

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

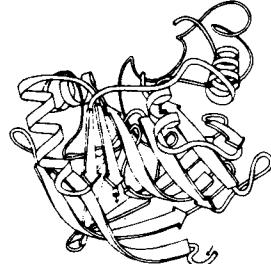
96 (1984) 6

Die Titelseite zeigt schematisch die Struktur der d₁-Untereinheit der Lactat-Dehydrogenase im nativen Zustand. Bei NAD-abhängigen Dehydrogenasen können viele Aminosäuren ausgetauscht werden, ohne daß eine drastische Änderung der Tertiärstruktur eintritt („Entartung des Faltungscodes“). Ferner scheint nur eine begrenzte Zahl von Aminosäuresequenzen zu existieren, die eine wohldefinierte, stabile Tertiärstruktur bilden. Durch diese beiden Befunde läßt sich die überraschend kleine Zahl von „Faltungs-Topologien“ erklären, die sich in der großen Zahl bekannter Strukturen verbergen. Mehr darüber berichtet R. Jaenick auf Seite 385 ff.



Aufsätze

Zwei informationsübertragende Codes gibt es offenbar auf dem Weg vom Gen zum funktionellen Produkt seiner Expression: den wohlbekannten genetischen Code und den „Code der Proteinfaltung“. Anders als der genetische Code liegt der Faltungscode noch völlig im Dunkeln. Gesichert ist, daß die Faltung spontan und autonom verläuft. Dieser schnelle Prozeß läßt sich *in vitro* vollkommen simulieren.

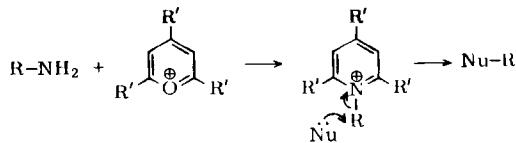


R. Jaenick*

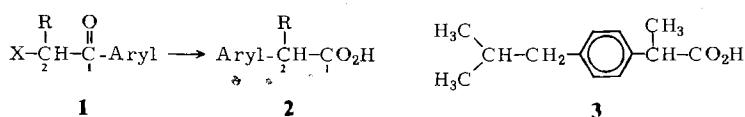
Angew. Chem. 96 (1984) 385 ... 402

Proteinfaltung und Proteinassoziation

Der Austausch der Aminogruppe durch eine nucleophile Gruppe – im Endeffekt die Reaktion R-NH₂ → R-Nu – ist auf dem unten skizzierten Weg möglich. Beide Schritte lassen sich mit einer Fülle von Aminen unter milden Bedingungen durchführen; dabei sind sogar selektive Reaktionen in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen gelungen.



Einen günstigen Zugang zu den wertvollen Wirkstoffen vom Typ 2 eröffnet – auch in größeren Mengen – die Titelreaktion 1 → 2; X = Halogen, Tosyl oder Diazo. Als Beispiel für eine bewährte entzündungshemmende α-Arylalkansäure sei Ibuprofen 3 genannt.



A. R. Katritzky*, C. M. Marson

Angew. Chem. 96 (1984) 403 ... 413

Pyryliumsalze als Zwischenstufen bei der Umwandlung von NH₂-Gruppen in andere funktionelle Gruppen [Neue synthetische Methoden (41)]

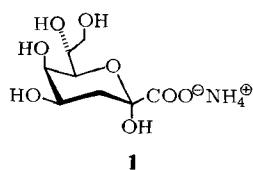
C. Giordano*, G. Castaldi, F. Uggeri

Angew. Chem. 96 (1984) 413 ... 419

Synthese von entzündungshemmenden α-Arylalkansäuren durch 1,2-Arylverschiebung [Neue synthetische Methoden (42)]

Zuschriften

KDO, integraler Bestandteil der Lipopolysaccharide Gram-negativer Bakterien, kann auf einem der Biosynthese analogen Weg hergestellt werden. Der Schlüsselschritt dieses neuen Zugangs zum Ammoniumsalz von KDO, **1**, ist die Umsetzung einer C-lithierten, funktionell substituierten Acrylsäure (C_3 -Baustein) mit einem D-Arabinose-Derivat (C_5 -Baustein).

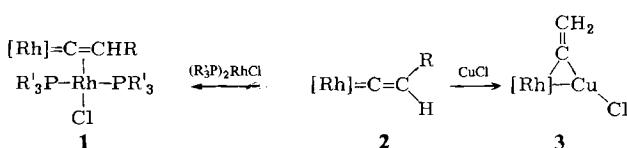


R. R. Schmidt*, R. Betz

Angew. Chem. 96 (1984) **420** ... 421

Synthese von 3-Desoxy-D-manno-2-octulosäure (KDO)

Als „Metalla-allen“ mit mehreren Koordinationsmöglichkeiten verhält sich die einkernige Spezies **2** ($[Rh] = C_5H_5(iPr_3P)Rh$, $R = H$). In **3** überbrückt die $C=C=CH_2$ -Gruppe eine Hetero-Metall-Metall-Bindung, in **1** ist **2** ähnlich wie ein Alken oder Alkin an Rh gebunden.

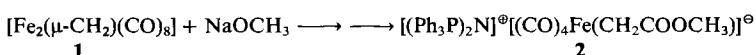


H. Werner*, J. Wolf, G. Müller,
C. Krüger

Angew. Chem. 96 (1984) **421** ... 422

Ambidentes Verhalten einkerniger Vinylidenrhodium-Komplexe – neuartige C-C-Verknüpfung einer Methyl- mit einer Vinylidengruppe

Zur mechanistischen Deutung der Fischer-Tropsch-Synthese sind Modellreaktionen an Dimetallacyclopropan-Komplexen wie **1** von großem Interesse. Die Öffnung des Ringes ist jetzt erstmals auch baseinduziert gelungen. Dabei reagiert die Methylenbrücke mit koordiniertem CO. Isoliert und vollständig charakterisiert wurde das Salz **2**.

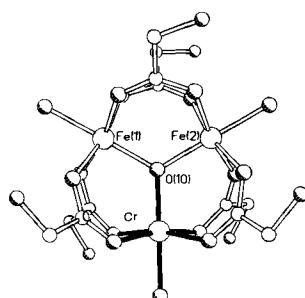


W. Keim*, M. Röper,
H. Strutz, C. Krüger

Angew. Chem. 96 (1984) **422** ... 424

Ringöffnung von Methylen-verbrückten Dimetallkomplexen durch Basen

Bemerkenswerte Struktureigenschaften hat die Titelverbindung, ein Heterometall-Analogon eines μ_3 -Oxo- Fe^{III} -Alanin-Komplexes, der als Modell für den eisenhaltigen „Kern“ von Ferritin diskutiert wird. Im Kristall sind die Fe_2Cr -Dreiecke geordnet; der Unterschied zum Fe_3 -Analogon ist gering; periphere Liganden und Gegenion haben nur geringen Einfluß auf die Struktur.

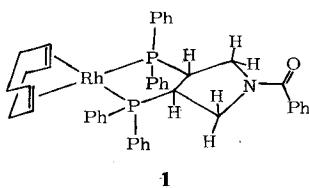


W. Clegg, O. M. Lam, B. P. Straughan*

Angew. Chem. 96 (1984) **424** ... 425

Struktur eines neuen μ_3 -Oxo- $Fe^{III}Cr^{III}$ -Glycin-Komplexes

Ein neuer chiraler Bisphosphanligand mit variablem N-Substituenten ist im Rh-Komplex **1** (BF₄-Salz) katalysiert die Hydrierung von α -(Acetylarnino)zimtsäure auch bei hohem H₂-Druck und großen Substratmengen mit bis zu 99% ee. Auchträgergebunden verhält sich **1** sehr vorteilhaft.



U. Nagel*

Angew. Chem. 96 (1984) **425** ... 426

Asymmetrische Hydrierung von α -Acetylarnino)zimtsäure mit einem neuen Rhodiumkomplex; die Konzeption eines optimalen Liganden.

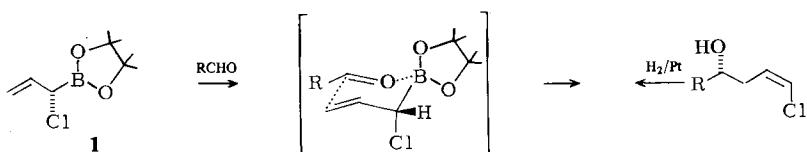
Ein neues Verfahren zur Abspaltung der Aloc-Schutzgruppe (Aloc = Allyloxycarbonyl) ermöglicht effektive und selektive Synthesen empfindlicher Peptid-Derivate, z. B. mit Serinresten. Die Spaltung geschützter Peptidester wie Aloc-Phe-Ser(*t*Bu)-OtBu gelingt durch katalytische Allylübertragung mit [Pd(PPh₃)₄] auf Dimedon; die *t*Bu-Gruppen bleiben dabei erhalten. Aus den Aloc-*t*Bu-estern werden dagegen mit CF₃COOH nur die *t*Bu-Gruppen entfernt.

H. Kunz*, C. Unverzagt

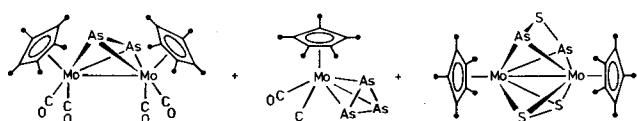
Angew. Chem. 96 (1984) **426** ... 427

Der Allyloxycarbonyl(Aloc)-Rest – die Verwandlung einer untauglichen in eine wertvolle Aminoschutzgruppe für die Peptidsynthese

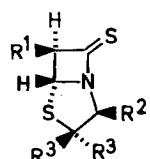
Die Chiralitätsinformation eines Hilfszentrums muß bei jeder enantioselektiven Synthese auf das neue Chiralitätszentrum übertragen werden. Dies gelingt dann besonders effektiv, wenn das steuernde Zentrum wie in **1** die Konformation eines cyclischen Übergangszustands direkt beeinflußt.



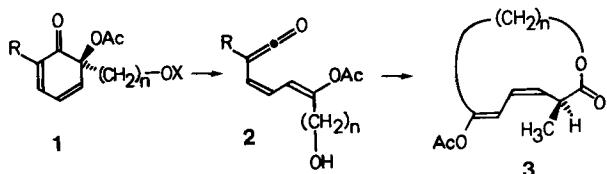
Drei außergewöhnliche Komplexe – darunter der erste Komplex mit As-S-Ligand und ein monosubstituiertes Derivat des gelben Arsens – wurden durch die bisher beispiellose Titelreaktion von Realgar erhalten.



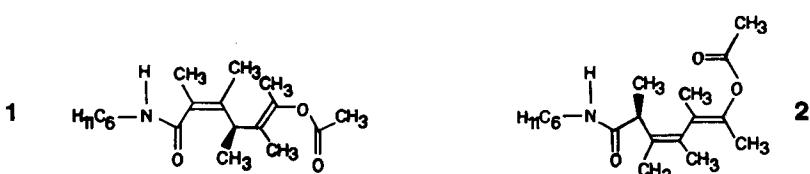
Der Austausch der Oxogruppe am Vierring von Penicillin und anderen β -Lactam-Antibiotika gegen Schwefel verläuft mit sehr geringen Ausbeuten. Solche Thiopenam-Derivate konnten nun durch Cycloaddition und Desilylierung synthetisiert werden ($R^1 = t\text{Bu}$, $R^2 = \text{H}$, CO_2Me , $R^3 = \text{H}$, Me).



Die Aktivierung von Dienylketenen **2 mit Diazabicyclooctan** kann – bei geeigneter Substitution – zu Monolactonen **3** oder Di- (und Tri-)lactonen führen. Das Edukt *rac*-**1**, $R = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$, $n = 9$, ergibt **3** in ca. 30% Ausbeute.



Die Addition von Cyclohexylamin an ein permethyliertes Dienylketen ergibt *rac*-**1** und *rac*-**2** (Röntgen-Strukturanalyse). Mit üblichen spektroskopischen Daten lässt sich nicht entscheiden, ob 1,2-, 1,4- oder 1,6-Addukte vorliegen. Dies ist jedoch durch die neue NMR-Technik möglich, die im nachstehenden Beitrag beschrieben wird.



Mit der neuen zweidimensionalen NMR-Technik H,C-COLOC konnte die Konstitution der Photolyseprodukte **1** und **2** bestimmt werden, über die im vorstehenden Beitrag berichtet wird. Im H,C-COLOC -Spektrum nutzt man Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen über zwei und drei Bindungen aus. Diese Technik, bei der homonukleare Protonenkopplungen aufgehoben sind, hat mehrere Vorteile gegenüber der konventionellen $\text{H,C-Verschiebungskorrelation}$ unter Ausnutzung von Weitbereichskopplungen.

R. W. Hoffmann*, B. Landmann

Angew. Chem. 96 (1984) 427 ... 428

Chiralitätsübertragung bei der Addition chiraler α -Chlorallylborationssäureester an Aldehyde

I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter*, M. L. Ziegler

Angew. Chem. 96 (1984) 428 ... 429

Ligandenerzeugung aus dem As_4S_4 -Käfig durch $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$: Bildung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2\text{-As}_2)$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3$

E. Schaumann*, W.-R. Förster, G. Adiwidjaja

Angew. Chem. 96 (1984) 429 ... 430

Thiopenam-Derivate aus Alkinyl(silyl)-sulfiden und 4,5-Dihydrothiazolen

G. Quinkert*, G. Fischer, U.-M. Billhardt, J. Glenneberg, U. Hertz, G. Dürner, E. F. Paulus, J. W. Bats

Angew. Chem. 96 (1984) 430 ... 432

Ein photochemischer Zugang zu makrocyclischen Mono- und Dilactonen

G. Quinkert*, U.-M. Billhardt, E. F. Paulus, J. W. Bats, H. Fuess

Angew. Chem. 96 (1984) 432 ... 434

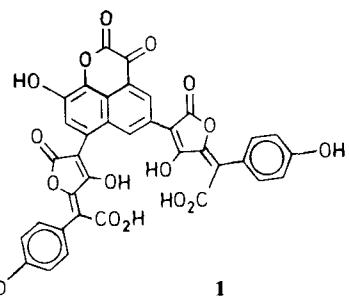
Addukte aus dem Keten ($1E,3Z$)-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxo-1,3,5-hexatrienylacetat

H. Kessler*, C. Griesinger, J. Lautz

Angew. Chem. 96 (1984) 434 ... 435

Bestimmung von Konnektivitäten über kleine Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen mit einer neuen zweidimensionalen NMR-Technik

Ein Naturstoff mit dem ungewöhnlichen Naphtho[1,8-*bc*]pyrandion-Chromophor ist Badion A 1, der braune Hutfarbstoff des Maronenröhrlings. 1 leitet sich biogenetisch von einer Trihydroxypulvinsäure ab, die im gleichen Pilz vorkommt.

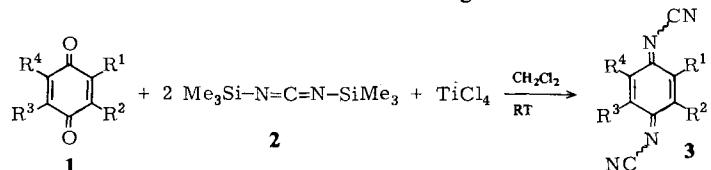


B. Steffan, W. Steglich*

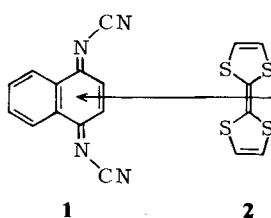
Angew. Chem. 96 (1984) 435...437

Die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)

Die ersten *N,N'*-Dicyanchinondiimine 3 konnten durch Reaktion von Chinoen 1 mit 2 in Gegenwart von TiCl₄ synthetisiert werden. Mit Anwendungen von 3 befaßt sich der nachstehende Beitrag.



Die Struktur analogie von *N,N'*-Dicyanchinonodiiminen wie 1 und Tetracyanchinodimethanen legt nahe, CT-Komplexe aus 1 und dem „Standard-Donor“ 2 herzustellen. Der Komplex aus 1 und 2 (Röntgen-Strukturanalyse) zeichnet sich in der Tat durch elektrische Leitfähigkeit aus.



A. Aumüller, S. Hüning*

Angew. Chem. 96 (1984) 437...438

Einstufiger Weg zu *N*-Cyanimin und zu *N,N'*-Dicyanchinonodiiminen, einer neuen Klasse von Elektronenacceptoren

Ein natürliches Oligopeptid mit α -Aminoisobuttersäure-Resten (Aib), die den Konformationsraum einschränken, ist Alamethicin. Dieses Icosapeptid-Antibiotikum hat als ionophorer Membranporenbildner Modelcharakter für die Nervenreizleitung. Bei synthetischen Segmenten solcher Verbindungen wurden nun interessante helicale Strukturen gefunden: So bildet 2 eine *rechts-gängige* 3₁₀-Helix, 1 dagegen eine *linksgängige!* Bisher kannte man nur eine einzige andere 3₁₀-Helix.

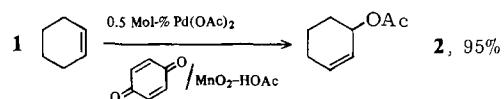
1 Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OH

Boc-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-OMe 2

A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hüning*,
A. Schätzle, J. U. von Schütz
Angew. Chem. 96 (1984) 439...440

Kristallstruktur und Leitfähigkeit eines neuen Charge-Transfer-Komplexes aus *N,N'*-Dicyan-1,4-naphthochinonodiimin und Tetraphiafulvalen

Die selektive Umsetzung von Monoolefinen zu Allylacetaten gelingt mit einem neuen Katalysatorsystem. Paradebeispiel ist die Reaktion 1 → 2 (bis 95% Ausbeute). Andere Cycloalkene ergeben 60–90% Ausbeute, bei offenkettigen Alkenen können Isomere entstehen.



R. Bosch, G. Jung*, H. Schmitt,
G. M. Sheldrick, W. Winter*

Angew. Chem. 96 (1984) 440...443

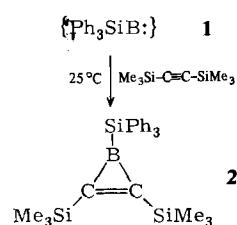
Peptidstrukturen der Alamethicin-Sequenz: Das C-terminale α /3₁₀-helicale Nonapeptid und zwei Pentapeptide entgegengesetzter 3₁₀-Helicität

A. Heumann*, B. Åkermark

Angew. Chem. 96 (1984) 443...444

Oxidation mit Palladiumsalzen: Katalytische Herstellung von Allylacetaten aus Monoolefinen mit einem Dreikomponenten-Oxidationsystem

Eine Carben- oder Nitren-analoge Bor-Spezies, die Titelverbindung 1, wurde durch Photolyse von RB(SiPh₃)₂ oder B(SiPh₃)₃ erzeugt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen. 1 schiebt sich in C-H- und C-O-Bindungen ein und reagiert mit C≡C-Bindungen unter Cycloaddition zu Borirenen wie 2.

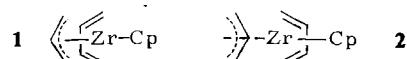


B. Pachaly, R. West*

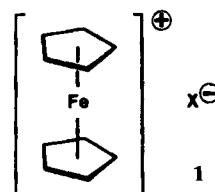
Angew. Chem. 96 (1984) 444...445

Photochemische Erzeugung von Tripheylsilylborandiyl (C₆H₅)₃SiB: aus Organosilylboranen

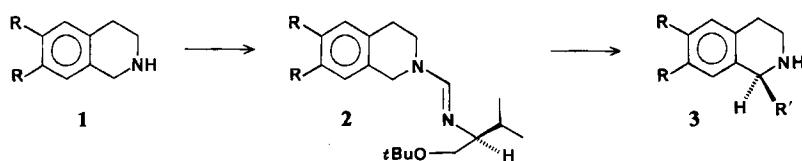
„Nach oben“ und „nach unten“ geöffnete Liganden verursachen die Isomerie der Zr^{II}-Komplexe **1** und **2**. Sukzessive Umsetzung von Cp₂ZrCl₂ mit Allyl-MgCl und „Butadien-Mg“ ergibt je nach Bedingungen reines **1** oder ein Gemisch aus **1** und **2**. Bestrahlung bei -40°C wandelt **1** fast quantitativ in **2** um, das beim Erwärmen zu **1** isomerisiert.



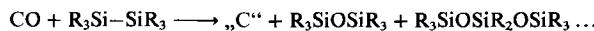
Der überraschenden Wirkung des Kations in **1** gegen Ehrlich-Ascites-Tumor der Maus muß ein anderes Prinzip zugrunde liegen als der Wirkung der Metallocen-dihalogenide d-elektronenarmer Übergangsmetalle, denn die Anionen in **1** sind nicht koordiniert, sondern salzartig gebunden. Ferrocen ist beim gleichen Testsystem inaktiv.



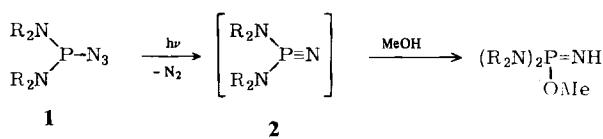
Natürliche Aminosäuren als Chiralitätsquelle bieten enorme Vorteile für enantioselektive Synthesen. Mit einem L-Valinolderivat, aus L-Valin gut zugänglich, wurde **1** zunächst *N*-alkyliert. Aus dem so erhaltenen **2** ließ sich enantiomerenreines **3** herstellen.



CO als Oxidationsmittel für Me₃Si-SiMe₃ ermöglicht eine neue Siloxan-Synthese. Als Katalysator dient Nickel auf Kieselgur. Besonders gute Umsätze und Ausbeuten wurden in Gegenwart von H₂ erhalten. Dabei wird „C“ in CH₄ umgewandelt (R = CH₃).



(iPr₂N)₂PN – ein Nitren oder ein Nitril-Analogon? Wie durch ab-initio-Rechnungen an H₂PN nahegelegt, erwies sich die intermediäre Verbindung **2**, aus dem Azid **1** erhalten, bei Abspaltungreaktionen als „Nitril“.



G. Erker*, K. Berg, C. Krüger,
G. Müller, K. Angermund,
R. Benn, G. Schroth

Angew. Chem. 96 (1984) **445** ... 446

(η³-Allyl)(η⁴-butadien)(η⁵-cyclopentadienyl)zirconium, ein System isomerer Monocyclopentadienylzirconium(II)-Verbindungen

P. Köpf-Maier*, H. Köpf, E. W. Neuse

Angew. Chem. 96 (1984) **446** ... 447

Ferroceniumsalze – die ersten tumorhemmenden Eisenverbindungen

A. I. Meyers*, M. Boes, D. A. Dickman

Angew. Chem. 96 (1984) **448** ... 449

Hochenantioselektive Alkylierung von Tetrahydroisochinolinen mit einem Valinolderivat als Hilfsreagens; asymmetrische Synthese von (*S*)-Isochinolinalkaloiden

K. P. C. Vollhardt*, Z.-Y. Yang

Angew. Chem. 96 (1984) **449** ... 450

Nickel-katalysierte Reduktion von Kohlenmonoxid mit Hexamethyldisilan: eine neuartige Synthese von Siloxanen

G. Sicard, A. Baceiredo,
G. Bertrand*, J.-P. Majoral*

Angew. Chem. 96 (1984) **450** ... 451

Erster Hinweis auf ein intermediäres Nitrilo- λ^5 -phosphoran >P≡N

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Carbanion Chemistry

R. B. Bates, C. A. Ogle

D. Hoppe

Angew. Chem. 96 (1984) **451**

Chemical and Biological Generation of Excited States

W. Adam, G. Cilento

E. Cadenas

Angew. Chem. 96 (1984) **452**

Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives

K. D. Karlin, J. Zubieta

U. Weser

Angew. Chem. 96 (1984) **452**

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

E. Bartholomé, E. Bickert, H. Hellmann, H. Leyt †, W. M. Weigert †

U. Onken

Angew. Chem. 96 (1984) **453**

Pyrolysis: Theory and Industrial Practice

L. F. Albright, B. L. Crynes, W. H. Corcoran

R. Rammel

Angew. Chem. 96 (1984) **453**

Neue Geräte und Chemikalien A-154

Bezugsquellen A-163

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Juni-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE" *Internationale Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Juli-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Pommer, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering,
G. Tölg, E. Vogel, A. Weiss, K. Weissner

Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, O. Smrekar
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315

Telex 465516 vchwh d

Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d

Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise:

Monatlich.
Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Preise:

Bezug durch den Verlag jährlich DM 428.00
Einzelheft DM 37.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 208.00
Studentische Mitglieder DM 82.00
Institutionelle Mitglieder DM 328.00
GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For U.S.A., Canada, Mexico, Central and South America: Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. For subscribers in the U.S.A. and Canada: \$ 299.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY.—Printed in the Federal Republic of Germany.—Airfreighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441-1705, U.S.A. **U.S. Postmasters:** Send address changes for Angewandte Chemie to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441-1705.