

- [2] Weitere Zusammenfassungen: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1971; *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969; c) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78.
- [3] G. Wittig, E. Stahnecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 69–93.
- [4] a) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784; b) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *ibid.* **1979**, *91*, 845–846 bzw. **1979**, *18*, 785; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337.
- [5] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273.
- [6] Zusammenfassungen: a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405; b) *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348–354.
- [7] a) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3293–3296; b) D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, *ibid.* **1958**, *80*, 4599–4601; c) G. Köblich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [8] a) T. Harada, T. Katsuhira, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5805–5807; b) D. Grandjean, P. Pale, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1155–1158.
- [9] J. Barluenga, M. A. Rodriguez, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567–5568.
- [10] a) A. Maercker, B. Bös, *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 67–71; b) *6th IUPAC Symp. on Organomet. Chem. directed towards Org. Synth.*, August 25–29, 1991, Utrecht, The Netherlands, Abstract A 11; c) B. Bös, *Über Bildungstendenzen, Folgereaktionen und Simulationen von 1,1-Dilithio-1-alkenen*, Shaker, Aachen, 1992; d) A. Maercker in *Lithium Compounds: Principles and Applications* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, A.-M. Sapce), Wiley, New York, im Druck.
- [11] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 7.
- [12] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) *Tetrahedron Lett.* **1979**, *4963–4966*; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.
- [13] H. Günther, A. A. Bothner-By, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3112–3119.
- [14] a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5035–5037; b) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachofí, J. Gawronska, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555.
- [15] a) P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2909–2912; b) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1424–1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1392.
- [16] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1849.
- [17] a) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1987**, *106*, 514–515; b) *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5237–5240; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 438–440; d) C. P. Vlaar, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2951–2952.

„Nichtkoordinierende“ Anionen

Von Konrad Seppelt*

Ein Anion, welches keinerlei Fähigkeit zur Koordination hat, ist in kondensierter Phase ebenso unmöglich wie ein freies Proton oder ein nacktes Fluorid-Ion. Aber in genau gleicher Weise wie es in den beiden letztgenannten Fällen gelingt, Zustände zu approximieren, bei denen die chemische Umgebung vernachlässigt werden kann, so können auch zunehmend schwächer koordinierende Anionen erhalten werden^[1]. Dies ist ein lohnendes Ziel: Zahlreiche Verbindungen mit Elementen in ungewöhnlichen Bindungssituationen wie R_3Si^+ , $Fe(Porphyrin)^+$, überhaupt viele Arten koordinativ ungesättigter Metall-Ionen könnten realisiert werden. Da kationische Alkylkomplexe von Metallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) als Einkomponentenkatalysatoren bei der Olefinpolymerisation fungieren, sind solche Systeme nicht zuletzt auch von großem technischem Interesse^[2].

Jedes Anion konkurriert in Lösung mit dem Lösungsmittel um die Kationenkoordination. So kann ein Anion in einem bestimmten System bereits dann als nichtkoordinierend gelten, wenn es schwächer koordiniert als das Lösungsmittel selbst. Aber die Grenzfälle der gänzlich unpolaren Lösungsmittel wie Alkane, perfluorierte Alkane und sogar Xenon zeigen, daß wir von nichtkoordinierenden Anionen in diesem Lösungsmittel noch weit entfernt sind, und schließlich sind bereits 1975 sogar in Komplexe des Typs $[M(CO)_5Xe]$ ($M = Cr, Mo, W$) mit dativer $Xe \rightarrow M$ -Bindung nachgewiesen worden^[3].

Es ist offensichtlich, daß bei einem schwach koordinierenden Anion die negative Ladung – von Sonderfällen abgesehen, wird man nur einfach geladene Anionen betrachten –

möglichst über eine große Zahl von Ligandenatomen verteilt sein sollte. Außerdem sollten die peripheren Atome möglichst Fluor- oder Wasserstoffatome sein, und nicht etwa besser koordinierende Sauerstoff- oder Chloratome. Die Löslichkeit der Salze mit schwach koordinierendem Anion in unpolaren Lösungsmitteln ist ebenfalls eine wichtige Voraussetzung.

Eine weitere Bedingungen ist die kinetische Stabilität gegen Ligandenabstraktion: Die immerhin nur mäßig stark koordinierenden Anionen BF_4^- , PF_6^- und SbF_6^- sind gegenüber elektrophilem Angriff instabil und spalten dabei F^- ab. Schließlich sollten die Anionen stabil gegenüber einem oxidativen Angriff sein. Dies schließt z.B. das Anion C_6O^- von der weiteren Betrachtung aus; von seiner mittlerweile vielfach belegten Fähigkeit, über die Sechsring-Sechsring-oppelbindungen an Metalle zu koordinieren, ganz zu schweigen.

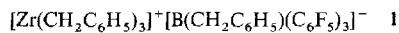
B(C_6H_5)₄⁻ und verwandte Anionen: Tetraarylborate als Liganden sind erst kürzlich Gegenstand eines Highlights^[1a] gewesen, so daß man sich hier auf eine Ergänzung beschränken kann.

In der Reihenfolge $ClO_4^- > BF_4^- > PF_6^- > B(C_6H_5)_4^-$ nimmt die Koordinationsfähigkeit ab. Als Koordinationsstelle von $B(C_6H_5)_4^-$ verbleibt das aromatische Ringsystem der Phenylgruppen, das an Metallatome zumeist η^6 koordiniert ist. Koordination über die C-H-Bindungen der Phenylringe ist jedoch noch nicht gefunden worden. Die Stärke der π -Wechselwirkung eines Phenylrings des Anions $B(C_6H_5)_4^-$ mit Metallen ähnelt der eines neutralen Benzolliganden, wenn man die Metall-C-Bindungslängen zum Maßstab nimmt^[4]. Da C_6F_6 ein weitaus schlechterer Komplexligand als C_6H_6 ist, wurden auch $B(C_6F_5)_4^-$ oder substituierte und partiell fluorierte Tetraphenylborate eingesetzt. Salze dieser

[*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

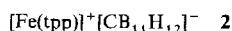
Anionen sind besonders gut löslich^[15], und in bisher keinem Fall konnte eine Phenyl-Metall- π -Wechselwirkung nachgewiesen werden. Als eines der typischen Beispiele sei $[\text{ZrCp}_2^*\text{R}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) genannt, welches stabil gegen Arylgruppenübertragung ist^[16]. Ein jüngstes Beispiel für die unterschiedliche Koordinationsfähigkeit von Phenyl- und Pentafluorphenylgruppen liefert der ionische Komplex **1**^[17]. Die Kristallstrukturanalyse von



1 zeigt, daß nur die Benzylgruppe und nicht die C_6F_5 -Gruppe als η^6 -Liganden fungieren. Das Zirconiumatom ist insgesamt an zwei Benzylliganden η^1 , an einen η^2 und einen η^6 gebunden.

Die Herstellung von triorganosubstituierten Silylkationen R_3Si^+ gelingt dennoch nicht mit dem Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4]^-$, weil durch Addition von Ether Kationen des Typs $\text{R}_2(\text{CH}_3)\text{SiOR}'^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{C}_4\text{H}_3\text{Si}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) gebildet werden^[18]. Der Stand der Diskussion über Existenz oder Nichtexistenz von Silylkationen ist kürzlich zusammengefaßt worden^[19]. Vielleicht hilft der Austausch des dimeren Brenzkatechin-Anions in $[\text{Cp}_2^*\text{SiH}]^+ - [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4]^-$, durch ein ausgeprägt nichtkoordinierendes Anion, das postulierte Silylkation^[10] in kristalliner Form zu erhalten.

$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$: Ausgehend von dem auf vielfältige Weise koordinierenden BH_4^- gelangt man gedanklich durch Vergrößerung dieses Anions zu polyedrischen Boranen und Carboranen, von denen sich $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ als sehr schwach koordinierend erweist. Der am stärksten hydridische Wasserstoffsubstituent H(12), d. h. der dem C-Atom gegenüberstehende, beteiligt sich bevorzugt an Metall- \cdots H-B-Brücken^[11], z.B. in $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+[\text{HB}_{11}\text{CH}_{11}]^-$. Der ionische Porphyrineisen-Komplex **2** (tpp = Tetraphenylporphyrin) zeigt die bis-



lang schwächste Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen, die kürzesten Fe-N-Abstände und die geringste Versetzung des Eisenatoms aus der Porphyrinebene^[12, 13] (Abb. 1). Damit ist man in $\text{Fe}(\text{tpp})^+$ einem quadratisch-planar umgebenen Fe^{3+} -Ion bereits ganz nahe gekommen.

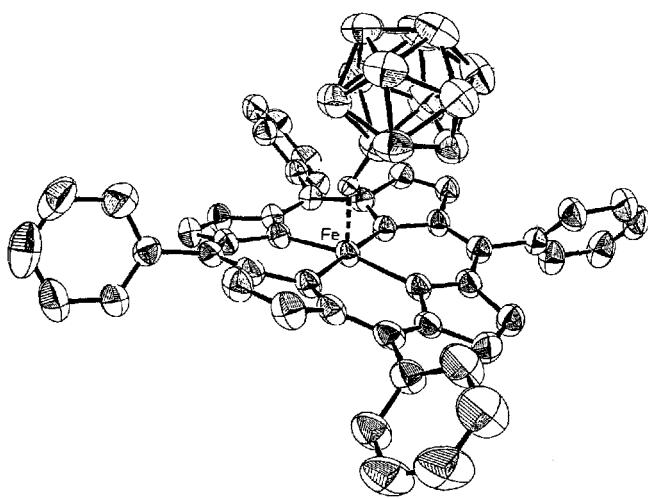
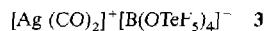


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [10]. Der Fe-H-Abstand beträgt 182(4) pm.

$\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6^-$ und verwandte Anionen: Vergrößert man F^- gedanklich zu OTeF_5^- , so geht ein Großteil der Koordinationsfähigkeit verloren, während die Fähigkeit zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen (\approx Elektronegativität) weitgehend erhalten bleibt^[14].

OTeF_5^- zeigt koordinierende Wirkung durch das Sauerstoffatom. Es ist dem isoelektronischen SbF_6^- und dessen Homologen dadurch noch unterlegen. Dennoch ist z.B. $\text{Ag}^+\text{OTeF}_5^-$ sehr gut in CH_2Cl_2 löslich, ganz im Gegensatz zu $\text{Ag}^+\text{SbF}_6^-$ und Ag^+BF_4^- ^[15]. Da außerdem die OTeF_5^- -Gruppe nur ein einziges starkes Donoratom hat, verbleiben die Metallkomplexe koordinativ ungesättigt. $\text{Ag}^+\text{OTeF}_5^-$ koordiniert unter anderem CH_2Cl_2 und Kohlenmonoxid^[16].

Um diese auffallenden Eigenschaften weiter zu verstärken, wurden komplexe Anionen des Typs $\text{A}(\text{OTeF}_5)_m^-$ mit $m = 1, 2$ und $n = 4, 6$ aufgebaut. A kann auf vielfältige Weise variiert werden, und die Anionen sind durch Metathesereaktionen leicht herstellbar. $\text{B}(\text{OTeF}_5)_4^-$ ist zwar deutlich instabil und spaltet leicht eine OTeF_5^- -Gruppe ab, dennoch konnte damit erstmals ein Dicarbonylsilber-Komplex hergestellt werden, das Kation in **3**, dessen spektroskopische und struk-



turelle Untersuchung die prinzipielle Schwäche der Ag-CO-Bindung bestätigte (Abb. 2).

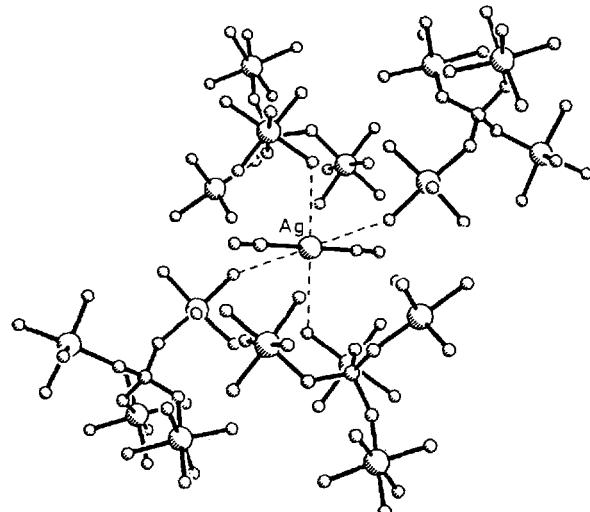


Abb. 2. Die Koordinationssphäre des Silberatoms in **3** [17]. Die $\text{Ag} \cdots \text{F}$ -Abstände zu den nächsten F-Atomen der OTeF_5^- -Gruppe betragen 296(1) und 309(2) pm. Erst die Schwäche dieser Koordination ermöglicht die Existenz des Carbonylkomplexes.

Hier läßt sich das Prinzip verdeutlichen: Das bislang unbekannte $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ bildet sich trotz der Schwäche der Ag-CO-Bindung, weil die Koordination von Ag^+ durch das Anion noch schwächer ist^[17]. $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6^{2-}$ und $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6^-$ sind bekannt^[18, 19] und erweisen sich als besonders schwach koordinierende Anionen^[20]. Sie sind außerordentlich stabil gegen Oxidation, gegen den Verlust einer ganzen OTeF_5^- -Gruppe ($^{18}\text{OTeF}_5^-$ wird nicht in $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6^-$ eingebaut), und sind, wie alle Anionen, die OTeF_5^- enthalten, sehr stabil gegen F^- Abspaltung.

$\text{Ag}_2^+\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6^{2-}$ ist in $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ und CH_2Cl_2 gut löslich, in letzterem so gut, daß die quantitative Bestimmung der Löslichkeit schwerfällt. Es kristallisiert als $[\text{Ag}^+(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]_2$.

$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6^{2-}$ mit nur je zwei ganz schwachen $\text{Te}-\text{F}\cdots\text{Ag}$ Kontakten von über 300 pm Länge^[20]. Von Verbindungen mit den Anionen $\text{Ti}(\text{OTeF}_3)_6^{2-}$ und $\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6^-$ wird sicher noch viel zu hören sein.

Ausblick: Viele andere schwach koordinierende Anionen sind denkbar, so z.B. Heteropolyanionen wie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ^[1b]. Bis jetzt hat aber jedes der aufgezeigten Systeme noch Schwächen. Die Verwendung von Fluor in der äußeren Sphäre von idealerweise meist großen, kugelförmigen Anionen ist hinreichend für Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 und Chlorfluorkohlenwasserstoffe. In Kohlenwasserstoffen sollte sich aber die schwache Koordinationsfähigkeit der Fluoratome wieder bemerkbar machen, und letztlich sind alle Fluorverbindungen gegenüber Lewis-Säuren wie Fe^{3+} eigentlich instabil. Das ideale nichtkoordinierende Anion sollte also eine kugelförmige Kohlenwasserstoffoberfläche haben und die negative Ladung im Inneren tragen, wobei wieder eine gewisse Oxidationsempfindlichkeit ins Spiel kommt.

Daß die Herstellung schwach koordinierender Anionen an unerwarteter Stelle Bedeutung erlangt, zeigt die Tatsache, daß das Lithiumsalz der Säure $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ^[21] als in Ethern besonders gut lösliches Lithiumsalz mit hoher Ioneneleitfähigkeit und extremer Oxidationsstabilität in wiederaufladbaren Lithiumbatterien Verwendung findet^[22]. Diese Entwicklung könnte die bisherige Batterietechnik revolutionieren.

[1] Das erste „Highlight“ zu diesem Thema: a) M. Bochmann, *Angew. Chem. 1992, 104*, 1206–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31*, 1181–1182.

b) Übersichtsartikel über schwach koordinierende Anionen: S. H. Strauss, *Chem. Rev. 1993, 93*, 927–942.

- [2] W. Kaminsky, H. Sinn, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer, New York, 1988.
- [3] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc. 1975, 97*, 4791–4800.
- [4] C. J. Krüger, A. L. Du Preez, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974*, 1302–1305.
- [5] M. Brookhart, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113*, 2777–2779.
- [6] G. G. Hlatky, *Abstr. 204th Am. Chem. Soc. Natl. Meet.*, Washington DC, 1992, INOR 387.
- [7] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Imminzi, *J. Am. Chem. Soc. 1993, 115*, 1160–1162.
- [8] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc. 1992, 114*, 6697–6700.
- [9] P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992*, 1333–1338.
- [10] P. Jutzi, E.-A. Bunte, *Angew. Chem. 1992, 104*, 1636–1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31*, 1605–1607. Jüngste Versuche zur Darstellung von Silylkationen mit schwach koordinierenden Anionen: J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993*, 383–384; Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *ibid. 1993*, 384–386.
- [11] D. J. Liston, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc. 1989, 111*, 6643–6648.
- [12] C. P. Gupta, G. Lang, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, K. Shelly, C. A. Reed, *Inorg. Chem. 1987, 26*, 3022–3030.
- [13] K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc. 1986, 108*, 3117–3118.
- [14] K. Seppelt, *Angew. Chem. 1982, 94*, 890–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21*, 877–888.
- [15] M. R. Colsman, T. D. Newbound, L. J. Marshall, M. D. Noiro, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, J. S. Frye, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc. 1990, 112*, 2349–2362.
- [16] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113*, 6277–6280.
- [17] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem. 1993, 32*, 373–374.
- [18] K. Schröder, F. Sladky, *Chem. Ber. 1980, 113*, 1414–1419.
- [19] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1988, 561*, 132–138.
- [20] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc. 1992, 114*, 10995–10997.
- [21] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem. 1988, 27*, 2135–2137.
- [22] L. A. Dominey, WO-B 92/02966, US-A 91/05262, 1992; L. A. Dominey, T. J. Blakley, V. R. Koch, *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1990, 25*, 382–384; *Chem. Abstr. 1991, 114*, 105 617g.

Lineare Arachidonsäuremetaboliten mit biologischer Aktivität – der erste endogene Cannabinoidrezeptor-Ligand

Von Wolf D. Lehmann* und Gerhard Fürstenberger

Eine wichtige Funktion von Zellmembranen ist die als Vorratskompartiment für mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Durch in die Membranen miteingelagerte Antioxidantien wie Vitamin E sind diese besonders empfindlichen Fettsäuren dort vor Radikal-induzierten Peroxidationsreaktionen wirksam geschützt, und sie liegen ausschließlich verestert vor, so daß sie von zellulären Enzymen, beispielsweise Lipoxygenasen oder Prostaglandin-H-Synthasen, die bevorzugt freie Fettsäuren als Substrat akzeptieren, nicht angegriffen werden können. Die wichtigsten mehrfach ungesättigten Fettsäuren bei nicht-marinen Säugern sind Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure) mit zwei und Arachidonsäure (5,8,11,14-Icosatetraensäure) mit vier nicht-konjugierten *cis*-Doppelbindungen. Der Arachidonsäurerest ist unter anderem der bevorzugte Substituent am Glycerin-C2-Atom von Phosphatidylcholin, einem wichtigen Membranbestand-

teil. Im Cytosol unstimulierter Zellen liegt die Konzentration an freier Arachidonsäure in der Größenordnung von $0.1 \mu\text{M}$; dies ist deutlich unterhalb der K_m -Werte von etwa $10 \mu\text{M}$ von wichtigen Arachidonsäure-metabolisierenden Enzymen. Bei der Regulierung aller Stoffwechselwege, die über freie Arachidonsäure verlaufen, spielt daher deren Freisetzung aus dem Membran-Pool an veresterten Fettsäuren über die Phospholipasen A₂, C oder D entweder allein oder im Zusammenspiel mit Diacylglycerin-Lipase oder -Kinase eine Schlüsselrolle. Diese Wege sind in der oberen Hälfte von Abbildung 1 dargestellt.

So freigesetzte Arachidonsäure wird in Zellen entweder reverestert oder rasch zu biologisch hochaktiven Metaboliten umgesetzt. Der Angriff einer Prostaglandin-H-Synthase leitet die Bildung von *cyclischen Metaboliten* (Prostaglandinen, Prostacyclinen, Thromboxanen) der Arachidonsäure ein, deren Struktur und Funktion besonders seit Anfang der sechziger Jahre intensiv erforscht wurden. Die Bedeutung des linearen Stoffwechselwegs, der z.B. durch eine Lipoxy-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. D. Lehmann, Dr. G. Fürstenberger
Deutsches Krebsforschungszentrum
Im Neuenheimer Feld 280, D-69120 Heidelberg