

Streukurven der neutralen Atome genutzt. Vergleichsrechnungen mit  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{N}^{3-}$  lieferten sehr ähnliche Resultate, auch ließen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der Besetzung Al auf 8a und Si auf 16d und dem umgekehrten Fall erkennen. Die Temperaturparameter wurden für 16d und 32e anisotrop verfeinert.

Mikro-Raman-Spektroskopie: Ar-Ionen-Laser ( $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ , 2020-05S, Spectra-Physics, San Jose, CA); Doppelspektrometer (SPEX 1402, Spex Industries, Metuchen, NJ) mit einem ladungsgekoppelten Detektor (LN/CCD-1100 FB, Princeton Instruments, Trenton, NJ). Die laterale Auflösung betrug ca.  $20 \mu\text{m}$ .

Vickers-Härten wurden unter gewöhnlichen Laborraumbedingungen mit einem LECO-M-400-G2-Mikrohärtetester gemessen; die Maximallast wirkte jeweils 10 s. Jeder HärteWert wurde gemäß Gleichung 1 berechnet. Hierbei ist  $P$  die Last in kg,  $\phi = 136^\circ$  der Flächenöffnungswinkel der Vickers-Pyramide und  $\langle 2a \rangle$  das Mittel der Eindruckdiagonalen (Abbildung 4).<sup>[24]</sup> Eine mittlere Härte von  $2789 \pm 64 \text{ HV}_{0.5}$  wurde aus zehn Eindrücken mit einer Last von 0.5 kg ermittelt. Vier weitere Eindrücke mit 1 kg ergaben  $2838 \pm 32 \text{ HV}_1$ . Es lässt sich daraus eine Gesamthärte von 27.5 GPa berechnen.

$$\text{HV} = P \sin(\phi/2) / \langle 2a \rangle^2 \quad (1)$$

Zur Berechnung der Eindruckrisszähigkeit wurde eine Palmquist-Rissgeometrie angenommen und die Formel von Shetty wegen ihrer guten Korrelation zu Biegebruchversuchen ausgewählt.<sup>[25]</sup> Ein mittlerer Wert von  $4.6 \text{ MPa}^{1/2}$  wurde aus den mittleren Rißlängen ( $2c$ ) und Eindruckdiagonalen ( $2a$ ) von vier der 0.5-kg- und drei der 1-kg-Eindrücke berechnet. Das Verhältnis  $\langle c \rangle / \langle a \rangle$  lag zwischen 2.5 und 3.2 bei allen Eindrücken.

Eingegangen am 20. September 2001 [Z 17937]

- [1] T. Ekström, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 259–276.
- [2] a) J.-W. Chen, R. Shuba in *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Hrsg.: K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemmings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 8471–8476; b) F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 246–265.
- [3] a) M. Haviar, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11, 179–180; b) M. Haviar, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 1888–1890; c) M. Haviar, Z. Lences, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 236–238.
- [4] a) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340–342; b) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauer, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4659–4661; c) K. Leinenweber, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3076–3078; d) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1435–1439.
- [5] Oft wird die Formel  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_{8-x}$  verwendet, wir folgen mit der Formel  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_{4-x}$ , welche die Grundverbindung  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besser erkennen lässt, der Empfehlung von Ekström und Nygren.<sup>[1]</sup>
- [6] a) J. W. McCauley, persönliche Mitteilung; b) „ $\gamma$ - $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ “ wird zwar in der JCPDS-Database gefunden (PDF-No. 36-50), in der zitierten Arbeit (W. Rafaniello, I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, C128) sind jedoch keine Hinweise zur Zusammensetzung der untersuchten Alone zu finden.
- [7] a) J. W. McCauley, N. D. Corbin, *NATO ASI Ser. Ser. E* **1983**, 65, 111–118; b) J. W. McCauley, N. D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* **1979**, 63, 9–10; J. W. McCauley, N. D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* **1979**, 63, 467–469.
- [8] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fueß, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 883–887.
- [9] T. Ekström, P. O. Käll, M. Nygren, P. O. Olsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 24, 1853–1861.
- [10] a) Übersicht: E. Kroke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 81–86; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 77–82; b) D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, 68, 431–451; c) M. J. Walter, Y. Thibault, K. Wei, R. W. Luth, *Can. J. Phys.* **1995**, 73, 273–286.
- [11] Die Werte sind für einen Ursprung der Einheitszelle bei  $\bar{3}m$  angegeben.
- [12] H. X. Willems, G. de With, R. Metselaar, R. B. Helmholtz, K. K. Petersen, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 1470–1473.

- [13] K. E. Sickafus, J. M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3279–3292.
- [14] Im Kristallgitter von  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_{4-x}$  mit statistischer Elementverteilung oder mit  $x = \text{gebrochen rationale Zahl}$ , haben einzelne Einheitszellen kein identisches Si:Al-Verhältnis. Folglich werden sich individuelle Si-O-, Si-N-, Al-O- und Al-N-Bindungslängen voneinander unterscheiden. Mit XRD ist lediglich ein Mittelwert zugänglich, was wir durch die Winkelklammern  $\langle \text{ } \rangle$  kennzeichnen.
- [15] a) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Ymane, *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 58, 90–91; b) R. Grün, *Acta Crystallogr.* **1979**, 35, 800–804.
- [16] J. Weiss, P. Greil, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, C68–C69. (Eine Gitterkonstante für  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  wird nicht explizit angegeben, kann aber aus Abbildung 2 auf S. C68 durch Extrapolation auf die Ordinate erhalten werden.)
- [17] H. Schulz, K. Thiemann, *Solid State Commun.* **1977**, 23, 815–819.
- [18] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **1990**, 66, 7–9.
- [19] JCPDS-Database, PDF-No. 10-425.
- [20] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, R. Boehler, *Science and Technology of High Pressure* (Hrsg.: M. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol), Universities Press, Hyderabad, Indien, **2000**, S. 914–917.
- [21] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Tansho, K. Kimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 344, 395–399.
- [22] „Spinel Compounds: Structure and Properties Relations“: *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3279–3365 (Sonderheft).
- [23] a) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14, 149–151; b) R. J. Hill, C. J. Howard, Australian Atomic Energy Commission, Report No M112, **1986**.
- [24] *Werkstoffprüfung*, 5. Aufl. (Hrsg.: H. Blumenauer), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1984**, S. 118–119.
- [25] J. Dusza, *Scr. Metall. Mater.* **1992**, 26, 337–342.

## Eine Methode zur thermischen Erzeugung von Aryloxyradikalen bei Raumtemperatur und deren Anwendung zur Untersuchung der Oxidation von Low-Density-Lipoprotein (LDL)\*\*

Thomas Paul\* und Keith U. Ingold\*

Antioxidativ wirkende Phenole ( $\text{ArOH}$ ) reagieren mit Peroxyradikalen ( $\text{ROO}^\bullet$ ) zu relativ unreaktiven Aryloxyradikalen ( $\text{ArO}^\bullet$ ) [Gl. (1)], die in homogener Lösung ein

[\*] Dr. T. Paul,<sup>[+]</sup> Dr. K. U. Ingold  
National Research Council of Canada  
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario, K1A 0R6 (Canada)  
Fax: (+1) 613-941-8447  
E-mail: Thomas.Paul@avecia.com  
Keith.Ingold@nrc.ca

[+] Aktuelle Adresse:  
Avecia Ltd., P.O. Box 42, Hexagon House  
Blackley, Manchester, M9 8ZS (UK)  
Fax: (+44) 161-721-5240

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Foundation for Cancer Research finanziell unterstützt. Wir möchten uns bei M. C. Depew und J. K. S. Wan (Queen's University, Kingston, Canada) für Ihre freundliche Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren sowie bei D. Leek für die Durchführung der NMR-Messungen bedanken.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



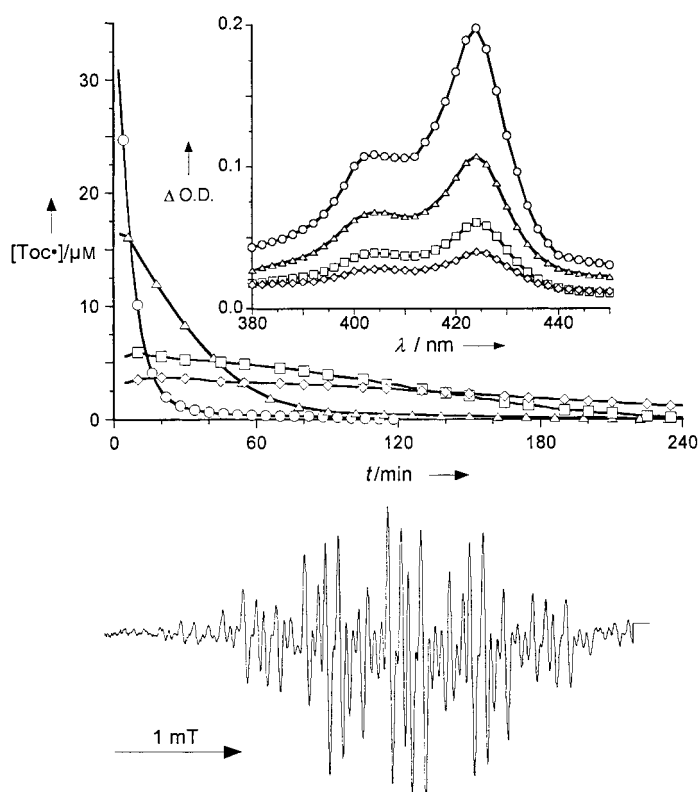


Abbildung 1. Thermischer Zerfall von **ARTS-Toc**. Oben: Mit UV/Vis-Spektroskopie ( $\lambda = 424 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> ermittelter Konzentrationsverlauf von  $\text{Toc}^*$  während des Zerfalls von  $1 \text{ mM ARTS-Toc}$  in Chlorbenzol. Einschub: Die bei der maximalen  $\text{Toc}^*$ -Konzentration gemessenen UV/Vis-Spektren. Legende:  $20^\circ\text{C}$  ( $\diamond$ ),  $25^\circ\text{C}$  ( $\square$ ),  $37^\circ\text{C}$  ( $\triangle$ ) und  $50^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ). Unten: ESR-Spektrum, aufgenommen während des Zerfalls von **ARTS-Toc** ( $10 \text{ mM}$ ) bei Raumtemperatur in Benzol. Folgende Hyperfein-Kopplungskonstanten wurden durch Simulation ermittelt:  $a(\text{CH}_3) = 0.644 \text{ mT}$ ,  $a(\text{CH}_3) = 0.492 \text{ mT}$ ,  $a(\text{CH}_3) = 0.104 \text{ mT}$ ,  $a(\text{CH}_2) = 0.162 \text{ mT}$ ,  $a(\text{CH}_2) = 0.016 \text{ mT}$  (Linienbreite:  $0.015 \text{ mT}$ ).

verlaufen wird.<sup>[11, 15]</sup> So war  $[\text{Toc}^*]_{\text{mss}}$  in Cyclohexen mit  $1 \text{ M}$  Methanol ( $[\text{Toc}^*] = 4 \mu\text{M}$ ) ca. zweimal höher als in reinem Cyclohexen. Wahrscheinlich unterliegt **4** ausschließlich einer  $\beta$ -Spaltung in Chlorbenzol. Die minimale Ausbeute der aus dem Lösungsmittel diffundierenden Alkoxyradikale ( $e$ ) in Chlorbenzol bei  $20^\circ\text{C}$  ist  $5\%$ , basierend auf der Zerfallsgeschwindigkeit von **3b** ( $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ),  $[\text{Toc}^*]_{\text{mss}}$  und der kleinsten Geschwindigkeitskonstanten für die  $\text{Toc}^*/\text{Toc}^*$ -Reaktion ( $2k = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[14]</sup> Die Anwesenheit einer Spur von  $\text{TocH}$ -Dimeren beschleunigte die  $\text{Toc}^*/\text{Toc}^*$ -Reaktion drastisch.<sup>[14]</sup> Da dieses Dimer ein mögliches Produkt des Zerfalls von **3b** ist, wird der wahre Wert von  $e$  wahrscheinlich  $> 5\%$  sein.

Das Phenoxyradikal konnte während des thermischen Zerfalls von **3a** bei  $23^\circ\text{C}$  nicht detektiert werden, wahrscheinlich weil die  $\text{PhO}^*/\text{PhO}^*$ -Reaktion ( $2k = 1 - 12 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> viel schneller als die  $\text{Toc}^*/\text{Toc}^*$ -Reaktion ist.<sup>[14]</sup> Dennoch konnte  $e$  für **3a** unter der Annahme, dass die Reaktion von **4sc** innerhalb des Lösungsmittelkäfigs gleiche Mengen an **5a** und  $\text{PhOH}$  liefert, abgeschätzt werden. Die GC-Analyse zeigte jedoch einen Überschuss an  $\text{PhOH}$  und Biphenolen im Vergleich zu **5a**. Aus dem Wert des Überschusses an Phenol konnte abgeschätzt werden, dass  $e$  ca.  $20\%$  entspricht.

Die von Aryloxyradikalen induzierte Peroxidation von LDL wurde ausgewählt, um die Anwendbarkeit von **ARTS** in biologischen In-vitro-Systemen zu demonstrieren. Eine frisch präparierte LDL Dispersion wurde mit **3a** versetzt und bei  $37^\circ\text{C}$  solange inkubiert bis sie nahezu vollständig zerfallen war. Der  $\text{TocH}$ -Verbrauch und die Bildung von Cholesterolesterhydroperoxiden ( $\text{CEOOH}$ ) weisen einen für  $\text{TMP}$  charakteristischen Verlauf auf, d. h., die Peroxidation ist schneller in Gegenwart von  $\text{TocH}$  und wird langsamer nach dem vollständigen Verbrauch von  $\text{TocH}$  (Abbildung 2).<sup>[6]</sup> Außerdem erfolgt die Bildung von  $\text{CEOOH}$  bei Verwendung

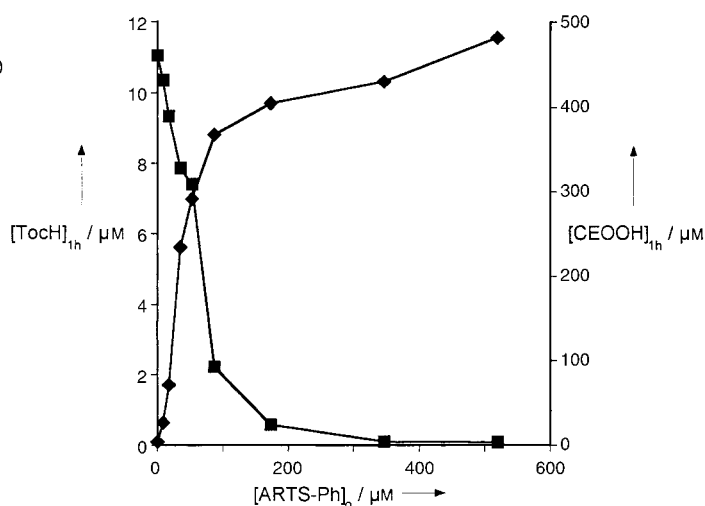
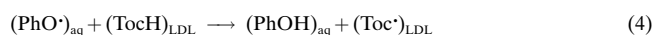


Abbildung 2. Konzentration von Cholesterolesterhydroperoxiden ( $\text{CEOOH}$ ,  $\blacklozenge$ ) und  $\alpha$ -Tocopherol ( $\text{TocH}$ ) ( $\blacksquare$ ) in  $1.8 \mu\text{M}$  LDL-Dispersion in phosphatgepufferter Saline (PBS) ( $\text{pH } 7.4$ ,  $50 \text{ mM}$ ) nach Inkubation für  $1 \text{ h}$  bei  $37^\circ\text{C}$  in der Gegenwart der angegebenen Menge **ARTS-Ph**. Eine Lösung von **ARTS-Ph** in DMSO wurde verwendet, sodass die zugegebene Menge nicht mehr als  $1\%$  der gesamten  $300 \mu\text{L}$  LDL-Dispersion ausmachte.

geringer Konzentrationen von **3a** in einer Kettenreaktion, sodass ein signifikanter Anteil  $\text{TocH}$  nach einer einstündigen Inkubation übrig blieb, d. h.  $d[\text{CEOOH}]/d[\text{PhO}^*] \approx 16$  bei einer anfänglichen Konzentration von  $[\text{3a}] = 35 \mu\text{M}$  (siehe Hintergrundinformationen). Das heißt, dass  $\text{TMP}$  in LDL durch den Angriff von  $\text{PhO}^*$  auf  $\text{TocH}$  initiiert wird [Gl. (4)].



$\text{TMP}$  kann als Erklärung für die früheren Beobachtungen dienen, dass die von der Myeloperoxidase erzeugten Tyrosylradikale die LDL-Oxidation initiieren und dieser Prozess nicht durch  $\text{TocH}$  inhibiert wird.<sup>[7b]</sup> Bei geringer Konzentration von **3a** werden ungefähr  $0.2$  Moleküle  $\text{TocH}$  pro  $\text{PhO}^*$  verbraucht (siehe Hintergrundinformationen). Dieser Wert sollte  $0.5$  sein, sofern alle  $\text{PhO}^*$  von  $\text{TocH}$  zerstört werden, und dies impliziert, dass die  $\text{PhO}^*/\text{PhO}^*$ -Kupplungsreaktionen wahrscheinlich unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen sehr wichtig ist.

Der von Aryloxyradikalen induzierte oxidative Stress wurde bisher notgedrungen Weise weitgehend ignoriert, da geeignete Vorstufen fehlten. Die vorgestellte Synthese von zwei **ARTS** löst dieses Problem und stellt eine neue Methode zur Untersuchung des Effekts von gezielt erzeugten Flüssen

von ArO<sup>•</sup>-Radikalen auf biologisch wichtige Ziele zur Verfügung. Derzeitig entwickeln wir einen Syntheseweg für wasserlösliche ARTSs, sodass letztlich die gezielte Erzeugung von Tyrosylradikalen möglich wird.

### Experimentelles

ESR-Spektren wurden mit einem Varian-E104-Spektrometer (9.5 GHz) bei Raumtemperatur unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommen. Folgende Messparameter wurden verwendet: Mikrowellenleistung = 2 mW, Modulationsamplitude = 0.04 mT, Modulationsfrequenz = 100 kHz, Messzeit = 8 min. Die Hyperfein-Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des ESR-Spektrums mit dem Programms WINSIM erhalten.<sup>[17]</sup> NMR-Messungen erfolgten auf einem Bruker-400-DRX-Spektrometer. Frisch isoliertes LDL<sup>[18]</sup> in PBS wurde mit einer bekannten Menge einer Lösung von **3a** in DMSO vermischt und für 1 h bei 37 °C inkubiert. CEOOH und ToCH wurden auf bekannte Weise analysiert.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 27. August 2001 [Z17803]

## Tetra- und Pentacycloppropylcyclopentadien – zwei neue Donor-substituierte Liganden für Metallkomplexe\*\*

Ingo Emme, Stefan Redlich, Thomas Labahn,  
Jörg Magull und Armin de Meijere\*

Professor Oskar Glemser zum 90. Geburtstag gewidmet

Die Feinanpassung von Liganden ist eines der wichtigsten Instrumente, um die Eigenschaften von Metallkomplexen zu beeinflussen, beispielsweise um die katalytische Aktivität und die Stereoselektivität in Metall-katalysierten Reaktionen zu erhöhen. Sowohl elektronische als auch sterische Faktoren spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle. Cyclopentadien und seine substituierten Analoga gehören zu den häufigst benutzten Liganden.<sup>[1]</sup> Obwohl eine große Vielfalt substituerter Cyclopentadiene hergestellt worden ist, ist sehr wenig über Cyclopropyl-substituierte Derivate bekannt. Dabei hat die Cyclopropylgruppe einzigartige elektronische Eigenschaften,<sup>[2,3]</sup> indem sie ein besonders guter Donor für Elektronenmangelzentren ist, und sterisch ist sie einer Ethyl- näher als einer Isopropylgruppe.<sup>[4]</sup> Wir beschreiben hier die ersten Synthesen von Tetra- und Pentacycloppropylcyclopentadien<sup>[5]</sup> und einigen ihrer Metallkomplexe.

Nach dem Protokoll von Sato et al. für die Hydromagnisierung von Alkinen<sup>[6]</sup> wurde leicht zugängliches Dicycloppropylacetylen **1**<sup>[7]</sup> durch Behandlung mit Isobutylmagnesiumbromid in Gegenwart von Titanocendichlorid in Diethylether in 1,2-Dicycloppropylethenylmagnesiumbromid **2** umgewandelt, und dieses lieferte beim Zutropfen zu einer Lösung von *n*-Butylformiat in Tetrahydrofuran 1,2,4,5-Tetracycloppropylcyclopentadien **3** ohne Weiteres in 56% Ausbeute (Schema 1). Das erwartete 1,2,4,5-Tetracycloppropylpenta-1,4-dien-3-ol **10** (R = H) wurde lediglich in mäßiger Ausbeute zusammen mit einer isomeren Verbindung und einer größeren Menge polymeren Materials isoliert, wenn *n*-Butylformiat zur

- [1] L. R. Mahoney, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 555–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 547–555.
- [2] G. W. Burton, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Rev.* **1986**, *19*, 194–201.
- [3] V. W. Bowry, K. U. Ingold, R. Stocker, *Biochem. J.* **1992**, *288*, 341–344.
- [4] D. Steinberg, S. Parthasarathy, T. E. Carew, J. C. Khoo, J. L. Witzum, *N. Engl. J. Med.* **1989**, *321*, 915–924.
- [5] J. W. Heinecke, *Curr. Opin. Lipidol.* **1997**, *8*, 268–274, zit. Lit.
- [6] V. W. Bowry, R. Stocker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6029–6044.
- [7] a) J. W. Heinecke, *Atherosclerosis* **1998**, *141*, 1–15; b) M. I. Savenkova, D. M. Mueller, J. W. Heinecke, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 20394–20400; c) J. W. Heinecke, W. Li, H. L. Daehnke III, J. A. Goldstein, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 4069–4077.
- [8] Einige Methoden zur Erzeugung von Aryloxyradikalen durch thermischen Zerfall einer Vorstufe sind bekannt, aber entweder ist ihre Synthese auf mit sterisch hinderlichen Gruppen substituierter Phenole beschränkt (C. D. Cook, M. Fraser, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3716–3719) oder ein weiteres, reaktiveres Radikal wird simultan in stöchiometrischer Menge erzeugt (P. M. Lahti, D. A. Modarelli, F. C. Rossitto, A. L. Inceli, A. S. Ichimura, S. Ivatury, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1730–1738).
- [9] C. A. Ogle, S. W. Martin, M. P. Dziobak, M. W. Urban, G. D. Mendenhall, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3728–3733.
- [10] K. U. Ingold, T. Paul, M. J. Young, L. Doiron, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12364–12365; T. Paul, *Arch. Biochem. Biophys.* **2000**, *382*, 253–261.
- [11] Eine Reaktion mit ähnlicher Thermochemie ist die  $\beta$ -Spaltung des 2-Phenylethoxyradikals, die eine Geschwindigkeitskonstante von  $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  (in Benzol) aufweist, siehe: G. D. Mendenhall, L. C. Stewart, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5109–5114.
- [12] Ø. Antonsen, T. Benneche, K. Undheim, *Acta Chem. Scan. Ser. B* **1988**, *42*, 515–523.
- [13] Siehe Hintergrundinformation für die physikalischen Daten neuer Verbindungen.
- [14] V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5456–5467, zit. Lit.
- [15] D. V. Avila, C. E. Brown, K. U. Ingold, J. Luszyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 466–470.
- [16] J. A. Howard, J. C. Scaiano in *Landolt-Börnstein, New Series Vol. 13d*, (Hrsg.: H. Fischer), Springer, Berlin, **1984**, S. 142–192.
- [17] Das Program WINSIM wurde am National Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC, USA, entwickelt und kann auf der folgenden Website bezogen werden: [epr.niehs.nih.gov](http://epr.niehs.nih.gov).
- [18] B. H. Chung, J. P. Segrest, M. J. Ray, J. D. Brunzell, J. E. Hokanson, R. M. Krauss, K. Baudrie, J. T. Cone, *Method Enzymol.* **1986**, *128*, 181–209.
- [19] W. Sattler, D. Mohr, R. Stocker, *Method Enzymol.* **1994**, *233*, 469–489.

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. I. Emme, Dipl.-Chem. S. Redlich  
Institut für Organische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-399475  
E-mail: [Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de](mailto:Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de)  
Dipl.-Chem. T. Labahn, Prof. Dr. J. Magull  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Small Ring Building Blocks in Organic Synthesis, Teil 74. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von den Firmen BASF AG und Chemetall GmbH (Chemikalien) unterstützt. Die Autoren danken Prof. Burkhard König, Regensburg, und Prof. Pierre H. Dixneuf, Rennes (Frankreich), für die Messung der Oxidationspotentiale der neuen Ferrocene und Herrn Dr. Burkhard Knieriem, Göttingen, für sein sorgfältiges Korrekturlesen des endgültigen Manuskripts. – Teil 73: H. Nüske, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2001**, 3509–3511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3411–3413; Teil 72: A. de Meijere, M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, S. Cicchi, T. Dimoulas, A. Brandi, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3789–3795.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.