew. Chem. **1993**, 105, 308...309

Ca_2PN_3 – ein neues Phosphor(v)-nitrid mit eindimensional unendlichen Ketten eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder

D. L. Boger*, R. F. Menezes, T. Honda

Angew. Chem. **1993**, 105, 310...311

Totalsynthese von (–)-Pyrimidoblamsäure und Deglycobleomycin A_2

M. Gerz, H. Matter, H. Kessler*

Angew. Chem. **1993**, 105, 311...313

S-glycosylierte Cyclopeptide

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Die Bioanorganische Chemie blüht – auch auf dem Buchmarkt

Bioanorganische Chemie
W. Kaim, B. Schwederski

The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life.
J. J. R. Fraústo, R. J. P. Williams

Bioinorganic Chemistry (Progr. Inorg. Chem. Vol. 38)
S. J. Lippard

Perspectives on Bioinorganic Chemistry, Vol. 1
R. W. Hay, J. R. Dilworth, K. B. Nolan

Massenspektrometrie. Eine Einführung
H. Budzikiewicz

The Chemical Synthesis of Peptides
J. Jones

H. Strasdeit
Angew. Chem. **1993**, 105, 314

D. Kuck
Angew. Chem. **1993**, 105, 317

H.-D. Jakubke
Angew. Chem. **1993**, 105, 318

Kirk/Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
Vol. 1: A to Alkaloids
Vol. 2: Alkanolamines to Antibiotics (Glycopeptides)
J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant

Photodissociation of Simple Molecules in the Gas Phase
H. Sato

Basic Principles of Membrane Technology
M. Mulder

Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis
J. Seyden-Penne

Metal-Surface Reaction Energetics. Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption and Surface Diffusion
E. Shustorovich

Physical Chemistry
R. A. Alberty, R. J. Silbey

Computational Chemistry. Structure, Interactions and Reactions
S. Fraga

Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy
P. T. Callaghan

Properties of Chemically Interesting Potential Energy Surfaces
D. Heidrich, W. Kliesch, W. Quapp

Semiclassical Mechanics with Molecular Applications
M. S. Child

Enantioselective Synthesis. Natural Products from Chiral Terpenes
Tse-Lok Ho

Graphics and Animation in Surface Science
D. D. Vvedensky, S. Holloway

Molekülphysik und Quantenchemie.
Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen
H. Haken, H. C. Wolf

State Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics,
Part 1: Experiment, Part 2: Theory
C.-Y. Ng, M. Baer

Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis
F. J. McQuillin, D. G. Parker, G. R. Stephenson

F. Nees
Angew. Chem. **1993**, *105*, **318**

F. Stuhl
Angew. Chem. **1993**, *105*, **319**

S. Bitterlich
Angew. Chem. **1993**, *105*, **320**

P. Metz
Angew. Chem. **1993**, *105*, **320**

H. Kühlenbeck
Angew. Chem. **1993**, *105*, **321**

G. Seyfang
Angew. Chem. **1993**, *105*, **322**

R. Janoscheck
Angew. Chem. **1993**, *105*, **323**

J. Frahm
Angew. Chem. **1993**, *105*, **324**

G. Frenking
Angew. Chem. **1993**, *105*, **325**

J. Manz
Angew. Chem. **1993**, *105*, **325**

V. Rautenstrauch
Angew. Chem. **1993**, *105*, **326**

K. Christmann
Angew. Chem. **1993**, *105*, **327**

B. Dick
Angew. Chem. **1993**, *105*, **328**

K.-H. Gericke
Angew. Chem. **1993**, *105*, **330**

H.-G. Schmalz
Angew. Chem. **1993**, *105*, **331**

Autorenregister und Konkordanz A-50

Neue Geräte und Chemikalien A-52

Bezugsquellen A-61

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