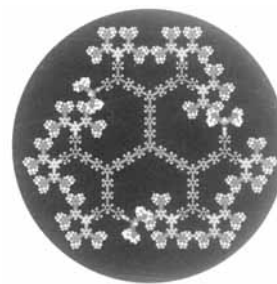
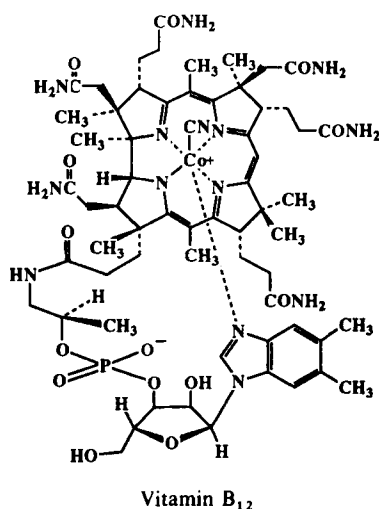


Das Titelbild zeigt ein Kalottenmodell von  $C_{1398}H_{1278}$ , einem aus 127 Phenylacetylen-Einheiten aufgebauten Dendrimer, dem größten bislang hergestellten reinen Kohlenwasserstoff. Damit haben Moore et al. ihren eigenen mit  $C_{1134}H_{1146}$  aufgestellten Rekord (*Angew. Chem.* 1993, 105, 261) selbst gebrochen. Dem raschen Aufbau dieses formstabilen(!) Riesenmoleküls, das laut Molekülmodellen und Ausschußchromatographie einen Durchmesser von 125 Å hat, – die fünf Generationen sind durch die unterschiedlichen Farben der vom zentralen Benzolring ausgehenden, sich viermal verzweigenden Arme symbolisiert – liegt eine neuartige Synthesestrategie zugrunde, bei der ein lineares Wachstum der einzelnen Monomereinheiten pro Generation mit dem konvergenten Aufbauschema von Dendrimeren verknüpft wird. Dendrimere interessieren nicht nur wegen ihrer ungewöhnlichen Molekülarchitekturen – die Darstellung hier beispielsweise läßt auch an Gebilde ganz anderer Größenordnung wie Schneeflocken denken –, sondern vor allem auch als Ausgangsstoffe für neuartige funktionelle Materialien. Mehr über die Herstellung und Charakterisierung dieses und verwandter Dendrimere berichten Moore et al. auf S. 1394ff.; daß die Dendrimerchemie blüht, zeigen auch die Arbeiten von Mülhaupt et al. (S. 1367ff.) sowie de Brabander-van den Berg et al. (S. 1370ff.). – Auch aus der Anorganischen Chemie sind weitere kühne Vorstöße in den Bereich von „Nanostrukturen“ zu vermelden: Fenske et al. (S. 1364ff.) synthetisierten den diskreten Clusterkomplex  $[Cu_{146}Se_{73}(PPh_3)_{30}]$ , der sich als eine Phosphan-umhüllte  $Cu_2Se$ -Partikel beschreiben läßt.



## Aufsätze

Langsam wird der Schleier des Geheimnisses gelüftet, der so lange über dem genauen Mechanismus der Vitamin- $B_{12}$ -Biosynthese lag. Die Identifizierung der Gene für die beteiligten Enzyme, deren Überexpression sowie deren  $^{13}C$ -Markierungen und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen waren und sind entscheidend bei der Aufklärung dieses chemischen Kriminalfalles, so daß es nicht unpassend ist, die Hauptkapitel mit Sherlock-Holmes-Zitaten zu beginnen.



A. I. Scott \*

*Angew. Chem.* 1993, 105, 1281...1302

Wie die Natur Vitamin  $B_{12}$  synthetisiert – ein Überblick über die letzten vier Milliarden Jahre

**Erhöhte metabolische Stabilität, bessere Bioverfügbarkeit und größere Wirkungs-  
dauer** zeichnen Peptidmimetica, d. h. Verbindungen, die Peptide in ihrer Inter-  
aktion mit Rezeptoren ersetzen können, gegenüber nativen Peptiden aus. Pep-  
tidmimetica können zur Untersuchung peptiderger Systeme oder als  
Medikamente eingesetzt werden. Bisher erfolgte ihr Design weitgehend empi-  
risch (Modifizierung nativer Peptide, Optimierung von Leitstrukturen), doch  
ein rationales Design, basierend auf Strukturuntersuchungen und Konforma-  
tionsenergiestudien, etabliert sich langsam.

A. Giannis\*, T. Kolter

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1303**...1326

Peptidmimetica für Rezeptorliganden –  
Entdeckung, Entwicklung und medizini-  
sche Perspektiven

**Zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen unter unkonventionellen Bedingungen**  
– in nahezu elektrolytfreien Lösungen, in unpolaren Lösungsmitteln, im Fest-  
körper und sogar in der Gasphase – eignen sich „Ultramikroelektroden“, d. h.  
Elektroden mit Durchmessern im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die bei kleinen Vorschubge-  
schwindigkeiten durch die Größe der Elektrode veränderte Meßzeitskala und  
komplementär hierzu die geringen *iR*-Effekte bei sehr hohen Vorschubge-  
schwindigkeiten ermöglichen zudem die cyclovoltammetrische Untersuchung  
besonders schneller homogener und heterogener Elektrodenprozesse.

J. Heinze\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1327**...1349

Elektrochemie mit Ultramikroelektroden

## Highlights

**Die supramolekulare Chemie mit Bor-Kohlenstoff-Clustern** hat durch zwei Alt-  
meister der Borchemie wesentliche neue Impulse erhalten: Hawthorne et al.  
berichteten in einer Reihe von Arbeiten über „Mercuracarboranden“, Makro-  
cyclen aus drei oder vier  $\text{C}_2\text{B}_{10}$ -Carboranen, die über die entsprechende Zahl  
von Hg-Atomen verknüpft sind, und deren Komplexierungsverhalten, das an  
Kronenether mit inverser Ladungsverteilung denken läßt; Wade et al. (siehe  
Zuschrift auf S. 1402 f.) gelang die Darstellung eines Makrocyclus, in dem sich  
drei *meta*-Phenyl- und drei *meta*-Carborandiyleinheiten abwechseln und der  
nicht nur als ungewöhnliche Wirtverbindung, sondern auch als Ausgangsmate-  
rial für neuartige Metallkomplexe einiges verspricht.

R. N. Grimes\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1350**...1352

Carborane, Antikronen und große Räder

**In der gezielten stereoselektiven Lenkung von Reaktionen** und in Versuchen zur  
Anwendung in der Therapie sind neue Impulse aus der Chemie der Antikörper-  
katalysatoren erkennbar. Des weiteren lassen aktuelle Entwicklungen im Be-  
reich der Immunologie Hoffnungen aufkeimen, daß dereinst semisynthetische,  
katalytisch aktive Antikörper gezielt auf molekularbiologischem Wege herge-  
stellt und damit die klassischen immunologischen Methoden, die den Einsatz  
von Versuchstieren erfordern, ersetzt werden können. Vielversprechend ist z. B.  
die antikörperkatalysierte Hydrolyse von Kokain.

C. Leumann\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1352**...1354

Neue Akzente in der Chemie katalytisch  
aktiver Antikörper

## Correspondenz

**Die gewinkelte Struktur von  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{acac})]$**  im Kristall (Hacac = Acetylace-  
ton) ist auf die Wechselwirkung des Rutheniumzentrums mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff-  
atom des acac-Liganden eines symmetrieäquivalenten zweiten  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{acac})]$ -  
Moleküls zurückzuführen, also keine intrinsische Eigenschaft dieses Komplex-  
es, wie Kölle et al. in der 1990 in dieser Zeitschrift erschienenen Originalarbeit  
behaupteten. Dies ergab eine erneute Auswertung der Röntgenstrukturdaten.

M. E. Smith, F. J. Hollander,  
R. A. Andersen\*

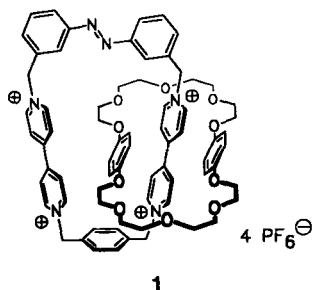
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1355**

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acac})]$  – kein koordinativ unge-  
sättigter, stabiler 16-Valenzelektronen-  
Komplex

**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 subscrip-  
tion price (rates for 1994 in parentheses): US\$ 675.00 (840.00)/725.00 (895.00) (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose  
institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00 (160.00)/190.00 (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.

**Eine reversible mechanische Steuerung der Beweglichkeit der miteinander verschlungenen Ringe** ist bei photoschaltbaren Catenanen wie **1** möglich. Umgekehrt beeinflusst der Kronenether als ständiger Gast das thermische Isomerisierungsverhalten des Azobenzol-Wirts: Das Catenan **1** isomerisiert zehnmal so schnell von der (*Z*)- zur (*E*)-Konfiguration zurück wie der gastfreie Makrocyclus.

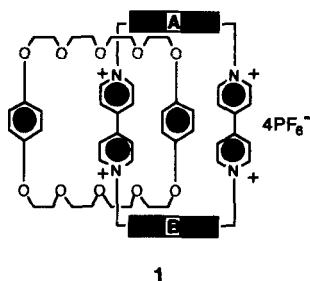


F. Vögtle\*, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1356**...1358

Photoschaltbare Catenane

**Zwei *para*-, zwei *meta*- oder einen *para*- und einen *meta*-Xylyl-Spacer** als A und B enthalten die isomeren Catenane **1**, von denen nun auch die letzten beiden durch Selbstassoziation erhalten wurden. An ihnen ließen sich erstmals die Einflüsse von geringfügigen Konstitutionsänderungen in Catenan-Komponenten auf die Struktur und das dynamische Verhalten der Catenane untersuchen – eine wichtige Voraussetzung für eine gezielte Beeinflussung von Catenan-Eigenschaften.

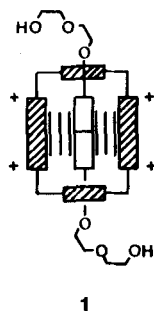


D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart\*, D. J. Williams

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1358**...1362

Durch Selbstassoziation zu isomeren [2]-Catenanen

**Aus- und Einfädeln beim Pseudorotaxan **1****, das zwei über *p*-Phenylen-Spacer verknüpfte Bipyridinium-Einheiten und eine zentrale 1,5-Naphthalindiyl-Einheit aufweist, sind reversibel möglich, wenn zunächst eine sauerstofffreie Lösung von **1** in Wasser, die 9-Anthracencarbonsäure als Photosensibilisator und Triethanolamin als „Opfer“-Reduktionsmittel enthält, bestrahlt wird und anschließend in diese Lösung Luftsauerstoff ausgesetzt wird. Dies belegen eindeutig die Absorptions- und Emissionsspektren der Reaktionslösung.



R. Ballardini\*, V. Balzani\*, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1362**...1364

Eine photochemisch betriebene molekulare Maschine

**Der größte bisher durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierte Cluster**, [Cu<sub>146</sub>Se<sub>73</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>30</sub>], entsteht bei der Reaktion von CuCl mit Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Gegenwart von PPh<sub>3</sub> in THF. Der Cu-Se-Kern dieses Riesenclusters wird von den PPh<sub>3</sub>-Liganden perfekt abgeschirmt. Dadurch entsteht ein Molekül mit einem Durchmesser von etwa 40 Å. Aufgrund einer gewissen strukturellen Ähnlichkeit mit Cu<sub>2</sub>Se könnte man den Clusterkomplex als eine von Liganden geschützte Cu<sub>2</sub>Se-Partikel ansehen.

H. Krautscheid, D. Fenske\*, G. Baum, M. Semmelmann

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1364**...1367

Ein neuer Kupferselenidcluster mit PPh<sub>3</sub> als Ligand: [Cu<sub>146</sub>Se<sub>73</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>30</sub>]

**Durch quantitative Cyanethylierung von Polyaminen** kombiniert mit katalytischer Hydrierung der gebildeten Polynitrile sind Poly(trimethylenimin)-Kaskadenmoleküle in hohen Ausbeuten und hohen Reinheiten zugänglich. Ausgehend von Ammoniak wurden mit dieser Reaktionssequenz hochsymmetrische Dendrimere bis zur fünften Generation ohne Strukturdefekte hergestellt.

C. Wörner, R. Mülhaupt\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1367**...1370

Polynitril- und polyaminfunktionalisierte Poly(trimethylenimin)-Dendrimere

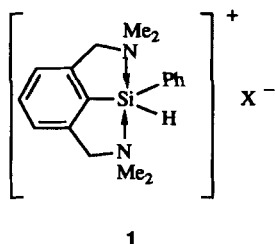
**Im kg-Maßstab** können reine Polypropylenimin-Dendrimere in einer äußerst einfachen Reaktionssequenz aus Michael-Addition (primäre Amine an Acrylnitril) und heterogener Hydrierung mit Raney-Cobalt als Katalysator hergestellt werden. Beide Schritte verlaufen quantitativ und selektiv und können auf viele Kern- und Endgruppen übertragen werden.

E. M. M. de Brabander-van den Berg\*, E. W. Meijer

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1370**...1372

Poly(propylenimin)-Dendrimere: Synthese in größerem Maßstab durch heterogen katalysierte Hydrierungen

**Fünffach koordiniert ist das Siliciumatom** im Kation von Salzen wie **1**, die beispielsweise durch Redoxreaktion des entsprechenden Silans (mit  $I_2$ ,  $X = I$ ) oder dessen Umsetzung mit Elektrophilen wie  $PhCOCl$  ( $X = Cl$ ) oder  $Ph_3C^+BF_4^-$  ( $X = BF_4$ ) hergestellt werden können. Die Verbindungen konnten vollständig charakterisiert werden; sie sind, wie Leitfähigkeitstitrations bestätigen, ionisch aufgebaut.

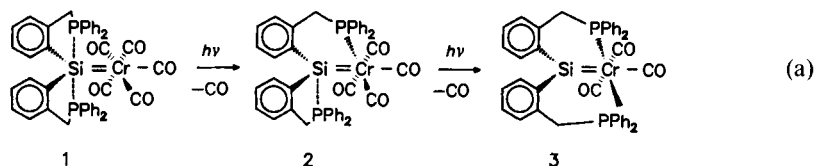


C. Chuit, R. J. P. Corriu\*, A. Mehdi, C. Reyé

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1372**...1375

Intramolekulare Basenstabilisierung von Silicenium-Ionen: ein neuer Weg zu Silicenium-Ionen

**Einen effektiven Zugang zu Verbindungen mit dreifach koordiniertem Silicium** bietet die Titelreaktion [Gl. (a)], die in zwei aufeinanderfolgenden Schritten verläuft. **1** und **3** wurden vollständig charakterisiert, **2** konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

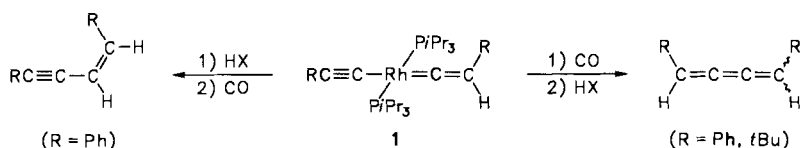


H. Handwerker, M. Paul, J. Blümel, C. Zybiller\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1375**...1377

Photochemische 1,2-Verschiebung der Phosphanliganden im Silandiyalkomplex  $[(2-Ph_2PCH_2C_6H_4)_2Si=Cr(CO)_5]$

**Ist ein Alkynyl(vinyliden)-Komplex wie 1** die Zwischenstufe bei der Rh-vermittelten Kupplung zweier Alkinmoleküle, so können sowohl Enine als auch die isomeren Butatriene entstehen. Die Produktselektivität kann dabei sehr einfach durch das Vertauschen der Reihenfolge der HX- und CO-Zugabe gesteuert werden.

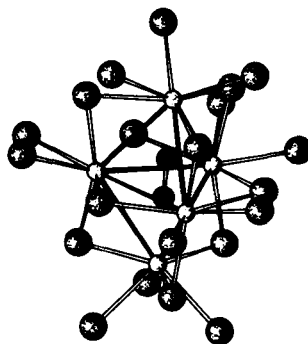


M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1377**...1379

Metall-induzierte Verknüpfung von  $C_2$ -Einheiten zu Eninen und Butatrienen: zwei Wege zur Dimerisierung von 1-Alkinen

**Neun Cl-Atome überbrücken die Kanten** der gestauchten, durch die eingelagerte  $C_2$ -Hantel stabilisierten trigonalen  $Pr_5$ -Bipyramide in der zentralen  $\{[Pr_5(C_2)]Cl_{21}\}$ -Einheit (Bild rechts) der Titelverbindung. Jeweils drei terminale Cl-Atome sind zusätzlich an die Pr-Atome der Pyramidenspitzen und je zwei an die der Grundfläche gebunden. Bisher waren bei metallreichen Lanthanoidhalogeniden nur tetraedrische und oktaedrische Cluster bekannt.

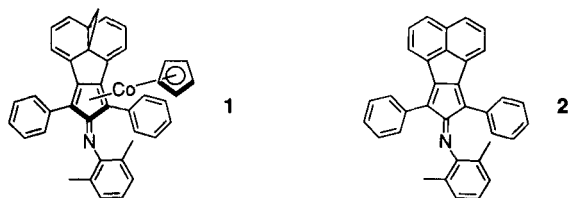


G. Meyer\*, S. Uhrlandt

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1379**...1381

Der erste trigonal-bipyramidale Cluster mit interstitieller  $C_2$ -Hantel in  $[Rb\{Pr_5(C_2)\}Cl_{10}]$

**2,10-Bis(phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen, eine Verbindung mit „parallelen“ Dreifachbindungen** reagiert mit  $[CpCo(PPh_3)_2]$  und 2,6-Dimethylphenylisocyanid – via Metallacyclus – zum 1,6-Methano[10]annulen-Komplex **1** mit Bisorcaradien-Struktur. Des weiteren wurde eine Methylen-Abspaltung aus einem 1,6-Methano[10]annulen zum neuen Naphthalin-Derivat **2** beobachtet, die unter ungewöhnlich schonenden Bedingungen erfolgt.

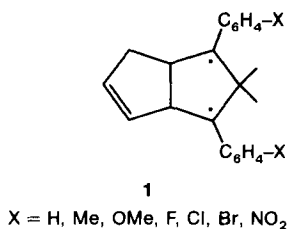


R. Neidlein\*, U. Kux

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1381**...1382

Ein neues 1,6-Methano[10]annulen-Derivat mit Bisorcaradien-Struktur – Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

**Informationen über die Reaktivität der entsprechenden Monoradikale** liefern die *D*-Parameter der Diradikale **1**. Der Nullfeldparameter *D*, der aus dem ESR-Spektrum eines lokalisierten Triplett-Diradikals erhalten werden kann, nimmt mit der dritten Potenz des reziproken mittleren Abstands der beiden ungepaarten Elektronen zu. Bei *para*-substituierten, bisbenzyliischen Triplett-1,3-Cyclopentandiolen **1** verändert sich der *D*-Parameter in Abhängigkeit vom Substituenten X.

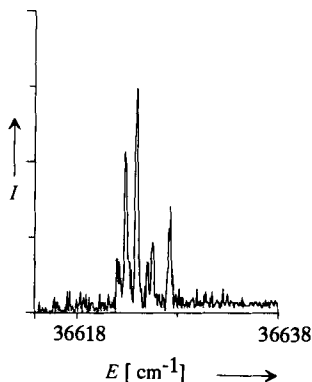


W. Adam\*, L. Fröhlich, W. M. Nau, H.-G. Korth, R. Sustmann\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1383**...1384

Substituenteneinflüsse auf die Nullfeldparameter von lokalisierten Triplett-1,3-Cyclopentandiyl-Diradikalen

**Ein Lehrbuchbeispiel für den dynamischen Jahn-Teller-Effekt** sind die Jahn-Teller-Komponenten der  $\nu_6$ -Mode des Benzol-Kations. Durch Zero-Kinetic-Energy (ZEKE)-Photoelektronenspektroskopie wurden sie erstmals bis zum Rotationszustand aufgelöst. Das Bild rechts zeigt das ZEKE-Spektrum der  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande des elektronischen Grundzustands des Benzol-Kations ausgehend vom Zwischenzustand  $S_1 6^1(J' = 1, K' = 1, +l)$ .

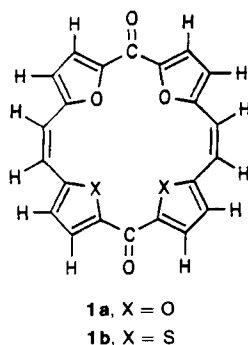


R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1384**...1387

Dynamischer Jahn-Teller-Effekt im Benzol-Kation: Rotationsaufgelöste ZEKE-Photoelektronenspektren der  $\nu_6(e_{2g})$ -Mode

**Von den bislang nicht bekannten [22]Porphyrinen (1.2.1.2)** leiten sich die [22]Annulenchinone **1** ab, die durch eine doppelte Wittig-Reaktion zugänglich sind. Alle Daten sprechen dafür, daß es sich bei **1** um echte chinoiden Verbindungen und bei den Dianionen um aromatische  $22\pi$ -Elektronensysteme (Hydrochinone) handelt.



G. Märkl\*, U. Striebl

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1387**...1390

Porphyrinoide [22]Annulenchinone

**Molekulare Stäbe wie 1** mit bis zu 18 Atomen in einer Reihe wurden durch Verdampfen von Graphit in Gegenwart von Helium und Dicyan erstmals in Substanz erhalten. Die gleichen Experimente mit Chlor als Reaktionspartner für das Kohlenstoffplasma führen zu perchlorierten aromatischen Verbindungen. Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen entspricht jeweils einem Ausschnitt aus der  $C_{60}$ -Struktur.

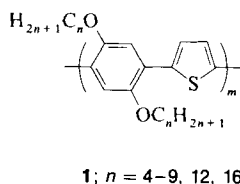


T. Grösser, A. Hirsch\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1390**...1392

Dicyanpolyine: neue stäbchenförmige Moleküle aus dem Kohlenstoffplasma

**Eine nematische Phase** bilden die konjugierten Polymere **1**, wie polarisationsmikroskopische, röntgenographische und Differentialkalorimetrie-Untersuchungen ergaben. Bislang schienen diese Verbindungen nur wegen ihrer Leitfähigkeit und ihren nichtlinearen optischen Eigenschaften von Interesse.

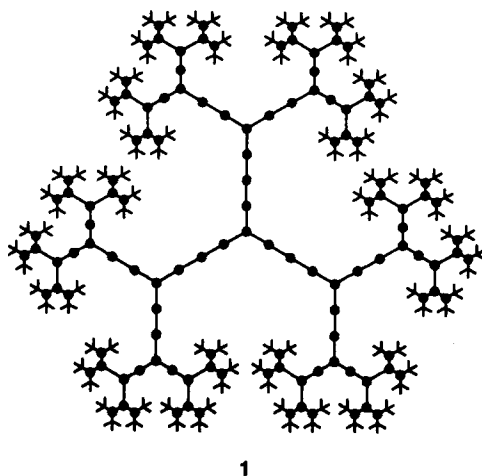


L. Yu\*, Z. Bao, R. Cai

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1392**...1394

Konjugierte, flüssigkristalline Polymere

In nur fünf Generationen ist das Phenylacetylen-Dendrimer **1** entstanden, der größte bisher synthetisierte reine Kohlenwasserstoff ( $C_{1398}H_{1278}$ ). In der schematischen Darstellung rechts stehen die Kreise für Benzolringe, die Linien dazwischen für  $C\equiv C$ -Brücken und die an der Peripherie für *t*Bu-Substituenten. Die mit dem in dieser Zeitschrift beschriebenen innovativen Ansatz zugänglichen Gebilde erreichen durch das einzigartige nichtlineare Wachstum schnell eine beträchtliche Größe.

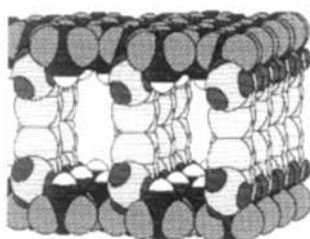


Z. Xu, J. S. Moore\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1394**...1396

Rascher Aufbau großer Phenylacetylen-Dendrimere mit Moleküldurchmessern bis zu 12.5 Nanometern

Einheitlich große Poren hat die Titelverbindung (Strukturmodell rechts), in der  $\alpha$ -Zirkoniumphosphatschichten durch senkrecht dazu orientierte Biphenyleinheiten verbunden werden. So bildet sich ein Polymer, das von Interesse für formselektive Katalysen und als Molekularsieb ist und dessen Architektur an die von griechischen Tempeln erinnert.

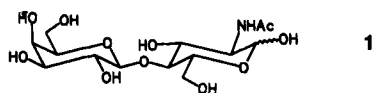


G. Alberti\*, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1396**...1398

Zirkoniumphosphit-(3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl)diphosphonat: ein mikroporöses anorganisch-organisches Polymer mit Säulen-Schichtstruktur

Einfach, ökonomisch und in größeren Mengen konnte aus Lactose als Galactosyldonor und *N*-Acetylglucosamin als Acceptor die Titelverbindung **1** hergestellt werden.  $\beta$ -Galactosidase aus *Bacillus circulans* wirkt bei dieser Transgalactosylierung als Biokatalysator.

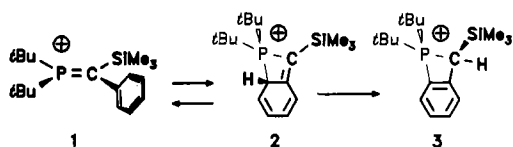


G. F. Herrmann, U. Kragl, C. Wandrey\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1399**...1400

Kontinuierliche katalytische Herstellung von *N*-Acetylglucosamin

Durch elektrocyclischen Ringschluß aus dem Methylenphosphonium-Ion **1**, das mit **2** im Gleichgewicht steht, entsteht baseninduziert **3** mit einem neuartigen Vierring. Verbindungen vom Typ **2** sind wesentlich stabiler als die entsprechenden reinen Kohlenwasserstoffe und können somit isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden.

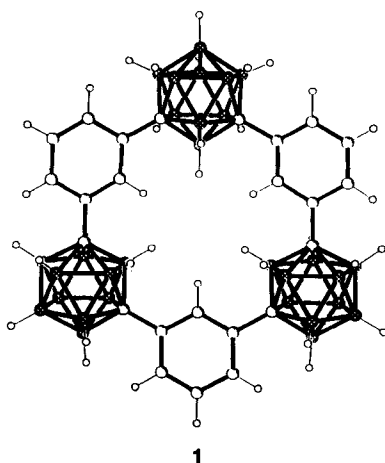


U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1400**...1402

Benzokondensierte Phosphor-Kohlenstoff-Vierringe

Drei ikosaedrische und drei planare Bausteine ( $C_2B_{10}$ -Carborane bzw. Benzolringe) wechseln sich im Makrocyclus **1** ab. Dieser enthält einen Hohlraum, der von sechs an Bor und drei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen umschlossen wird und potentiellen Gästen somit eine ungewöhnliche Umgebung bietet. Boratome an der Innenseite des Makrocyclus sollten sich durch Metallatome ersetzen lassen, was zu neuartigen zwei- und dreikernigen Metallkomplexen führen könnte.

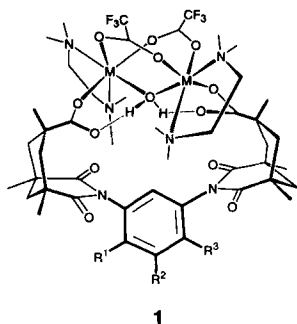


W. Clegg, W. R. Gill, J. A. H. MacBride, K. Wade\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1402**...1404

(1,7- $C_2B_{10}H_{10}$ -1',3'- $C_6H_4$ )<sub>3</sub>, ein cyclisches Trimer aus *meta*-Carborandiyl- und *meta*-Phenyleneinheiten: eine neue Art von Makrocyclus

**Kleine Ursache – große Wirkung:** Ersetzt man in **1**, M = Co, je zwei N-Methylgruppen pro Diaminligand durch Wasserstoffatome, so bildet sich unter Verdrängung des verbrückenden Aqualiganden ein dreifach carboxylatoverbrückter, asymmetrischer Dicobaltkomplex mit einem fünf- und einem sechsfach koordinierten Metallzentrum. Derartige strukturelle Feinabstimmungen sind von Bedeutung für das Modellieren beispielsweise der Proteinumgebung von Eisen(II)-Nicht-Häm-Proteinen.

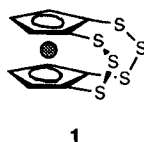


K. S. Hagen\*, R. Lachicotte,  
A. Kitaygorodskiy, A. Elbouadili

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1404**...1407

Molekulare Erkennung im Innern einer starren Wirtverbindung: Strukturänderungen in carboxylatoverbrückten Dimetall(II)-Komplexen beim Wechsel von sterischer Hinderung zu Wasserstoffbrückenbindungen

**Die Entschwefelung mit Tributylphosphan** führt das Ferrocenpolysulfid **1** in dreidimensional vernetzte Polymere über, die aus oligosulfidverbrückten Ferroceneinheiten aufgebaut sind. Gelchromatographisch wurden im Falle eines analog polymerisierten Alkylderivats von **1** Molmassen über  $10^6$  Da ermittelt.  
● = Fe.



C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1407**...1409

Von Ferrocenpolysulfiden abgeleitete metallorganische Riesennetzwerke

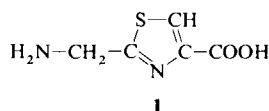
**Durch Umsetzung von Barium mit Tantal** im Stickstoffstrom bei 1223 K im Tantaltiegel und anschließendes Abschrecken der Schmelze auf Raumtemperatur kann die Titelverbindung erhalten werden. Deren Anionenteilstruktur besteht aus isolierten  $[\text{Ta}^{\text{v}}\text{N}_4]^{7-}$ -Tetraedern, Nitrid- und Azid-Ionen. Unter den Reaktionsbedingungen scheint elementarer Stickstoff über die Stufe des Azids zum Nitrid reduziert zu werden.

P. Höhn, R. Kniep\*, J. Maier\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1409**...1410

$\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{TaN}_4]_2$ : ein Nitridotantalat(v) mit Nitrid- und Azid-Ionen

**2-Aminomethylthiazol-4-carbonsäure 1** tritt als eine von insgesamt acht posttranslationalen Backbone-Modifikationen im sehr aktiven Gyrase-Inhibitor Microcin B17 auf. Die Aufklärung der Struktur dieses hoch modifizierten 43-Peptids gelang durch kombinierten Einsatz einer Vielzahl analytischer und spektroskopischer Techniken, unter anderem auch multidimensionaler NMR-Spektroskopie am vollständig  $^{15}\text{N}$ -markierten Peptid.

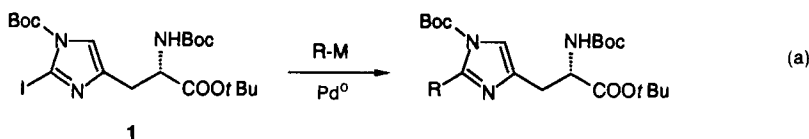


A. Bayer, S. Freund, G. Nicholson,  
G. Jung\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1410**...1413

Posttranslationale Backbone-Modifikationen unter Bildung heteroaromatischer Fünfringe bei der Biosynthese des glycinreichen Antibiotikums Microcin B17

**Einen einfachen Zugang zu Histidinen mit Kohlenstoffverzweigungen am C2-Atom des Imidazolrings** liefert Reaktion (a). Das geschützte Monoiodhistidin **1** ist dabei vielseitiger Kupplungspartner.

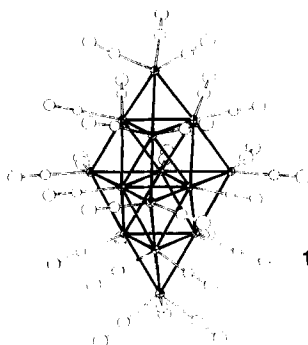


D. A. Evans\*, T. Bach

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1414**...1415

Selektive  $\text{Pd}^0$ -vermittelte C-C-Bindungsbildung am Imidazolring von L-Histidin – ein Ansatz zur Synthese von Diphthamid und verwandten Histidinderivaten

**Ohne nennenswerte Strukturänderungen** läßt sich der Cluster  $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^-$  **1** zum Dianion reduzieren und zur Neutralverbindung oxidieren. Die 14 Ir-Atome bilden eine trigonale Bipyramide, deren Kantenmitten von Ir-Atomen besetzt sind. Die terminalen CO-Liganden schirmen das Metallgerüst völlig ab.

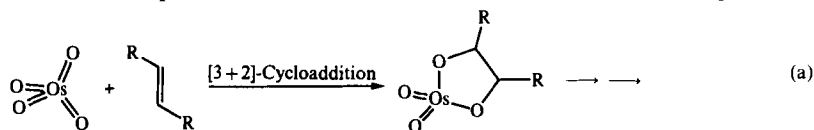


R. Della Pergola, L. Garlaschelli\*,  
M. Manassero, N. Masciocchi\*,  
P. Zanello\*

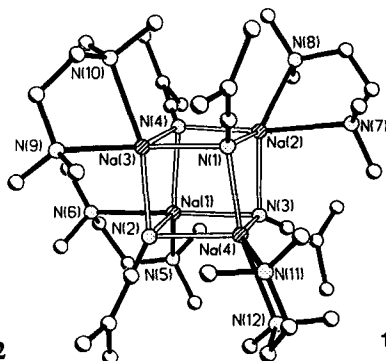
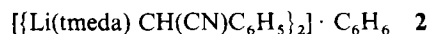
*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1415**...1417

Struktur und elektrochemisches Verhalten von paramagnetischem  $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^-$  mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Metallatome

**Über 50 Jahre alt ist die Meinung**, die Dihydroxylierung von Olefinen mit  $\text{OsO}_4$  verlaufe nach einem konzertierten Mechanismus [Gl. (a)]. Untersucht man jedoch den Einfluß der Temperatur auf die Enantiomerenüberschüsse bei asymmetrischen Dihydroxylierungen, so erhält man im Eyring-Diagramm Kurven mit Inversionspunkten, die einen schrittweisen Mechanismus nahelegen.



**Als tetrameres Kontakt-Ionenpaar** mit verzerrtem  $(\text{NNa})_4$ -Cubangerüst liegt die Titelverbindung **1** vor. Die Strukturen solcher  $\alpha$ -Nitril-, Carbanionen – wichtiger Zwischenstufen in der Organischen Chemie – können beträchtlich variieren, wie der Vergleich mit dem verwandten Komplex **2** mit  $(\text{NLi})_2$ -Ring zeigt.



T. Göbel, K. B. Sharpless\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1417**...1418

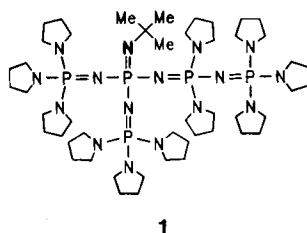
Temperatureffekte bei der asymmetrischen Dihydroxylierung: Hinweise auf einen schrittweisen Mechanismus

J. Barker, N. D. R. Barnett, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey\*, P. A. O'Neil

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1419**...1420

Struktur von  $[(\alpha\text{-Cyanisopropyl}(\text{Natrium-Tetramethylethylendiamin})_4)]$  – Erhöhung des Aggregationsgrads durch Aufweitung der Koordinationssphäre beim Übergang von Li- zu Na-Zentren

**Die Titelfragen können noch nicht eindeutig beantwortet werden**, doch die derzeit stärkste stabile ungeladene Base ist die  $\text{P}_5$ -Verbindung **1**, die 28–29 pK-Einheiten basischer als Triethylamin ist. **1** ist leicht herzustellen, gut löslich und bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsschluß nahezu unbegrenzt haltbar.

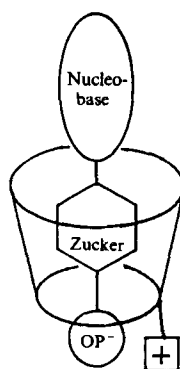


R. Schwesinger\*, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1420**...1422

Wie stark und wie gehindert können ungeladene Phosphazenenbasen sein?

**Eine gleichzeitige Differenzierung** zwischen 3'- und 5'-Phosphaten, 2'-Oxy- und 2'-Desoxyribosen und Nucleobasen bei Nucleotiden ermöglichen  $\beta$ -Cyclodextrine mit Ammoniosubstituenten in der 6-Stellung; die entsprechenden Wirt-Gast-Komplexe (rechts schematisch dargestellt) bilden sich dabei in Wasser. NMR-spektroskopische Untersuchungen beweisen, daß sich die Zuckereinheit im Innern des Cyclodextrin-Hohlraums befindet.

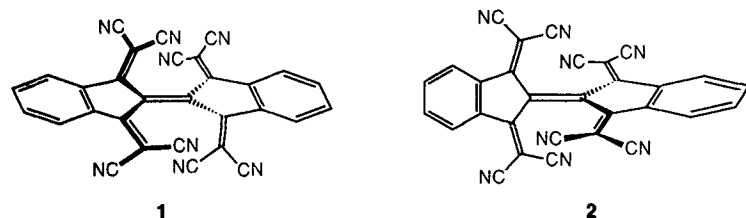


A. V. Eliseev, H.-J. Schneider\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1423**...1424

Aminocyclodextrine als selektive Wirtverbindungen mit mehreren Bindungszentren für Nucleotide

**Zwei Rotationsisomere eines Ethylens** konnten erstmals hergestellt und strukturell charakterisiert werden: das fast planare **1** und das um ca. 50° verdrehte **2**. Verbindung **2** absorbiert um 105 nm längerwellig als **1** und ist das vermutlich am stärksten verdrehte symmetrisch substituierte Ethylen, das bis heute synthetisiert worden ist.



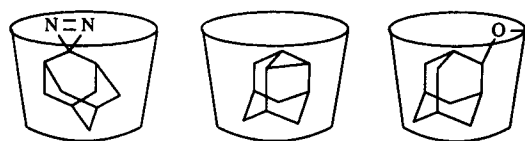
A. Beck, R. Gompper\*, K. Polborn, H.-U. Wagner

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1424**...1427

$\text{Bi}[1,3\text{-bis}(\text{dicyanmethyl})\text{indan-2-yliden}]$  – ein Ethylenderivat mit extrem starker Verdrehung der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung



Die ersten intra- und intermolekularen Carbeninsertionen in einem räumlich begrenzten molekularen Reaktionsgefäß konnten bei der Photolyse des festen Einschlusskomplexes **1**· $\beta$ -Cyclodextrin(CD) nachgewiesen werden. NMR-spektroskopische und/oder massenspektrometrische Untersuchungen belegen die Bildung von Produkten wie **2**· $\beta$ -CD und **3**· $\beta$ -CD.

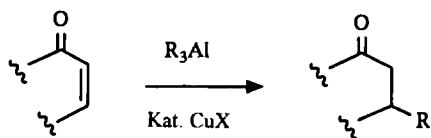


**1**· $\beta$ -CD

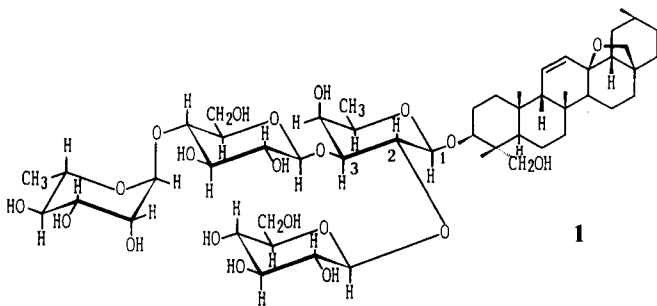
**2**· $\beta$ -CD

**3**· $\beta$ -CD

Schneller als der konkurrierende Angriff an der CO-Gruppe erfolgt bei der Cu-katalysierten Umsetzung von Trialkylaluminiumverbindungen mit  $\alpha,\beta$ -unge-sättigten Ketonen die 1,4-Addition [Gl. (a)]. Diese 1,4-Addition von Alkyl-gruppen war bislang nur bei äquimolarer Zugabe an Cupraten möglich. R = Me, Et; X = Br, Br<sub>2</sub>, CN.



Innerhalb von nur zehn Minuten können die notwendigen Informationen über die Sequenz und die Verknüpfungsstellen der Monosaccharideinheiten von **1** durch selektive TOCSY-ROESY-Experimente erhalten werden.



U. H. Brinker\*, R. Buchkremer,  
M. Kolodziejczyk, R. Kupfer,  
M. Rosenberg, M. D. Poliks,  
M. Orlando, M. L. Gross

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1427**...1429

Carbene in räumlich begrenzten Systemen  
I. 1,3-C-H-Insertionsreaktion von Ada-  
mantylen im  $\beta$ -Cyclodextrin-Hohlraum

J. Westermann\*, K. Nickisch

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1429**...1431

Kupferkatalysierte 1,4-Additionen  
von Trialkylaluminiumverbindungen  
an Enone

H. Schröder, E. Haslinger\*

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1431**...1432

Oligosaccharidstrukturanalyse – Sequenz-  
information in wenigen Minuten

\* Korrespondenzautor

## Bücher

### Tandem Organic Reactions

T.-L. Ho

H. M. R. Hoffmann

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1433**

### Artificial Life II

C. G. Langton, C. Taylor, J. D. Farmer, S. Rasmussen

S. A. Benner

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1433**

### Magnetic Resonance Microscopy

B. Blümich, W. Kuhn

H. Post

*Angew. Chem.* **1993**, *105*, **1434**

Autorenregister und Konkordanz A-288

Neue Geräte und Chemikalien A-290

Bezugsquellen A-307

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