

TITELBILD

Das Titelbild zeigt im Zentrum die Formel von Globo-H-KLH, das in Gegenwart des Immunadjuvans QS21 am stärksten immunologisch wirksam ist. Globo-H-KLH ist ein Konjugat aus dem Hexasaccharid Globo-H und dem Hämocyanin aus *Megathura crenulata*. Antikörper gegen Globo-H-KLH, deren Bildung in Mäusen induziert wurde – daher die Spritze – erkennen Globo-H-Epitope auf der Oberfläche von Brustkrebszellen, so daß das Komplementsystem aktiviert wird und eine Lyse der Tumorzellen eintritt. Das Zuckerepitop von Globo-H-KLH wurde aus Glycalbausteinen (schematisch im Bild oben) synthetisiert und mit KLH verknüpft. Die Übertragung der Immunisierungsstrategie auf den Menschen ist der nächste Schritt des Projekts, über das Danishefsky et al. auf S. 66ff. berichten (Graphik: G. Schulz, Fußgönheim).



AUFSATZ

Inhalt

Eine Gefahr für die Zellen des Zentralnervensystems können lipophile Xenobiotika im Blut sein. Die Blut-Hirn-Schranke mit ihren morphologischen Besonderheiten, spezifischen Proteinen und Transportsystemen dient unter anderem dazu, das Gehirn vor dem Eindringen dieser Substanzen zu schützen.

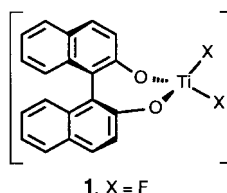
A. Aigner, S. Wolf, H. G. Gassen * 24–42

Transport und Entgiftung: Grundlagen, Ansätze und Perspektiven für die Erforschung der Blut-Hirn-Schranke

HIGHLIGHTS

Inhalt

Ein Durchbruch bei der enantioselektiven katalytischen Addition von Allylsilanen an Aldehyde gelang jüngst Gauthier und Carreira durch Verwendung des Fluortitan-Katalysators **1**, der in situ aus TiF_4 und Binaphthol hergestellt wird. Mit 10 % **1** verläuft die Addition von Allyltrimethylsilan z.B. an *tert*-Butylcarbaldehyd mit 94 % ee! Die extreme Polarität der Ti-F-Bindung verleiht dem Katalysator **1** seine besonderen Eigenschaften.



R. O. Duthaler*, A. Hafner 43–45

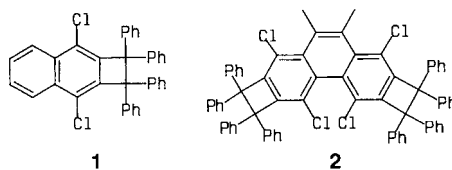
Titan-Fluor-Verbindungen – neuartige Katalysatoren für die Addition von Nucleophilen an Aldehyde

Die Mehrfachstreuung von Elektronen in einem Kristall und die daraus folgenden Interferenzprobleme machten die Elektronenkristallographie bei anorganischen Substanzen zu einem schwierigen Unterfangen. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von T. E. Weirich et al. zeigt nun, daß z.B. zur Strukturaufklärung von kleinen Kristallen die Elektronenkristallographie die Methode der Wahl sein kann. Vorausgesetzt, man hat Zugang zu einem Hochauflösungs-Elektronenmikroskop, ist der Aufwand für diese Methode relativ gering.

W. Mertin * 46–48

Elektronenkristallographie – jetzt eine gut zugängliche Methode

Wie lang können kovalente C-C-Einfachbindungen sein? Das ist sicher eine Frage, die nicht durch quantenchemische Rechnungen allein, sondern auch durch verlässlich interpretierte physikalische Messungen an realen Verbindungen beantwortet werden muß. Die längsten C-C-Einfachbindungen mit 1.72 Å wurden bei den Tetraphenyldihydrocyclobutarenen **1** und **2** gemessen.

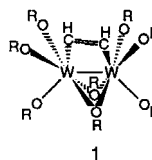


G. Kaupp*, J. Boy 48–50

Überlange C-C-Einfachbindungen

ZUSCHRIFTEN

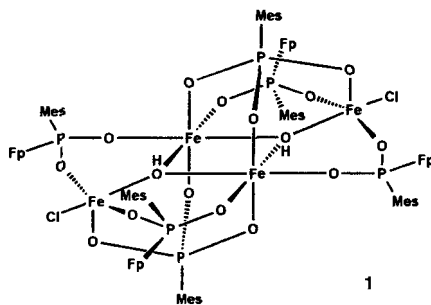
Eine ungewöhnliche Bindungsorientierung weist der verbrückende Ethinligand im Komplex **1** auf, der aus $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_8]$ und Ethin hergestellt wurde: Die Kristallstrukturanalyse von **1** ergab, daß die C-C-Bindung dieses Liganden nicht parallel oder senkrecht, sondern in einem Winkel von 67° zur W-W-Bindung angeordnet ist. Mit CO, Ethen, Allen, Benzophenon und Thiobenzophenon wurde die Reaktivität von $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_8]$ untersucht, wobei mehrere Wolframkomplexe mit bemerkenswerten Strukturen erhalten wurden.



M. H. Chisholm*, K. Folting,
M. A. Lynn, W. E. Streib,
D. B. Tiedtke 52–54

Die metallorganische Chemie von $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_8]$

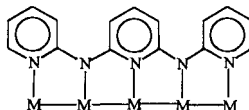
Luftoxidation mit drastischen Folgen: Aus dem Zweikernkomplex $[\text{Fp}_2(\text{Mes})\text{PH}]\text{Cl}$ ($\text{Fp} = \text{CpFe}(\text{CO})_2$, $\text{Mes} = \text{Mesityl}$) entsteht die mehrkernige, antiferromagnetische Käfigverbindung **1**. Neben Erhaltung und Eliminierung der P-ständigen Fp-Einheiten wird die Bildung von vier Eisen(III)-Zentren bzw. vier μ_2 -Phosphinato- und zwei μ_3 -Phosphonato-Liganden beobachtet, die über O-Brücken miteinander verknüpft sind.



I.-P. Lorenz*, W. Pohl,
H. Nöth 55–56

Molekulare Selbstorganisation zur antiferromagnetischen Käfigverbindung
 $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Mes})\text{PO}_2\}_4\{\text{MesPO}_3\text{Fe}_2(\text{OH})\text{Cl}\}_2]$

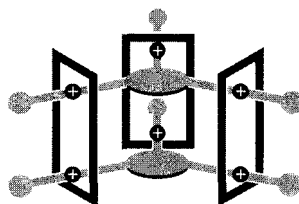
In *anti-anti-anti-anti-* oder *syn-syn-syn-syn*-Form kann der neue Ligand *N,N'*-Bis(α -pyridyl)-2,6-diaminopyridin (H_2tpda) Metallionen binden (schematische Darstellung rechts). Mit tpda sind die fünfkernigen Co^{II} - (Gegenion Cl^-) und Ni^{II} -Komplexe (Gegenion NCS^-) zugänglich. Deren Metallkette ist helical von vier tpda -Liganden umwunden.



S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee,
C.-C. Wang, S.-M. Peng* 57–59

Lineare fünfkernige Komplexe mit kettenförmiger Anordnung der Metallatome:
 $[\text{Co}_5^{\text{II}}(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{NCS})_2]$ und
 $[\text{Ni}_5^{\text{II}}(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$

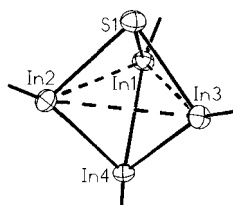
H-Brücken und π - π -Stapelung stabilisieren den aus fünf Komponenten, zwei dreiarmligen Trisammonium-Ionen und drei ditopen Kronenether-Molekülen, bestehenden supramolekularen Käfig, der rechts schematisch dargestellt ist. Dieser Komplex ist ein bemerkenswertes Beispiel für die Programmierung molekularer Systeme: Die „Anweisungen“ für den Aufbau sind im kovalenten Gerüst der Bausteine gespeichert.



P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe,
P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart*,
D. J. Williams 59–62

Synthese eines nichtkovalent verflochtenen supramolekularen Käfigs

Ein trigonal-bipyramidales In_4S -Zentralgerüst, das in seiner Elektronenzahl einem *closo*-Cluster entspricht, liegt in der Titelverbindung vor (Strukturbild rechts; $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Substituenten an den In-Atomen weggelassen). Diese ist durch Behandeln von $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ mit Propylensulfid zugänglich und die erste den *closo*-Boraten verwandte indiumorganische Verbindung.



W. Uhl*, R. Graupner, W. Hiller,
M. Neumayer 62–64

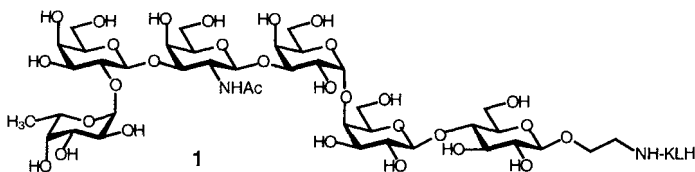
$\text{In}_4\text{S}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, eine indiumorganische Verbindung mit einem zu Pentahydrocloco-pentaborat(2-) isovalenzelektronischen In_4S -Gerüst

Nur schwache Thallium-Thallium-Wechselwirkungen liegen in den Thallium-Tetraedern der kristallinen Alkylthallium(I)-Verbindung $\text{Tl}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ vor, die aus Cyclopentadienylthallium(I) und Tris(trimethylsilyl)methylthallium leicht zugänglich ist. In Lösung lassen sich nur Monomere der thermisch außerordentlich empfindlichen Verbindung nachweisen.

W. Uhl*, S. U. Keimling,
K. W. Klinkhammer, W. Schwarz .. 64–66

$\text{Tl}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ – eine Alkylthallium(I)-Verbindung mit einem verzerrten Tetraeder aus Tl-Atomen im Festkörper

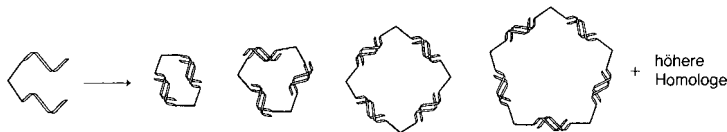
Von Mäusen und Menschen: Ein Impfstoff aus einem Carrier-Protein und vollsynthetischem Globo-H-Antigen **1**, das an Brusttumore beim Menschen bindet, induziert in Mäusen die Bildung von IgM-Antikörpern. Diese binden an MCF-7-Brustkrebszellen und führen über die Komplement-Kaskade zur Lyse dieser Zellen. Die Ergebnisse mit dem Immunsystem der Maus sind vielversprechend und regen zu Versuchen einer aktiven Immunisierung beim Menschen an.



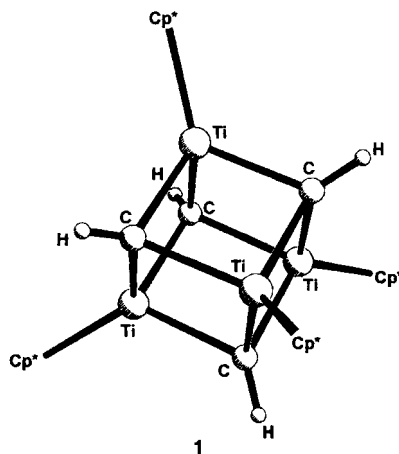
G. Ragupathi, T. K. Park, S. Zhang,
I. J. Kim, L. Graber, S. Adluri,
K. O. Lloyd, S. J. Danishefsky*,
P. O. Livingston 66–69

Durch Immunisierung von Mäusen zu Antikörpern gegen Krebszellen: ein kombinierter chemisch-immunologischer Ansatz für die Entwicklung eines Antitumorimpfstoffes

Starre Spacer sind für die Bildung supramolekularer Ringe mit DNA-Brücken sehr förderlich. An *p*-(2-Hydroxyethyl)phenylethynylphenyl-Ketten, die an ein zentrales sp^3 -C-Atom gebunden sind, wurden Oligonucleotide geknüpft. Die entstehenden Konjugate (siehe unten) lagern sich zu cyclischen Homologen zusammen, die durch Gelelektrophorese getrennt werden können.



Einen nahezu perfekten Ti_4C_4 -Würfel enthält die Verbindung **1**, die bei 95°C durch Methaneliminierung aus $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ entsteht. **1** ist ein dunkelbrauner, kristalliner Feststoff, der in Toluollösung bis über 200°C tagelang stabil ist. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.



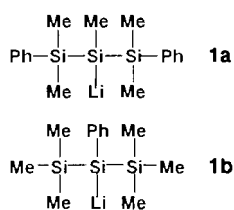
J. Shi, D. E. Bergstrom* 70–72

Neuartige DNA-Ringe mit starren tetraedrischen Spacern

R. Andrés, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, M. Mena*, C. Yélamos 72–74

Thermische Zersetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-TiMe}_3]$: Synthese und Struktur des Methylidincubans $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]_4(\mu_3\text{-CH})_4$

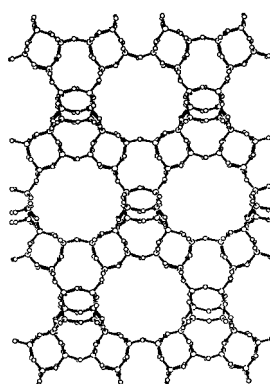
Lithium-Quecksilber-Austausch in Toluol machte die ersten unsolvatisierten, dimeren Lithiumsilane **1** zugänglich. Die röntgenographischen Daten und die NMR-Spektren belegen in beiden Verbindungen Lithium-Phenyl- π -Wechselwirkungen.



A. Sekiguchi*, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai* 74–76

$[\text{Me}(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{SiLi}]$ und $[\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiLi}]$: Synthese, Charakterisierung und Nachweis einer intramolekularen Li-Ph-Wechselwirkung

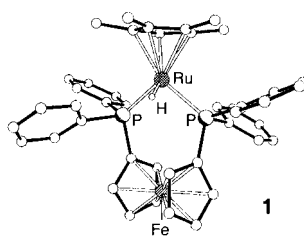
Die geplante Synthese eines anorganischen Festkörpers und die heutigen Möglichkeiten der Mikrokristallographie an Europas neuester Synchrotronstrahlungsquelle gehen Hand in Hand bei der Herstellung und der Strukturaufklärung von STA-1 (Ausschnitt aus Struktur rechts), einer neuen Verbindung aus der Familie der großporigen Alumophosphate.



G. W. Noble, P. A. Wright*, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, Å. Kvik, H. Graafsma 76–79

Das mikroporöse Magnesiumalumophosphat STA-1: Synthese mit einem maßgeschneiderten Templat und Strukturaufklärung an einem Mikrokristall

Völlig unterschiedlich verläuft die Reduktion des Trialkylkations, wenn der Rutheniumkomplex **1** einmal als redoxschaltender Katalysator und einmal als stöchiometrisches Reduktionsmittel eingesetzt wird. Im ersten Fall wandelt **1** H_2 in ein Einelektronen-Reduktionsmittel zur C-C-Bindungsknüpfung um, so daß die als Gombergs Dimer bekannte Verbindung erhalten wird. Im zweiten Fall wird lediglich Triphenylmethan – und zwar nach einem Elektronentransfer/H-Atom-Transfer-Mechanismus – gebildet.



R. T. Hembre*, J. S. McQueen 79–81

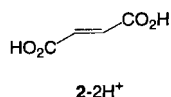
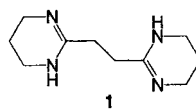
Redoxgeschaltete, katalysierte C-C-Bindungsknüpfung mit H_2 : Einelektronen-Reduktion des Trialkylkations

Planar (C_{2v}) oder zumindest effektiv planar (C_s) ist die präreaktive Zwischenbindung $H_2O \cdots F_2$, die in gasförmigen Gemischen aus H_2O und F_2 identifiziert werden konnte. Dies gelang durch Verwendung eines Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometers mit einer Schnellmischdüse. Aus den dabei aufgezeichneten Rotationspektren ließ sich eine H-Brücken-freie Struktur mit einem O-F-Abstand von 2.72 Å und einer sehr schwachen Bindung ableiten.

S. A. Cooke, G. Cotti, J. H. Holloway,
A. C. Legon* 81–83

Nachweis und Charakterisierung eines präreaktiven Wasser-Fluor-Komplexes: Rotationspektrum von $H_2O \cdots F_2$

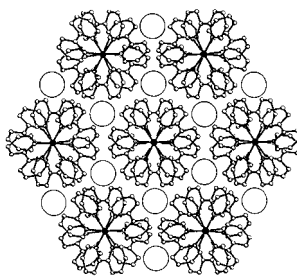
Vierfache Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren sind das diprotonierte Bisamidin **1**- $2H^{2+}$ bzw. die deprotonierte Fumarsäure 2^{2-} . 1/1-Cokristalle bestehen aus eindimensionalen α -Netzwerken, 2/1-Cokristalle aus zweidimensionalen β -Netzwerken.



O. Félix, M. W. Hosseini*, A. De Cian,
J. Fischer 83–85

Selbstorganisation von Fumarsäure und einem cyclischen Bisamidin zu ein- und zweidimensionalen molekularen Netzwerken durch Nutzung von Wasserstoffbrücken und Coulomb-Wechselwirkungen

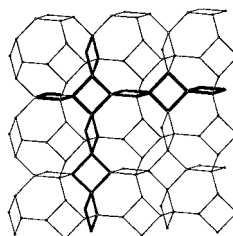
Weder Gegenionen noch Lösungsmittelmoleküle findet man in Einkristallen von $[Ru(bpy)_3]^{0+}$, einem luftempfindlichen, aber thermisch stabilen Material. Die Analyse der röntgenographischen Daten ergibt ein System von relativ unverzerrter C_3 -Symmetrie mit freien Plätzen im Gitter, die im Bild rechts durch die Kreise verdeutlicht werden. Dieses Packungsprinzip erinnert an das von Elektriden.



E. E. Pérez-Cordero, C. Campana,
L. Echegoyen* 85–88

Kristallines $[Ru(bpy)_3]^{0+}$: ein Expandiertes Atom oder ein neues Elektrid?

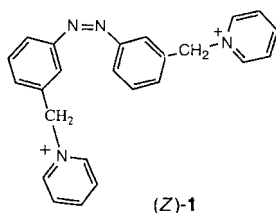
Große Poren und reaktive Zentren charakterisieren die neuartigen, stark aufgeweiteten Vanadiumphosphate. Deren dreidimensionale Gerüste unterscheiden sich zwar chemisch, geometrisch und besonders in der Größe von denen der Aluminosilicat-Zeolithe – den klassischen mikroporösen Verbindungen –, weisen aber interessante topologische Beziehungen zu diesen auf (siehe z.B. das Gerüst vom Sodalithyp rechts). Anhand dieser Beziehungen sollten mikroporöse Materialien konzipiert werden können, die beliebige funktionelle Gruppen enthalten.



M. Schindler*, W. H. Baur* 88–90

Einbau funktioneller Gruppen in quadratisch-planare Baueinheiten: ein neues Prinzip zum Aufbau offener, mikroporöser Gerüststrukturen

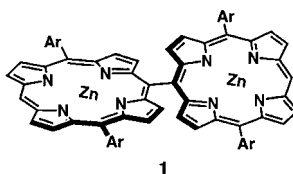
Eine Eosinmonoschicht auf einem Quarzkristall kann als aktives Interface für die Umwandlung optischer in elektronische Signale dienen. Das Azobenzolderivat (*E*)-**1** bindet an die Monoschicht, das durch Photoisomerisierung gebildete (*Z*)-**1** nicht, und die Änderungen lassen sich mit einer Quarzmikrowaage verfolgen.



K. T. Ranjit, S. Marx-Tibbon,
I. Ben-Dov, I. Willner* 90–93

Bildung supramolekularer Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Bis(pyridiniummethyl)azobenzolen und Eosin in Lösung und an festen Grenzflächen: Umwandlung von Licht in andere optische und in mikrogravimetrische Signale

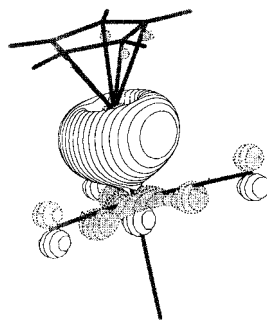
Eine starke Excitonkopplung, die zur Aufspaltung der Soret-Bande führt, und nur geringe spektroskopische Änderungen bezüglich der Q-Bande deuten auf die senkrechte Anordnung der beiden Porphyrinringe im Dimer **1** hin. Diese Verbindung sowie die analogen linearen Tri- und Tetramere entstehen durch oxidative Kupplung des entsprechenden 5, 15-Diarylporphyrins und sind die ersten Beispiele für Verbindungen mit direkt *meso-meso*-verknüpften Porphyrin-Chromophoren. Ar = 3,5-*t*Bu₂C₆H₃.



A. Osuka*, H. Shimidzu 93–95

meso-meso-verknüpfte Porphyrine

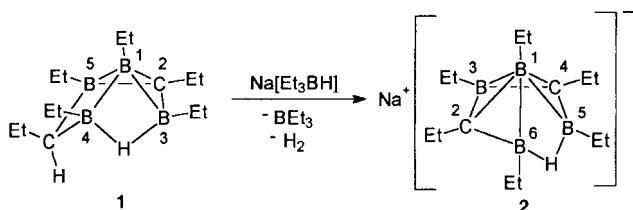
Die Bindungsverhältnisse im präzedenzlosen Komplex $[\text{Cp}^*\text{Al}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wurden anhand des Modells $[\text{CpAl}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ quantentheoretisch untersucht. Für diesen Komplex ist die Donor-Acceptor-Bindung $\text{Al} \rightarrow \text{Fe}$ charakteristisch (rechts), deren Stärke etwa 50 kcal mol^{-1} beträgt.



J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber,
R. A. Fischer*, C. Boehme,
G. Frenking* 95–97

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Al}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ – Synthese, Struktur, Bindungsverhältnisse

Unter Einbau eines Kohlenstoffatoms in das Carborangerüst verläuft die Deprotonierung von **1** mit $\text{Na}[\text{Et}_3\text{BH}]$ zum Natriumsalz **2**. Der Vorgang ist reversibel, bei Behandlung von **2** mit Methanol bildet sich **1** zurück.

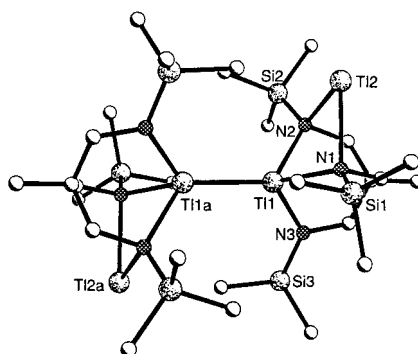


B. Wrackmeyer*, H.-J. Schanz,
W. Milius 98–99

Das erste 2-Carba-*nido*-pentaboran(8)-Derivat; Struktur von Natriumhexaethyl-2,4-dicarba-*nido*-hexaborat(1–)

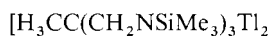
Aggregation über schwach attraktive M-M-Wechselwirkungen sowie Redoxdisproportionierungen sind Charakteristika der Metallaustausch-Produkte der tripodalen Tris(lithiumamide)

$[\text{H}_3\text{CC}\{\text{CH}_2\text{N}(\text{Li})\text{SiMe}_3\}_3(\text{L})_3]$
($\text{L} = \text{Dioxan, THF}$) mit MCl ($\text{M} = \text{In, Tl}$); auf diese Weise sind die ersten gemischtvalenten $\text{M}^{\text{I}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Verbindungen wie **1** (Struktur siehe Bild rechts) erhältlich.

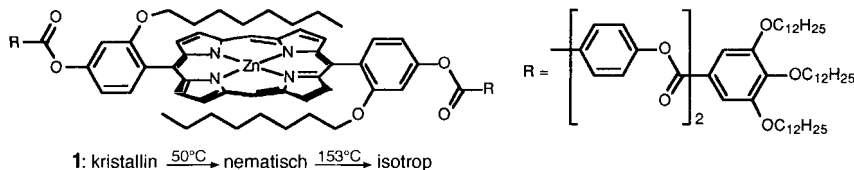


K. W. Hellmann, L. H. Gade*, A. Steiner,
D. Stalke, F. Müller 99–102

Aggregation und Redoxdisproportionierungen in tripodalen In- und Tl-Amiden: erstmalige Charakterisierung von gemischtvalenten $\text{M}^{\text{I}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{In, Tl}$)



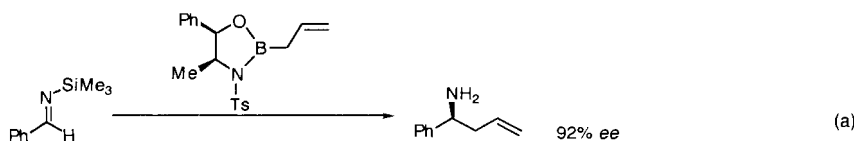
Gezielt einstellen läßt sich die Art der Mesophase durch die Wahl der Seitenketten von Porphyrinen mit vielen langen Seitenketten. Es entstehen calamitische oder columnare Phasen, deren Übergangstemperaturen niedriger sind als die der seitenkettenfreien Stammverbindungen. Der Extremfall ist **1**.



Q. M. Wang, D. W. Bruce* 102–105

Niedrigschmelzende, flüssigkristalline Metalloporphyrine

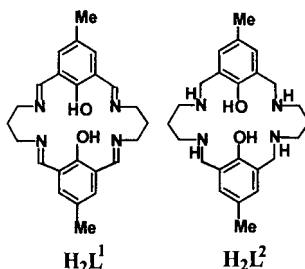
Besonders N-silylierte Imine lassen sich gut mit chiral modifizierten Allylborreagentien zu enantiomerenangereicherten primären Homoallylaminen in präparativ ansprechenden Ausbeuten umsetzen [Gl. (a)]. Der chirale Ligand – hier *N*-Tosyl(–)-norephedrin – kann nach der Reaktion wiedergewonnen und erneut zum chiralen Allylborreagens umgesetzt werden. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.



S. Itsuno*, K. Watanabe,
K. Ito, A. A. El-Shehawy,
A. A. Sarhan 105–107

Enantioselektive Synthese von Homoallylaminen durch nucleophile Addition von chiralen Allylborreagentien an Imine

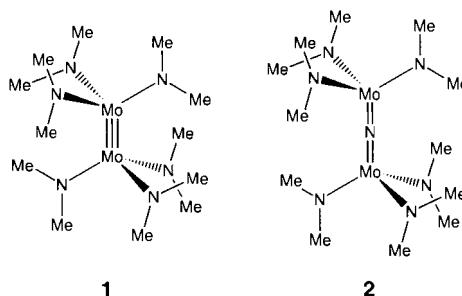
Die beiden makrocyclischen Liganden H_2L^1 und H_2L^2 unterscheiden sich nicht sehr, ihre Fe^{II} - Fe^{III} -Komplexe hingegen deutlich. $[L^1Fe_2(\mu-OAc)_2](ClO_4)$ ist auf der Zeitskala der Mößbauer-Spektroskopie im Temperaturbereich 1.8–364 K valenzdelokalisiert, die Eisenzentren in $[L_2Fe_2(\mu-OAc)(OAc)(H_2O)](ClO_4) \cdot 2H_2O$ weisen selbst bei Raumtemperatur keine variablen Oxidationszustände auf. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Komplexe kommen auch in ihren Elektronenspektren sowie den elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften zum Ausdruck.



S. K. Dutta, J. Ensling, R. Werner,
U. Flörke, W. Haase, P. Gülich,
K. Nag* 107–110

Valenzdelokalisierte und valenzdefinierte
 Fe^{II} - Fe^{III} -Komplexe: der drastische Einfluß
der Liganden

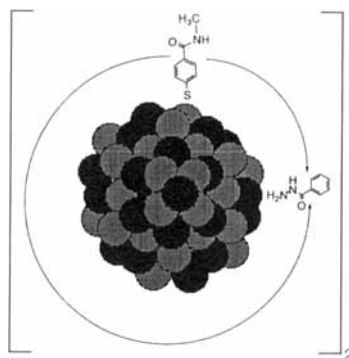
Formal durch die Insertion eines Stickstoffatoms in die Metall-Metall-Dreifachbindung des seit mehr als zwanzig Jahren bekannten diamagnetischen **1** entsteht der paramagnetische, nitridoverbrückte Komplex **2**. Insgesamt werden hier drei solche N- und P-verbrückten Spezies beschrieben, und es wird ihre Rolle als Intermediate in Drei-Elektronen-Atomtransferreaktionen aufgezeigt.



M. J. A. Johnson, P. Mae Lee,
A. L. Odom, W. M. Davis,
C. C. Cummins* 110–113

Identifizierung verbrückter Intermediate
bei N- und P-Transferreaktionen

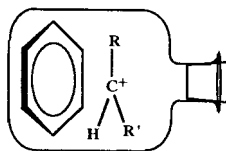
Durch größe selektive Fällung konnten homodimere CdSe-Nanokristalle (siehe rechts) aus einem Gemisch isoliert werden, das bei der Kupplung monodisperser CdSe-Nanokristalle mit einem Bis(acylhydrazid) entstand. Der konstante Abstand zwischen den verknüpften CdSe-Teilchen wurde transmissionselektronenmikroskopisch zu einem Viertel des Teilchendurchmessers bestimmt und ist damit in Einklang mit den Abmessungen der organischen Brücke.



X. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos*,
P. G. Schultz* 113–115

Herstellung und Isolierung eines Homo-
dimers aus CdSe-Nanokristallen

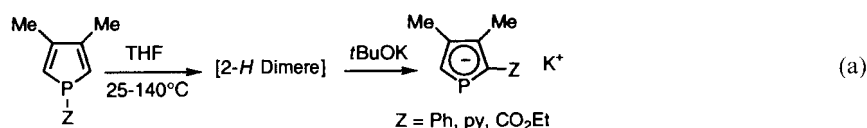
Enantiomerenreine gasförmige Reagentien können für die Untersuchung der chemischen Identität und der räumlichen Anordnung der in den Ionen-Neutralkomplexen gebundenen Reaktionspartner verwendet werden. Die Addition von gasförmigen Areniumionen an (R) - $(-)$ - s - C_4H_9Cl führt zu Komplexen, in denen eine aromatische Alkylierung unter vollständiger Racemisierung verläuft, was auf das s -Butylkation als das im Komplex reagierende Elektrophil hinweist.



M. Aschi, F. Cacace*,
A. Troiani 116–117

Gasphasenuntersuchung von Ionen-Neutralkomplexen mit chiralen Agentien: Die Reaktion von Areniumionen mit (R) - $(-)$ - s -Butylchlorid

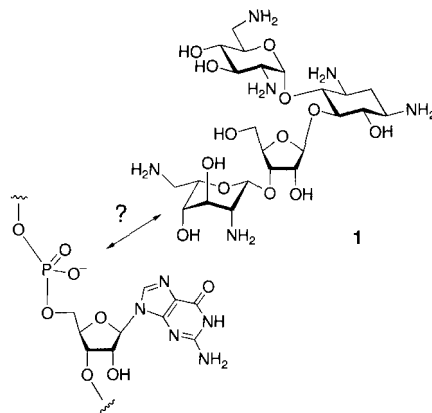
Die Synthese von Porphyrin-Analoga auf Phosphol-Basis ist mit dem hier vorgestellten Weg zu α -funktionalisierten Phosphol-Anionen [Gl. (a)] deutlich näher gerückt. $py = 2$ -Pyridyl.



S. Holand, M. Jeanjean,
F. Mathey* 117–119

Ein einfacher Zugang zu α -funktionalisierten
Phosphol-Anionen

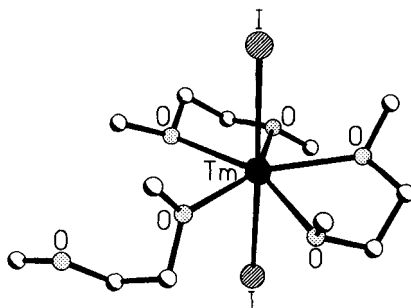
Besonders stabile, zweizählig gebundene Komplexe entstehen aus 1,3-Hydroxyaminen und Dimethylphosphat, das als RNA-Phosphodiestermodell dient. Dieses Bindungsmotiv, an dem Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, liegt auch bei der Komplexbildung von Anionen durch Aminoglycosidantibiotika wie Neomycin B **1** in wässriger Lösung vor.



M. Hendrix, P. B. Alper, E. S. Priestley, C.-H. Wong* 119–122

Hydroxyamine als neues Motiv für die molekulare Erkennung von Phosphodiestern: Hinweise auf Aminoglycosid-RNA-Wechselwirkungen

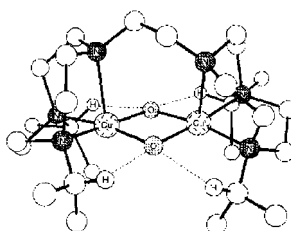
Zuwachs bei den Komplexen zweierter 4f-Elemente! Waren bisher Eu^{II} - Yb^{II} - und Sm^{II} -Komplexe bekannt, so wurde nun erstmals auch ein Tm^{II} -Komplex zugänglich. Die intensiv grüne Titelverbindung wurde durch Reaktion von TmI_3 mit Tm in Dimethoxyethan hergestellt. Der lichtempfindliche Komplex hat eine pentagonal-bipyramidale Struktur (Bild rechts).



M. N. Bochkarev*, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans* 123–124

Der erste diskrete Thulium(II)-Komplex: $[\text{TmI}_2(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$

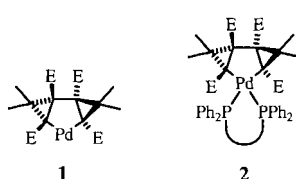
Die ligandinduzierte Störung von Struktur und Reaktivität eines Kupfer-Disauerstoff-Adduktes wird belegt durch kristallographische und kinetische Untersuchungen des rechts gezeigten Komplexes. Die Haupteffekte der Ethylenbrücke zwischen den beiden Triazamakrocyclen sind die Unterdrückung der Bildung des μ -Peroxo-Isomers, die Faltung der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Einheit, verlängerte Cu-O-Abstände und reduzierte Monooxygenasenaktivität im Vergleich zu analogen, unverbrückten Addukten.



S. Mahapatra, V. G. Young, Jr., S. Kaderli, A. D. Zuberbühler*, W. B. Tolman* 125–127

Struktur und Stabilität der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Einheit: Stabilisierung einer neuen $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})$ -dikupfer-Struktur durch einen sterisch gehinderten, zweikernigen Komplexe bildenden Bis(triazacyclononan)-Liganden

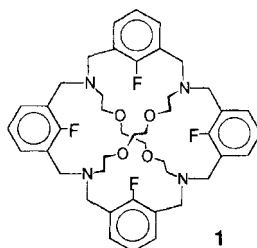
Bis zu 30° sind die C-Pd-C- und die P-Pd-P-Ebene in den helical chiralen Komplexen **2** gegeneinander gekippt, was für Pd^{II} -Komplexe eine unerwartete Abweichung von der quadratisch-planaren Koordination bedeutet. Hergestellt wurde **2** ($\text{C} = 1,1'$ -Ferrocendiyl) aus dem entsprechenden zweizähligen Phosphanliganden und dem bemerkenswert stabilen, in guten Ausbeuten und auch enantiomerenrein zugänglichen Bishomo-Palladol **1**. $\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}$.



A. S. K. Hashmi*, F. Naumann, R. Probst, J. W. Bats 127–130

Herstellung enantiomerenreiner 5-Palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane und deren Umsetzung zu enantiomerenreinen, helical chiralen Pd-Komplexen

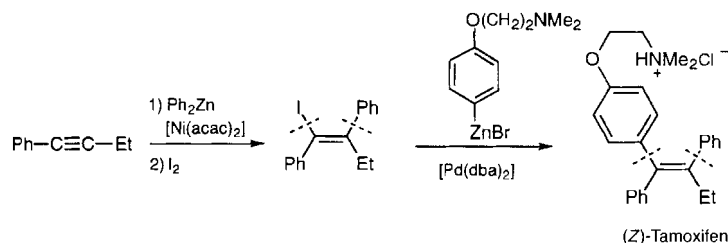
Kovalent gebundene F-Atome sind effektive Donoren! Dies wird durch die $\text{F}_4\text{O}_3\text{N}_1$ -Koordination des Cs^+ -Ions im Komplex mit dem makropolycyclischen Liganden **1** belegt. Drei der vier kürzesten Bindungen zum Metallion sind Cs^+ -F-Bindungen, wobei eine mit einer Länge von nur 284.3(3) pm außergewöhnlich kurz ist.



H. Plenio*, R. Diodone, D. Badura 130–132

Synthese und Koordinationschemie fluorhaltiger Käfigverbindungen

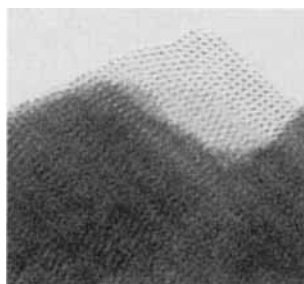
Eine Bereicherung des Repertoires an Carbometallierungsreaktionen ist die neue, hoch stereo- und regioselektive nickeltkatalysierte Carbozinkierung nichtterminaler Alkine. Dies wird bereits an der bemerkenswert kurzen Synthese des Brustkrebstherapeutikums (Z)-Tamoxifen deutlich (siehe unten; Z:E > 99:1; acac = Acetylacetonat, dba = Dibenzylidenacetone). Darüber hinaus sind mit dieser Reaktion zahlreiche weitere tri- und tetrasubstituierte Alkene in guten Ausbeuten zugänglich.



T. Stademann, P. Knochel* 132–134

Eine neue, nickeltkatalysierte Carbozinkierung von Alkinen – eine kurze Synthese von (Z)-Tamoxifen

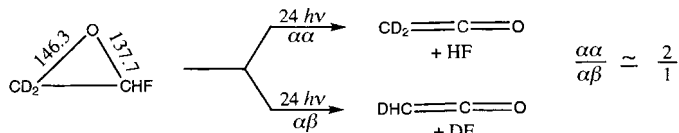
Eine Struktur ähnlich der des mikroporösen Titanosilicats ETS-10 hat das hier vorgestellte erste großporige Vanadogerüstsilicat, das stöchiometrische Mengen an hexakoordiniertem Vanadium enthält. Ein Ausschnitt aus einer hochauflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahme des Vanadosilicats ist rechts gezeigt.



J. Rocha*, P. Zandão, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson, O. Terasaki 134–136

Das erste großporige Vanadogerüstsilicat mit hexakoordiniertem Vanadium

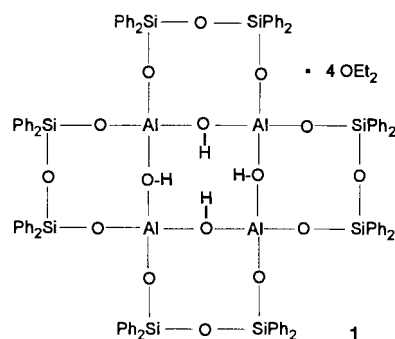
Bildung einer CO-Doppelbindung durch HF-Eliminierung, so reagiert das neu synthetisierte Fluoroxiran (unten gezeigt ist die entsprechende deuterierte Verbindung) nach Anregung mit einem CO₂-Laser. Der Unterschied der beiden CO-Bindungslängen [pm] weist schon auf die mögliche Ketenbildung hin. Der Strukturbeweis gelang durch hochauflösende FT-IR-Spektroskopie.



H. Hollenstein, D. Luckhaus, J. Pochert, M. Quack*, G. Seyfang 136–140

Synthese, Struktur, hochauflösende Spektroskopie und laserchemische Reaktionen von Fluoroxiran und 2,2-[²H₂]-Fluoroxiran

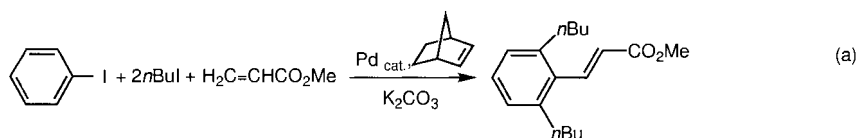
Nur drei der vier Diethylethermoleküle werden von dem aus *tert*-Butoxyaluminiumdihydrid und Diphenylsilandiol in Et₂O erhaltenen Alumopolysiloxan **1** im Kristall über die OH-Gruppen koordiniert. Die vierte Koordinationsstelle wird von zwei gegenüberliegenden OSi(Ph₂)OSi(Ph₂)O-Brücken sterisch stark abgeschirmt. Mit Et₃N statt Et₂O wird der Polycyclus zweifach deprotoniert, und es können nur noch zwei Donormoleküle vom zentralen Acht-ring koordiniert werden.



M. Veith*, M. Jarczyk, V. Huch 140–142

Ein Al₄(OH)₄-Achtring in einem molekularen Alumopolysiloxan und sein Verhalten gegenüber Basen

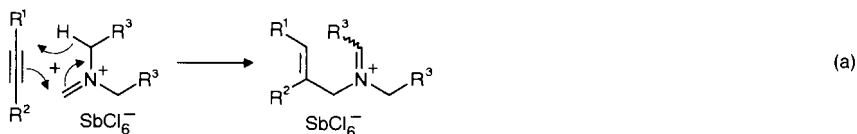
Palladium(0)-, -(II)- und -(IV)-Komplexe treten als Zwischenstufen in der außergewöhnlichen palladiumkatalysierten Synthese 2,6-dialkylsubstituierter Vinylarene auf. Da sie in bestimmten Stadien der Reaktionssequenz zwischen Alkyl- und Aryliodid sowie zwischen gespanntem und terminalem Olefin unterscheiden, ist dies nicht nur ein hochchemo-, sondern auch hochregioselektiver Zugang zu 1,2,3-trisubstituierten Arenen [siehe z.B. Gl. (a)].



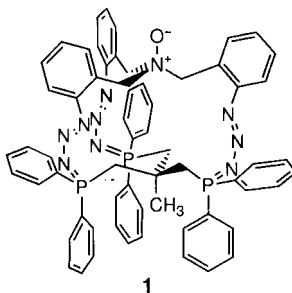
M. Catellani*, F. Frignani, A. Rangoni 142–145

Regioselektive Synthese *o,o'*-disubstituierter Vinylarene über einen komplexen Katalysezyklus

Das Gegenion macht's! Bei Verwendung von komplexen Anionen mit geringer Nucleophilie tritt eine bisher unbekannte En-Reaktion zwischen Iminium-Ionen und Alkinen ein, die einen einfachen stereo- und regioselektiven Zugang zu substituierten Allylaminen eröffnet [Gl. (a)].



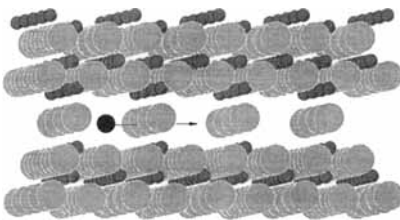
Ungewöhnlich sind sowohl die Z-Konfiguration der intracyclischen N=N-Bindung als auch die Konformation der Triphos-Gruppierung in **1**. Dieser aus dem entsprechenden tripodalen Tris(azid) und Triphos durch Selbstorganisation entstandene chirale Makrocyclus weist laut Röntgenstrukturanalyse eine propellerartige, C₃-symmetrische Struktur auf. Triphos = H₃CC(CH₂PPh₂)₃.



M. Alajarin*, P. Molina, A. López-Lázaro, C. Foces-Foces* 147–150

Neuartige Käfigverbindungen: Synthese zweier chiraler, makrobicyclischer Tris(phosphazide) mit C₃-Symmetrie

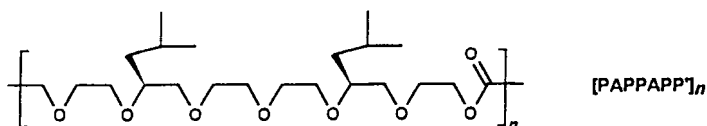
Mobile dreiwertige Kationen im Festkörper? Die Ergebnisse von temperaturabhängigen röntgenographischen Einkristallstrukturuntersuchungen eines Pr³⁺-β"-Al₂O₃-Kristalls (Strukturbild rechts, Pr³⁺ als schwarze Kugel) sprechen für einen derartigen Ladungstransport.



J. Köhler, W. Urland* 150–152

Zur Beweglichkeit dreiwertiger Ionen: Pr³⁺ in Pr³⁺-β"-Al₂O₃

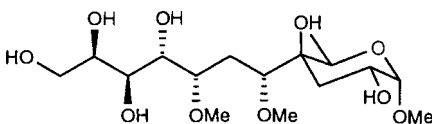
Eine regelmäßige Abfolge polarer (P) und apolarer Einheiten (A) entlang einer Polyethylenoxid-Hauptkette zeichnet eine neue Klasse amphiphiler Polymere aus. Diese Primärstruktur wurde in Analogie zu Doppelwendel-bildenden Peptiden entworfen. In wässriger Lösung zeigen diese Makromoleküle einen Übergang vom statistischen Knäuel zu einer Helixkonformation, bevor Phasentrennung auftritt.



H. M. Janssen, E. Peeters, M. F. van Zundert, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer* 152–155

Chirale Polyethylenoxide: unkonventionelle amphiphile Polymere

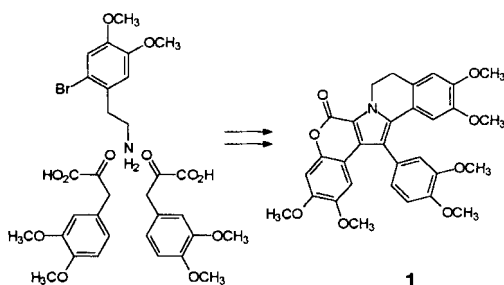
Die Totalsynthese von vier diastereomeren Glycosiden ermöglichte die Bestimmung der relativen Konfiguration des Epitops eines stark antigen wirksamen Lipopolysaccharids aus *Mycobacterium gastr*. Das „richtige“ Diastereomer ist unten gezeigt.



J. Longépé, J. Prandi*, J.-M. Beau 155–157

Synthese und relative Konfiguration eines C-4-verzweigten Zuckers – Baustein des Lipooligosaccharids LOS-III aus *Mycobacterium gastr*

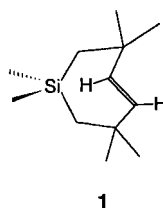
Nur drei Schritte zu Lamellarinen – ausgehend von zwei Arylbrenztraubensäure- und einem Phenylethylaminbaustein sind diese marinen Alkaloide (wie **1**), von denen einige cytotoxisch und immunmodulatorisch wirksam sind, zugänglich. Schlüsselschritt ist eine Heck-Cyclisierung.



A. Heim, A. Terpin, W. Steglich* 158–159

Biomimetische Synthese von Lamellarin-Trimethylether

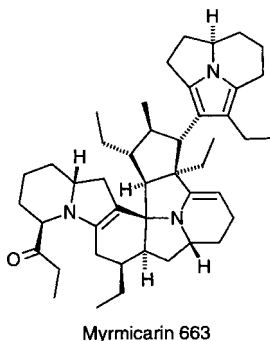
Eine besonders stark deformierte C-C-Doppelbindung enthält das chirale *trans*-Cycloheptenderivat **1**, das in die Enantiomere getrennt wurde. Trotzdem ist es thermisch recht beständig. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich: Vier Methylgruppen in den α -Positionen erhöhen die Barriere für die *trans-cis*-Isomerisierung und die Dimerisierung, die Einführung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ an Stelle von CH_2 im *trans*-Cyclohepten vermindert die Ringspannung.



A. Krebs*, K.-I. Pforr, W. Raffay,
B. Thölke, W. A. König*, I. Hardt,
R. Boese* 159–161

Ein stabiles Hetero-*trans*-cyclohepten

Auseinandersetzungen auf chemischer Basis: Im Kampf mit ihren Opfern oder zur Verteidigung bedienen sich Ameisen eines umfangreichen Arsenal chemischer Waffen. Wir berichten hier über die Isolierung und Strukturaufklärung des äußerst empfindlichen Alkaloids Myrmicarin 663, das ein vollkommen neuartiges Kohlenstoffgerüst aufweist.



F. Schröder, V. Sinnwell, H. Baumann,
M. Kaib, W. Francke* 161–164

Myrmicarin 663: ein neues, decacyclisches Alkaloid aus Ameisen

Die thermodynamischen Voraussetzungen für den Berkessel-Thauer-Mechanismus der ersten metallfreien Hydrogenase wurden theoretisch untersucht. Reaktionen von planaren und gewinkelten Amidinium-Ionen mit H_2 (mit und ohne H_2O oder NH_3 als Basen) belegen die Bedeutung der Basen in diesen Umsetzungen; über den Neigungswinkel im gewinkelten Amidinium-Ion findet dann die energetische Feinabstimmung der Reaktion statt.

J. Cioslowski*, G. Boche* 165–167

Konformationsgesteuerte Lewis-Acidität von Amidinium-Ionen und ihre Bedeutung für die Redoxreaktionen der Thauerschen metallfreien Hydrogenase – eine theoretische Studie

Die Laserbestrahlung von wässrigen Ruß-Suspensionen erhitzt die Kohlenstoffteilchen so weit, daß Reaktionen mit der umgebenden Flüssigkeit stattfinden. Außer den üblichen Produkten der Reaktionen von Kohlenstoff und CO mit Wasserdampf – Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid – werden unter Verbrauch des Kohlenstoffs in der Suspension auch Methan, Acetylen, Ethylen und Ethan erzeugt.

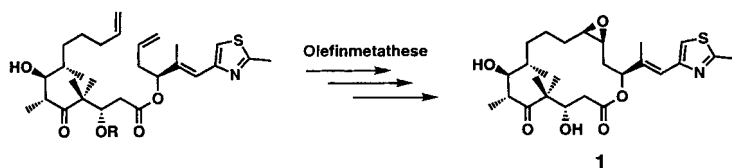
H. Chen, T. Mc Grath,
G. Diebold* 167–169

Laserchemie in Suspensionen: neue Produkte und ungewöhnliche Reaktionsbedingungen der Kohlenstoff-Wasserdampf-Reaktion

Eine Olefinmethathese als Schlüsselschritt ermöglicht eine konvergente, flexible Totalsynthese von Epithilon A **1**. Die Strategie sollte den Aufbau einer vielfältigen Epithilon-Bibliothek für weitere biologische Untersuchungen ermöglichen.

Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis,
H. Vallberg, K. C. Nicolaou* ... 170–173

Die Totalsynthese von Epithilon A: der Zugang durch Olefinmetathese



* Korrespondenzautor

Fifty Years of Free Radicals • C. Walling	<i>G. B. Kauffmann</i> 173
Stereochemistry of Radical Reactions • D. P. Curran, N. A. Porter	<i>M. P. Sibi</i> 174
Free Radicals in Organic Chemistry • J. Fossy, D. Lefort, J. Sorba	<i>M. P. Sibi</i> 175
Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry • D. Astruc	<i>C. A. Mirkin</i> 175
Energetics of Organic Free Radicals • J. A. M. Simões, A. Greenberg	<i>J. Hartung</i> 175
Asymmetric Synthesis • G. Procter	<i>A. S. K. Hashmi</i> 176
Enantioselective Reactions in Organic Chemistry • O. Červinka	
Metallomesogens • J. L. Serrano	<i>W. Weigand</i> 177

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im Januar-Doppelheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Februarheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

SERVICE

• Veranstaltungen	50
• Neue Produkte	A1
• Stellenanzeigen	A2
• Stichwortregister	179
• Autorenregister und Konkordanz	180, 181
• Vorschau	182

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de/home/angewandte>

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Biosynthesis of Vitamin B₁ (Thiamin): An Instance of Biochemical Diversity
I. D. Spenser, R. L. White

Chiral Recognition in π Complexes of Alkenes, Aldehydes, and Ketones with Transition Metal Lewis Acids; Development of a General Model for Enantioface Binding Selectivities
J. A. Gladysz, B. J. Boone

Die Chemie von Spinnengift und Spinnenseide
S. Schulz

Unifying in the Current Data on the Mechanism of Cleavage-Transesterification of RNA
E. V. Anslyn, D. M. Perreault

Carbenoide Komplexverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle – vom „Werden“ und „Vergehen“ kurzlebiger Synthesebausteine
R. Beckhaus

On the Trail of Xanthates: Some New Chemistry from an Old Functional Group
S. Z. Zard

Beiträge der Chemie zur Entwicklung moderner Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern
M. Jansen, H.-P. Baldus

Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen
H.-J. Freund

Eine neue Synthesestrategie für Moleküle mit mechanischen Bindungen: nichtionische Templatsynthese amidverknüpfter Catenane und Rotaxane
F. Vögtle, R. Jäger

Auf der Suche nach stabilen Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff
G. Erker, D. Röttger

Überstrukturen funktionaler Kolloide: eine Chemie auf der Nanometerskala
M. Antonietti, C. Göltner

Unkatalysierte Transferhydrierung und Transferhydrogenolyse, neue Wege der Wasserstoffübertragung
C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch

Understanding Reactivity Patterns in Radical Cation Chemistry
M. Schmittle, A. Burghart