

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

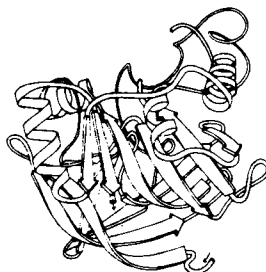
96 (1984) 6

Die Titelseite zeigt schematisch die Struktur der d<sub>1</sub>-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. Jaenicke 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 Faltungscodes noch völlig im Dunkeln. Gesichert ist, daß die Faltung spontan und autonom verläuft. Dieser schnelle Prozeß läßt sich in vitro vollkommen simulieren.

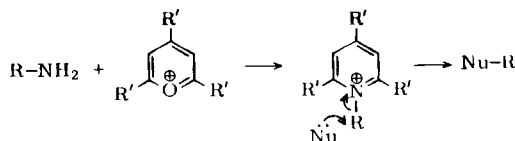


R. Jaenicke\*

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

Proteinfaltung und Proteinassoziation

Der Austausch der Aminogruppe durch eine nucleophile Gruppe – im Endeffekt die Reaktion  $R-NH_2 \rightarrow R-Nu$  – 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.

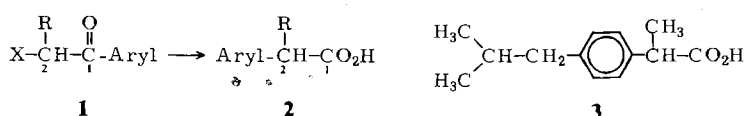


A. R. Katritzky\*, C. M. Marson

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

Pyryliumsalze als Zwischenstufen bei der Umwandlung von  $NH_2$ -Gruppen in andere funktionelle Gruppen [Neue synthetische Methoden (41)]

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



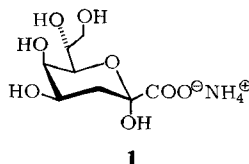
C. Giordano\*, G. Castaldi, F. Uggeri

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

Synthese von entzündungshemmenden  $\alpha$ -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-lithiierten, funktionell substituierten Acrylsäure (C<sub>3</sub>-Baustein) mit einem D-Arabinose-Derivat (C<sub>5</sub>-Baustein).

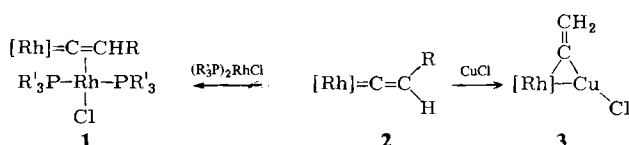


R. R. Schmidt\*, R. Betz

*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** ( $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5(\text{iPr}_3\text{P})\text{Rh}$ , R = H). In **3** überbrückt die C=CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Hetero-Metall-Metall-Bindung, in **1** ist **2** ähnlich wie ein Alken oder Alkin an Rh gebunden.

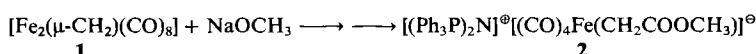


H. Werner\*, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger

*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**.

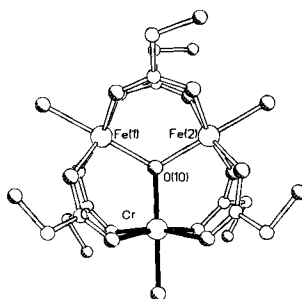


W. Keim\*, M. Röper, H. Strutz, C. Krüger

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

Ringöffnung von Methylen-verbrückten Dimetallkomplexen durch Basen

**Bemerkenswerte Struktureigenschaften** hat die Titelverbindung, ein Heterometall-Analogon eines  $\mu_3$ -Oxo-Fe<sub>3</sub><sup>III</sup>-Alanin-Komplexes, der als Modell für den eisenhaltigen „Kern“ von Ferritin diskutiert wird. Im Kristall sind die Fe<sub>2</sub>Cr-Dreiecke geordnet; der Unterschied zum Fe<sub>3</sub>-Analogon ist gering; periphere Liganden und Gegenionen haben nur geringen Einfluß auf die Struktur.

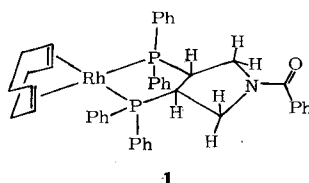


W. Clegg, O. M. Lam, B. P. Straughan\*

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

Struktur eines neuen  $\mu_3$ -Oxo-Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>Cr<sup>III</sup>-Glycin-Komplexes

Ein neuer chiraler Bisphosphanligand mit variabelm N-Substituenten ist im Rh-Komplex **1** enthalten. **1** (BF<sub>4</sub>-Salz) katalysiert die Hydrierung von  $\alpha$ -(Acetylamino)zimtsäure auch bei hohem H<sub>2</sub>-Druck und großen Substratmengen mit bis zu 99% ee. Auch trägergebunden verhält sich **1** sehr vorteilhaft.



U. Nagel\*

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

Asymmetrische Hydrierung von  $\alpha$ -Acetylamino)zimtsäure mit einem neuen Rhodiumkomplex; die Konzeption eines optimalen Liganden.

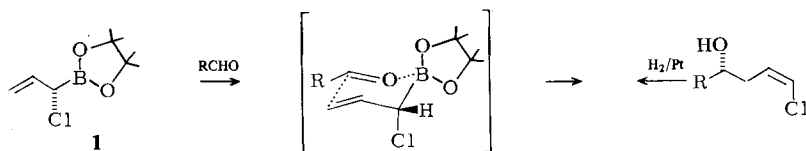
Ein neues Verfahren zur Abspaltung der Aloc-Schutzgruppe (Aloc = Allyloxycarbonyl) ermöglicht effektive und selektive Synthesen empfindlicher Peptid-Derivate, z. B. mit Serinresten. Die Spaltung geschützter Peptidester wie Aloc-Phe-Ser(*t*Bu)-OtBu gelingt durch katalytische Allylübertragung mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  auf Dimedon; die *t*Bu-Gruppen bleiben dabei erhalten. Aus den Aloc-*t*Bu-estern werden dagegen mit CF<sub>3</sub>COOH nur die *t*Bu-Gruppen entfernt.

H. Kunz\*, C. Unverzagt

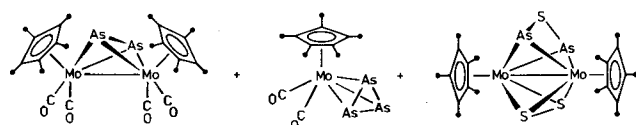
*Angew. Chem.* 96 (1984) **426**...427

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

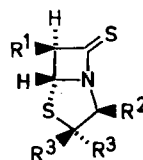
**Die Chiralitätsinformation eines Hilfszentrums** muß bei jeder enantioselektiven Synthese auf das neue Chiralitätszentrum übertragen werden. Dies gelingt dann besonders effektiv, wenn das steuernde Zentrum wie in **1** die Konformation eines cyclischen Übergangszustands direkt beeinflusst.



**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  $\beta$ -Lactam-Antibiotika gegen Schwefel verläuft mit sehr geringen Ausbeuten. Solche Thiopenam-Derivate konnten nun durch Cycloaddition und Desilylierung synthetisiert werden ( $R^1 = tBu$ ,  $R^2 = H$ ,  $CO_2Me$ ,  $R^3 = H$ ,  $Me$ ).



R. W. Hoffmann\*, B. Landmann

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

Chiralitätsübertragung bei der Addition chiraler  $\alpha$ -Chlorallylboronsäureester an Aldehyde

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

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

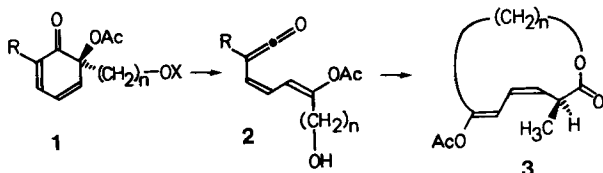
Ligandenerzeugung aus dem  $As_4S_4$ -Käfig durch  $[C_5Me_5(CO)_2Mo]_2$ : Bildung von  $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^2-As_2)$ ,  $C_5Me_5(CO)_2Mo(\eta^3-As_3)$  und  $(C_5Me_5)_2Mo_2As_2S_3$

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

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

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

**Die Aktivierung von Dienylketenen **2** mit Diazabicyclooctan** kann – bei geeigneter Substitution – zu Monolactonen **3** oder Di- (und Tri-)lactonen führen. Das Edukt *rac*-**1**,  $R = CH_3$ ,  $X = H$ ,  $n = 9$ , ergibt **3** in ca. 30% Ausbeute.

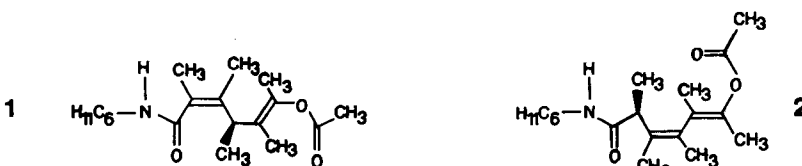


G. Quinkert\*, G. Fischer, U.-M. Billhardt, J. Glenneberg, U. Hertz, G. Dürner, E. F. Paulus, J. W. Bats

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

Ein photochemischer Zugang zu makrocyclischen Mono- und Dilactonen

**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.



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

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

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

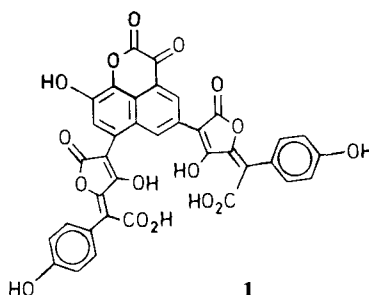
Mit der neuen zweidimensionalen NMR-Technik  $H,C$ -COLOC konnte die Konstitution der Photolyseprodukte **1** und **2** bestimmt werden, über die im vorstehenden Beitrag berichtet wird. Im  $H,C$ -COLOC-Spektrum nutzt man Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen über zwei und drei Bindungen aus. Diese Technik,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

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 Badien A **1**, der braune Hutfarbstoff des Maronenröhrlings. **1** leitet sich biogenetisch von einer Trihydroxypulvinsäure ab, die im gleichen Pilz vorkommt.

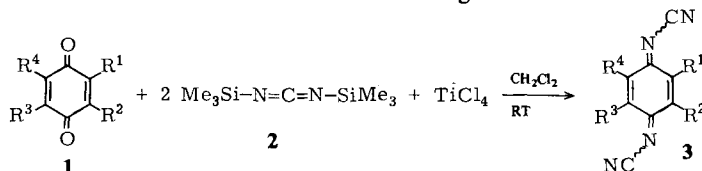


B. Steffan, W. Steglich\*

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

Die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)

Die ersten *N,N'*-Dicyanchinondiimine **3** konnten durch Reaktion von Chinonen **1** mit **2** in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4$  synthetisiert werden. Mit Anwendungen von **3** befaßt sich der nachstehende Beitrag.

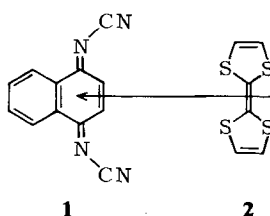


A. Aumüller, S. Hünig\*

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

Einstufiger Weg zu *N*-Cyaniminen und zu *N,N'*-Dicyanchinondiiminen, einer neuen Klasse von Elektronenacceptoren

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



A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig\*,  
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-naphthochinondiimin und Tetrathiafulvalen

Ein natürliches Oligopeptid mit  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure-Resten (Aib), die den Konformationsraum einschränken, ist Alamethicin. Dieses Icosapeptid-Antibioticum hat als ionophorer Membranporenbildner Modellcharakter für die Nervenreizleitung. Bei synthetischen Segmenten solcher Verbindungen wurden nun interessante helicale Strukturen gefunden: So bildet **2** eine *rechts-gängige*  $3_{10}$ -Helix, **1** dagegen eine *linksgängige*! Bisher kannte man nur eine einzige andere  $3_{10}$ -Helix.

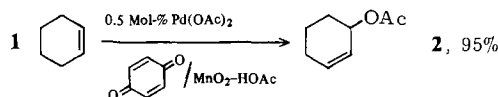
**1** Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OH      Boc-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-OMe **2**

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

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

Peptidstrukturen der Alamethicin-Sequenz: Das C-terminale  $\alpha/3_{10}$ -helicale Nonapeptid und zwei Pentapeptide entgegengesetzter  $3_{10}$ -Helicität

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

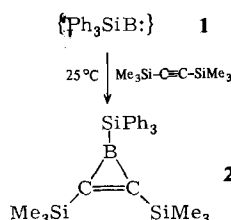


A. Heumann\*, B. Åkermark

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

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

Eine Carben- oder Nitren-analoge Bor-Spezies, die Titelverbindung **1**, wurde durch Photolyse von  $\text{RB}(\text{SiPh}_3)_2$  oder  $\text{B}(\text{SiPh}_3)_3$  erzeugt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen. **1** schiebt sich in C-H- und C-O-Bindungen ein und reagiert mit  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen unter Cycloaddition zu Borirenen wie **2**.



B. Pachaly, R. West\*

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

Photochemische Erzeugung von Triphenylsilylborandiyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub>SiB: aus Organosilylboranen

„Nach oben“ und „nach unten“ geöffnete Liganden verursachen die Isomerie der  $Zr^{II}$ -Komplexe **1** und **2**. Sukzessive Umsetzung von  $Cp_2ZrCl_2$  mit Allyl-MgCl und „Butadien-Mg“ ergibt je nach Bedingungen reines **1** oder ein Gemisch aus **1** und **2**. Bestrahlung bei  $-40^\circ C$  wandelt **1** fast quantitativ in **2** um, das beim Erwärmen zu **1** isomerisiert.

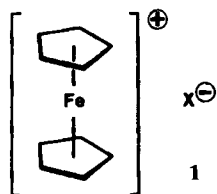


G. Erker\*, K. Berg, C. Krüger,  
G. Müller, K. Angermund,  
R. Benn, G. Schroth

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

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})zirconium$ , ein System isomerer Monocyclopentadienylzirconium(II)-Verbindungen

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.

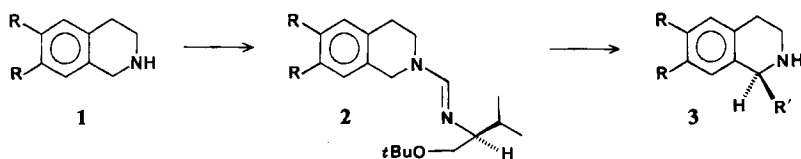


P. Köpf-Maier\*, H. Köpf, E. W. Neuse

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

Ferroceniumsals – die ersten tumorhemmenden Eisenverbindungen

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.



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

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

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

CO als Oxidationsmittel für  $Me_3Si-SiMe_3$  ermöglicht eine neue Siloxan-Synthese. Als Katalysator dient Nickel auf Kieselgur. Besonders gute Umsätze und Ausbeuten wurden in Gegenwart von  $H_2$  erhalten. Dabei wird „C“ in  $CH_4$  umgewandelt ( $R = CH_3$ ).

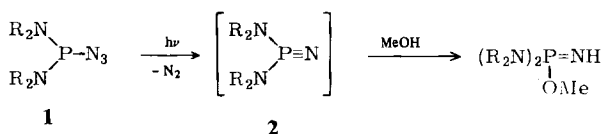


K. P. C. Vollhardt\*, Z.-Y. Yang

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

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

$(iPr_2N)_2PN$  – ein Nitren oder ein Nitril-Analogon? Wie durch ab-initio-Rechnungen an  $H_2PN$  nahegelegt, erwies sich die intermediäre Verbindung **2**, aus dem Azid **1** erhalten, bei Abfangreaktionen als „Nitril“.



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

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

Erster Hinweis auf ein intermediäres Nitril- $\lambda^3$ -phosphan  $>P=N$

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Carbanion Chemistry

R. B. Bates, C. A. Ogle

### Chemical and Biological Generation of Excited States

W. Adam, G. Cilento

### Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives

K. D. Karlin, J. Zubieta

### Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

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

### Pyrolysis: Theory and Industrial Practice

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

D. Hoppe

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

E. Cadenas

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

U. Weser

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

U. Onken

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

R. Rammner

*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. Weissmehl

### Redaktion:

P. Göllitz, 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.