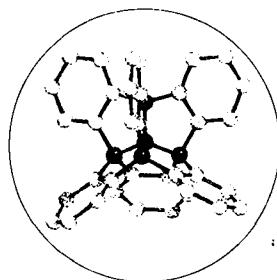


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

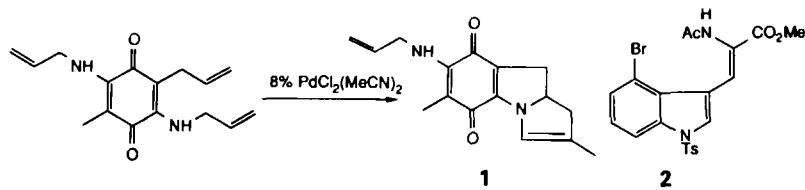
100 (1988) 9

Das Titelbild zeigt die Molekülstruktur von Centrohexaindan. Die Faszination dieses topologisch nicht-planaren Moleküls besteht in der Anellierung von sechs Cyclopentanringen um ein zentrales, allen Ringen gemeinsames C-Atom. Das zentrale Neopentan-Gerüst wird entsprechend den sechs Kanten eines regulären Tetraeders von sechs *o*-Phenyl-Gruppen überbrückt, so daß das zentrale, quartäre C-Atom von vier weiteren, äquivalenten quartären C-Atomen umgeben ist und daher ideale tetraedrische Koordination aufweisen sollte. Das Gesamt molekül sollte im Grundzustand perfekte  $T_d$ -Symmetrie haben. Es sind in ihm drei 2,2'-Spirobiindane verschmolzen, vierfach entartet sind Tribenzotriquinacen und Triptindan (*sym*-Tribenzo-[3.3.3]propellane) miteinander kondensiert, und schließlich enthält das Molekül noch drei Fenestrane (Tetrabenzo-[5.5.5.5]fenestrane). Mehr über diese obendrein einfach zu synthetisierende Verbindung berichten D. Kuck et al. auf Seite 1222.



## Aufsätze

Die vielfältigen Möglichkeiten von Palladiumverbindungen in der Organischen Chemie werden in jüngerer Zeit zunehmend genutzt. Zu den besonderen Vorteilen gehört die im allgemeinen sehr spezifische Komplexierung an funktionelle Gruppen, so daß teilweise sogar auf die Anwendung von Schutzgruppen verzichtet werden kann. Ein Beispiel für einen Ringschluß in Gegenwart von  $Pd^{II}$  zum Indolsystem ist die Bildung des Mitomycin-Analogs 1; die Funktionalisierung von 4-Brom-3-iod-N-tosylindol sei durch die  $Pd^{II}$ -katalysierte Synthese von 2, einer Vorstufe von Clavicipitsäure, verdeutlicht.



Wie sich Verbindungen vom Typ  $M(CO)_x$  auf Metalloxiden verhalten, läßt sich vielfach durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie EXAFS-Analyse untersuchen. Die Reaktionen oberflächengebundener Metalcarbonyle können im Rahmen der metallorganischen Molekülchemie und der Chemie funktioneller Gruppen an Oberflächen erklärt werden. Typisch sind Redoxkondensation und Clusterbildung auf basischen Oberflächen sowie oxidative Fragmentierungen. Die meisten trägegebundenen Metalcarbonyle sind bei hohen Temperaturen instabil; einige werden allerdings durch CO stark stabilisiert und sind Vorläufer von Katalysatoren für die CO-Hydrierung bei 550 K.

L. S. Hegedus\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1147 ... 1161

Synthese und Funktionalisierung von Indolen mit Übergangsmetallreagentien [Neue synthetische Methoden (72)]

H. H. Lamb, B. C. Gates\*,  
H. Knözinger\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1162 ... 1180

Organometallchemie an Oberflächen - Reaktivität von Carbonylmetall-Verbindungen auf Metalloxiden

**Biologische Verkalkungsprozesse** kommen in Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren sowie beim Menschen vor. Unter physiologischen Bedingungen entstehen nach gleichen oder sehr ähnlichen Prinzipien z. B. Knochen, Zahne, Molluskenschalen, Eischalen, Perlen und Korallen. Zu den pathologischen Biomineralisaten zählen Gallensteine und Gefäßablagerungen. Typisch für die Bildung von Biomineralisaten sind Wechselwirkungen zwischen Mineralphase und organischer Matrix, die in der Regel aus Proteinen wie Kollagen und Elastin besteht. Nach der Matrizen-Hypothese wird die Biomineralisation durch Epitaxie-Prozesse gesteuert, während die Kompartiment-Hypothese die Bildung geordneter Matrix-Kompartimente als wesentlich ansieht.

G. Krampitz\*, G. Graser

Angew. Chem. 100 (1988) 1181 ... 1193

## Molekulare Mechanismen der Biomineralisierung bei der Bildung von Kalkschaßen

## Zuschriften

Eine Modellsubstanz für Pt-DNA-Komplexe ist ein cyclisches Hexamer aus Trimethylplatin-Einheiten und Theophyllin-Anionen. Die Pt-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert mit facieller Anordnung der Pt-N- und Pt-O-Bindung zu einem und einer weiteren Pt-N-Bindung zu einem zweiten Theophyllin-Liganden. Theophyllin fungiert dabei als Brückenligand, der nach der einen Seite hin zweizähnig (O, N), nach der anderen einzähnig wirkt. Die sechs Theophyllin-Liganden bilden eine Schicht zwischen jeweils drei Me-Pt-Gruppen.

J. Lorberth\*, M. El-Essawi,  
W. Massa, L. Labib

Angew. Chem. 100 (1988) 1194 ... 1195

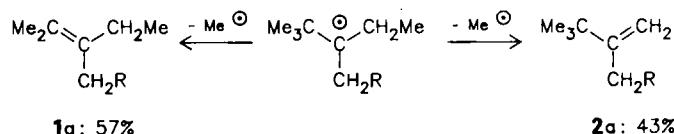
## Trimethylplatin-Theophyllin-Hexamer: Ein neuartiger Pt<sub>6</sub>-Heterocyclus mit Pt-N- und Pt-O-Klammern

Neben den im allgemeinen dominierenden Einflüssen der Produktstabilität sind bei der Betrachtung der Selektivität der  $\beta$ -Spaltung von Alkyl-Radikalen auch polare und sterische Effekte zu berücksichtigen. Im angegebenen Beispiel bewirkt der sterische Effekt der Methylsubstituenten, daß das thermodynamisch stabilere Alken **1a** (bei 400°C) nur in geringem Überschuß im Vergleich zum Alken **2a** gebildet wird – normiert auf die Zahl der eliminierbaren Methylgruppen sogar im Unterschuß! ( $2a/1a$ )<sub>norm</sub> = 2.3 ( $R = c\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

K. Klenke, J.-O. Metzger\*, S. Lübben

Angew. Chem. 100 (1988) 1195 1197

## Der Einfluß polarer und sterischer Effekte auf die Selektivität der $\beta$ -Spaltung von Alkyl-Radikalen

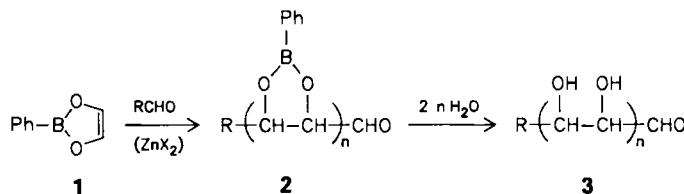


**Das Endiolat 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol 1 reagiert in einer lebenden Polymerisation mit Aldehyden zu Oligomeren und Polymeren vom Typ 2 mit definierten Molekulargewichten. Diese Verbindungen lassen sich in die Polysaccharide 3 umwandeln, die als Makromere und Telechele zu noch komplexeren Polymeren weiterreagieren können.**

G. Wulff\*, P. Birnbirch, A. Hansen

Angew. Chem. 100 (1988) 1197 ... 1198

## Synthese von oligomeren und polymeren Monosacchariden durch Aldol-Gruppentransfer-Polymerisation



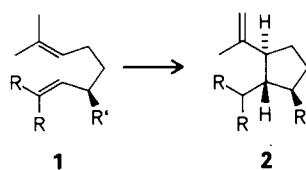
„SELINEQUATE“, ein neues Abrakadabra der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie? Zumindest läßt sich mit der Pulssequenz, die sich hinter diesem Akronym verbirgt und bei der der vierte Puls der Standard-INADEQUATE-Sequenz durch einen frequenzselektiven Puls ersetzt ist, die Verknüpfung aller C-Atome in einem Molekül ermitteln, und es müssen dabei nur soviele  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden wie es unterscheidbare C-Atome gibt. Dies kann obendrein mit hoher digitaler Auflösung geschehen, so daß auch alle Kopplungskonstanten einfach und genau erhalten werden.

S. Berger\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1198 ... 1199

## Selektives INADEQUATE, ein Abschied von 2D-NMR?

Die Entstehung von *trans*-1,2-disubstituierten Cyclopentanen wie **2** aus 1,6-Dienen wie **1** mit Acceptorssubstituenten R ist ein erstaunlicher Prozeß – in Gegenwart von ZnBr<sub>2</sub> beträgt die nicht-induzierte Selektivität (*trans/cis*-Verhältnis) > 96.5 : 3.5 und die induzierte Selektivität (asymmetrische Induktion) bei R' = Me > 99 : 1. Derartig konfigurierte Fünfringe sind u.a. in Prostaglandinen und Brefeldin enthalten (R' = H, Me).



L. F. Tietze\*, U. Beifuß, M. Ruther,  
A. Rühlmann, J. Antel, G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 100 (1988) 1200 ... 1201

Induziert- und nicht-induziert-diastereo-selective intramolekulare En-Reaktion von 1,6-Dienen: Die ungewöhnliche Bildung von *trans*-1,2-disubstituierten Cyclopentanen

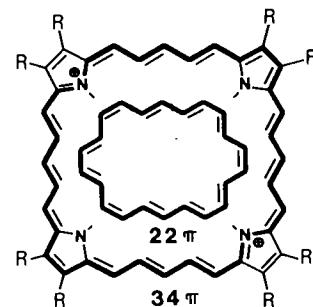
Cokondensation von FeCl<sub>2</sub> und FeBr<sub>2</sub> mit CO/Ar führt entweder zu Spezies der Zusammensetzung FeX<sub>2</sub>·nCO, deren  $\nu_{CO}$ -Streckschwingung höherfrequent ist als diejenige von freiem CO, oder aber zu den erstmals erzeugten Komplexen *trans*-[Fe(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>], X = Cl, Br. Bei FeI<sub>2</sub> kann nur *trans*-[Fe(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>] nachgewiesen werden, und bei FeF<sub>2</sub> findet man selbst mit reinem CO bei 35 K ausschließlich FeF<sub>2</sub>·nCO-Addukte. Diese Befunde sind für das Verständnis von Sorptionsphänomenen bedeutsam.

I. R. Beattie\*, S. D. McDermott,  
E. A. Mathews, K. R. Millington,  
A. D. Willson

Angew. Chem. 100 (1988) 1202 ... 1203

Die Bindung von CO an FeX<sub>2</sub> in Edelgas-Matrizes – ein Beitrag zur Chemie „nackter“ Moleküle

Die Gültigkeit der Hückel-Regel reicht wesentlich weiter als bisher angenommen – keineswegs ist beim diatropen, aromatischen [22]Annulen schon die Grenze erreicht. Die tiefblaue Titelverbindung wurde als Octaethyl-*N,N',N'',N'''*-tetramethyl-dibromid isoliert. Ihr diamagnetischer Ringstromeffekt ist außerordentlich hoch; die Verschiebungsdifferenz von inneren und äußeren Protonen beträgt 31.5 ppm!

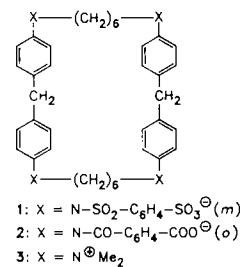


G. Knübel, B. Franck\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1203 ... 1211

Biomimetische Synthese eines octavinylogen Porphyrins mit aromatischem [34]Annulensystem

Daß auch in der Umgebung geladener Gruppen hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle spielen können, ist das Ergebnis vergleichender Komplexierungsstudien mit den makrocyclischen Wirtverbindungen **1**–**3**; als Gäste wurden Naphthalin, 1-Aminonaphthalin, das Trimethyl-1-naphthylammonium-Ion und das 2-Naphthalinsulfonat-Ion verwendet.

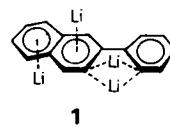


H.-J. Schneider\*, T. Blatter

Angew. Chem. 100 (1988) 1211 ... 1212

Modifizierung von hydrophoben und polaren Wechselwirkungen durch geladene Gruppen in synthetischen Wirt-Gast-Komplexen

Ein ringmetalliertes Dianion eines aromatischen  $\pi$ -Systems liegt in der Titelverbindung **1** vor. Sie entsteht aus Benzo[b]biphenylen durch Reaktion mit Lithium in THF. Die Li<sub>4</sub>-Verbindung enthält sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -gebundene Lithiumatome, wie NMR-spektroskopisch und durch Abfangexperimente gezeigt werden konnte.



R. Benken, W. Andres, H. Günther\*

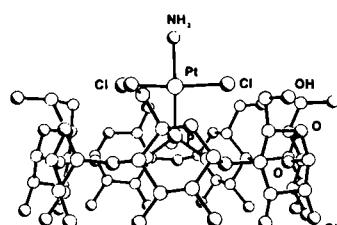
Angew. Chem. 100 (1988) 1212 ... 1213

3-Lithio-2-(*o*-lithiophenyl)naphthalindilithium – eine Li<sub>4</sub>-Verbindung mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundenen Lithiumatomen

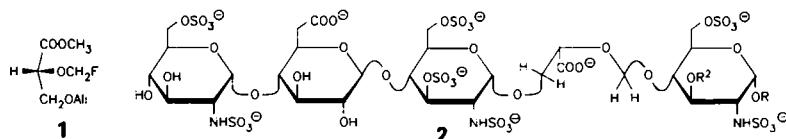
**Ein vollständig ebenes, delokalisiertes  $14\pi$ -Elektronensystem**, das keine cy-  
clisch konjugierten Teilstrukturen enthält, charakterisiert die Titelverbin-  
dung **2**. Eine ergiebige Synthese des 1,2-Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)-  
ethans **1** ermöglichte in nur drei Stufen den Aufbau des neuartigen nichtben-  
zoiden aromatischen Kohlenwasserstoffs **2**, der auch einen der wenigen pla-  
naren Achtringe enthält.



**In die engere Öffnung des  $\beta$ -Cyclodextrin( $\beta$ CD)-Hohlraums schiebt der Komplex  $trans$ -[Pt(PMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)] **1** seinen hydrophoben PMe<sub>3</sub>-Liganden bei der Bildung des  $\beta$ CD-**1**-Addukts (Bild rechts), wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab. Der Neutral-  
komplex **1** wird nur von  $\beta$ CD, nicht aber von  $\alpha$ CD gebunden. Die Befunde intere-  
ssieren im Hinblick auf die Entwicklung  
wasserlöslicher Katalysatoren und Arznei-  
mittel-Carrier.**



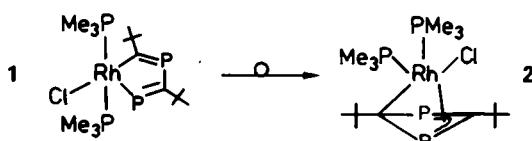
**Das Beherrschen der Schutzgruppen-Klaviatur war nötig, um das aktivierte (*R*)-Glycerinsäure-Derivat **1** aus Serin herzustellen. **1** ist die entscheidende Vorstufe für die Synthese von **2**, einem partiell offenkettigen Analogon der Antithrombin-III-Bindungsregion von Heparin. **2** katalysiert gleichfalls die antithrombin-III-vermittelte Desaktivierung des Coagulationsfaktors Xa ( $R = CH_3$ ,  $R^2 = SO_3^-$ ).**



**Zwei  $\eta^6$ -Arenennatrium-Fragmente sind das Besondere** der Struktur des tiefvio-  
letteten Titelkomplexes **1**. Die Na-Atome sind ferner jeweils Teil eines  
 $Na_2O_2Ti$ -Vierrings. Die  $Ti^{III}$ -Zentren sind trigonal-bipyramidal koordiniert,  
wobei eine apicale Position vom Pyridin-N-Atom eingenommen wird. **1** ent-  
steht durch Reduktion von  $Ti(OBu)_4$ ,  $R = 2,6\text{-Me}_2C_6H_3$ , mit Natriumamalgam  
und nachfolgende Behandlung mit Pyridin. Die Befunde dieser Studie kön-  
nen für die Erklärung schlecht definierter Produkte, die früher bei ähnlichen  
Reaktionen erhalten wurden, von Bedeutung sein.



**Durch Variation der Liganden ist es gelungen**, das 1,4-Diphospho-2-metalla-  
cyclopentadien-Derivat **1** darzustellen und durch eine Kristallstrukturana-  
lyse zu charakterisieren. **1** lagert sich bei Raumtemperatur langsam in das  
entsprechende 1,3-Diphosphacylobutadienrhodium-Derivat **2** um (<sup>13</sup>C-NMR und Röntgenstrukturanalyse).



K. Hafner\*, G. F. Thiele, C. Mink

Angew. Chem. 100 (1988) 1213...1215

Synthese und Struktur von 2,7-Di-*tert*-  
butyldicyclopenta[*a,e*]cycloocten

D. R. Alston, A. M. Z. Slawin,  
J. F. Stoddart\*, D. J. Williams,  
R. Zarzycki

Angew. Chem. 100 (1988) 1215...1217

Koordination in zweiter Sphäre: Ad-  
dukte von Phosphanübergangsmetall-  
Komplexen an  $\beta$ -Cyclodextrin und Me-  
thylderivate

C. A. A. van Boeckel\*, J. E. M. Basten,  
H. Lucas, S. F. van Aelst

Angew. Chem. 100 (1988) 1217...1218

Eine synthetische, heparin-ähnliche Ver-  
bindung, die Antithrombin III aktiviert,  
obwohl sie ein offenkettiges Fragment  
an Stelle der  $\alpha$ -L-Idopyranuronsäure  
enthält

L. D. Durfee, P. E. Fanwick,  
I. P. Rothwell\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1218...1219

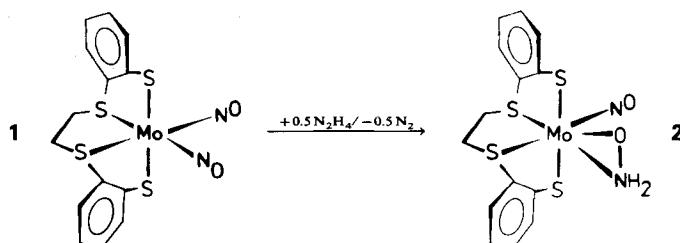
Synthese und Struktur von  $[NaTi(2,6\text{-Me}_2C_6H_3O)_4(py)]_2$ : Eine dimere Verbin-  
dung mit einer neuartigen Phenoxid-  
brücke

P. Binger\*, B. Biedenbach, R. Mynott,  
C. Krüger, P. Betz, M. Regitz

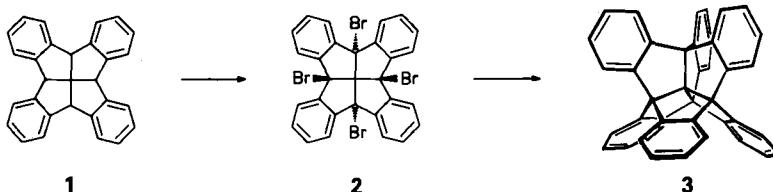
Angew. Chem. 100 (1988) 1219...1221

Ein 1,4-Diphospho-2-rhoda-cyclopenta-  
dien – ein isolierbares Zwischenprodukt  
der metallinduzierten Cyclodimerisie-  
rung von *tert*-Butylphosphphaacetylen

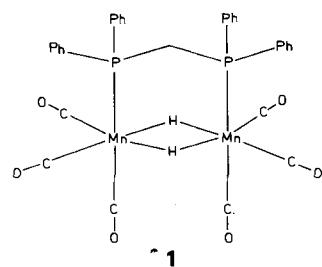
Wie reduziert ein Metallenzym Nitrat zu Ammoniak? Schrittweise und überschaubare Umwandlungen von Stickstoffverbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen sind für die Aufklärung solcher Reaktionen des Stickstoffkreislaufs von grundsätzlicher Bedeutung. Weil die Bildung des energetisch begünstigten  $N_2$ -Moleküls vermieden werden muß, ist die Reduktion von NO zur  $NH_2OH$ -Stufe besonders kritisch. Eine solche Reaktion gelang jetzt in THF bei Raumtemperatur (1 → 2). Das Produkt 2 bildet Konfigurationsisomere.



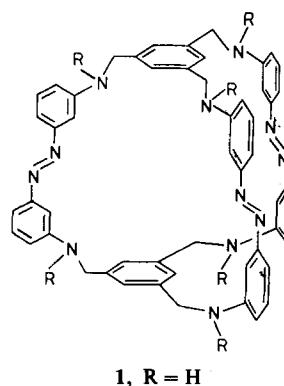
In verblüffend einfacher, zweistufiger Synthese läßt sich aus dem Fenestran 1 das hochsymmetrische „Centrohexaindan“ 3 darstellen. Die Zwischenstufe 2, ein an allen Brückenköpfen substituiertes Fenestran, liegt laut NMR-Spektrum in „statischer“  $S_4$ -symmetrischer Konformation vor.



Intra- und intermolekulare  $H_2$ -Eliminierung sowie Insertion in eine  $Mn_2(\mu\text{-H})$ -Brücke, das sind die Reaktionsmöglichkeiten der Titelverbindung 1. Ihre hohe Reaktivität zeigt sich bei Umsetzungen mit  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ,  $S_8$ ,  $t\text{BuNC}$ ,  $\text{MeCN}$  und Alkinen. Der Mn-Mn-Abstand in 1 beträgt 2.699(2) Å.



Als optisch schaltbare Wirtsubstanzen, deren Hohlraum durch Lichteinstrahlung verändert werden kann, interessieren Verbindungen wie der neuartige, gut zugängliche Makrobicyclus 1. In 1 sind drei Azobenzol-Einheiten in symmetrischer Anordnung verknüpft. Nach Bestrahlung lassen sich alle vier denkbaren (E)/(Z)-Isomere chromatographisch trennen und UV-spektroskopisch charakterisieren.



D. Sellmann\*, B. Seubert, M. Moll, F. Knoch

Angew. Chem. 100 (1988) 1221 ... 1222

Umwandlung von  $\eta^1$ -Nitrosyl- in  $\eta^2$ -Hydroxylaminyl-Liganden bei der Reduktion von  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{S}_4^{\cdot})]$  zu  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-NH}_2\text{O})(\text{NO})(\text{S}_4^{\cdot})]$ : Eine Modellreaktion für einen Teilschritt der enzymatischen  $[\text{NO}_3^{\ominus} \rightarrow \text{NH}_3]$ -Konversion

D. Kuck\*, A. Schuster

Angew. Chem. 100 (1988) 1222 ... 1224

Centrohexaindan, der erste Kohlenwasserstoff mit topologisch nicht-planarer, Molekülstruktur

F. J. García Alonso, M. García Sanz, V. Riera\*, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio\*, M. Tiripicchio Camellini

Angew. Chem. 100 (1988) 1224 ... 1225

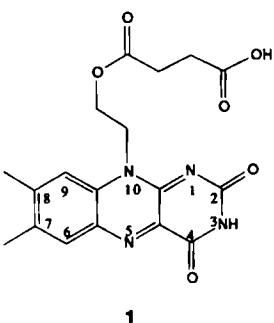
Synthese, Struktur und Reaktivität von  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$

H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle\*, J. Bargon

Angew. Chem. 100 (1988) 1225 ... 1227

Ein neuartiger Tris(azo)makrobicyclus – Synthese, Photochemie und Isomeren-trennung

**Monoklonale Antikörper als Katalysatoren für stereoselektive Reduktionen** - diesem Ziel ist man einen großen Schritt nähergekommen. Es konnten Antikörper gegen das oxidierte Flavin 1 hergestellt werden. Sie binden die oxidierte Form 1 um fünf Größenordnungen besser als die reduzierte Form 1'; dies hat eine Erniedrigung des Reduktionspotentials von 1 von  $-206$  mV (freies 1) auf  $-342$  mV (antikörpergebundenes 1) zur Folge. Safranin T kann von freiem 1' nicht reduziert werden, wohl aber von antikörpergebundenem 1'.

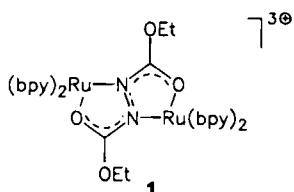


K. M. Shokat, C. H. Leumann,  
R. Sugasawara, P. G. Schultz\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1227 ... 1229

Eine über Antikörper gesteuerte Redoxreaktion

**Die stabile 3<sup>0</sup>-Zwischenstufe des Redoxsystems 1 zeigt den ESCA-Daten zufolge das typische Verhalten einer Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-gemischvalenten Verbindung. Ein ESR-Signal wurde erst unterhalb von 77 K beobachtet. Die Beteiligung des Brückenliganden am einfach besetzten Molekülorbital ist jedoch stärker als beim Creutz-Taube-Ion.**

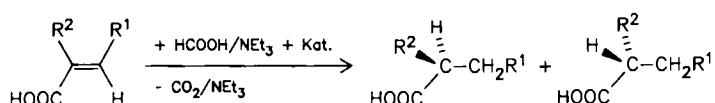


W. Kaim\*, V. Kasack, H. Binder,  
E. Roth, J. Jordanov

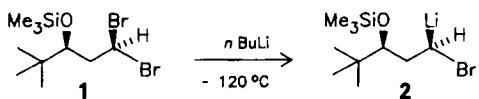
Angew. Chem. 100 (1988) 1229 ... 1230

Ein stabiles Bis(chelat)-Analogon des Creutz-Taube-Ions

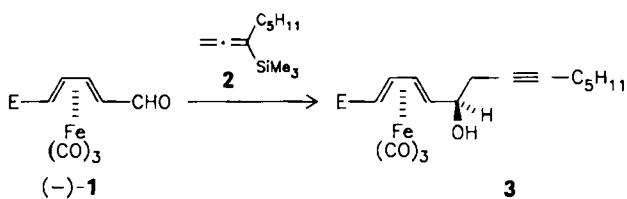
**Als Hydrierung ohne molekularem Wasserstoff empfiehlt sich die Transfer-Hydrierung mit Triethylammoniumformiat (= Ameisensäure + NEt<sub>3</sub>). In Gegenwart von Rhodiumkomplexen mit optisch aktiven Liganden wie (−)-Diop werden bei der katalytischen Hydrierung von Acetylaminozimtsäure und Itaconsäure Enantiomerenüberschüsse erreicht, die denen der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff nahe kommen oder sie sogar übertreffen.**



**Zum Aufbau von Chiralitätszentren durch 1,2- oder 1,3-Induktionen** nutzt man standardmäßig Reaktionen an den diastereotopen Seiten prochiraler sp<sup>2</sup>-hybridisierter Reaktionszentren. Eine stereoselektive Umsetzung an diastereotopen Gruppen sollte ebensogut möglich sein. Dies zeigte sich jetzt am selektiven Austausch des *pro-R*-Brom-Atoms in 1 zum vermutlich konfigurativ stabilen Carbenoid 2 ( $ds \geq 90:10$ ).



**Der Butadien(tricarbonyl)eisen-Komplex (−)-1 kann mit dem Allenylsilan 2 nahezu diastereospezifisch ( $de \geq 98\%$ ) zum (CO)<sub>3</sub>Fe-geschützten Homopropargylalkohol 3 umgesetzt werden (Ausb. 65%). Die Dreifachbindung in 3 lässt sich stereospezifisch zu einer *cis*-Doppelbindung reduzieren. Dekomplexbierung des Produktes oder direkt von 3 liefern Schlüsselzwischenprodukte für die Synthese von Leukotriens B<sub>4</sub> bzw. 14,15-Didehydroleukotriens B<sub>4</sub>.**



R. W. Hoffmann\*, M. Bewersdorf,  
K. Dittrich, M. Krüger, R. Stürmer

Angew. Chem. 100 (1988) 1232 ... 1233

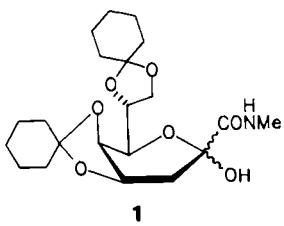
Asymmetrische Induktion beim Austausch diastereotoper Brom- gegen Lithium-Atome

K. Nunn, P. Mosset,  
R. Grée\*, R. Saalfrank

Angew. Chem. 100 (1988) 1233 ... 1234

Kurze, hochenantioselektive Synthese einer Schlüsselverbindung zur Herstellung von Leukotriens B<sub>4</sub> und dessen 14,15-Didehydro-Derivat

Als Bestandteile von Lipopolysacchariden spielen Oligosaccharide mit dem  $\alpha$ (2'-6')-gebundenen Oxo-desoxyzucker KDO eine außerordentlich große Rolle. Der Aufbau solcher KDO- $\alpha$ -Glycoside gelingt nun in hohen Ausbeuten mit dem Schlüsseledukt 1. Der Trick ist die Umsetzung mit NaH unter doppelter Deprotonierung zu einem Chelat, in dem die  $\alpha$ -Konfiguration „fixiert“ ist.

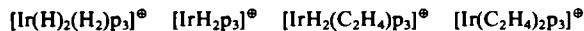


R. R. Schmidt\*, A. Eßwein

Angew. Chem. 100 (1988) 1234...1236

Einfache Synthese von KDO- $\alpha$ -Glycosiden durch anomere selektive  $O$ -Alkylierung

Ein koordiniertes H<sub>2</sub>-Moleköl als Abgangsgruppe zu benutzen, um einen ungesättigten, reaktiven Komplex zu erzeugen, erwies sich als exzellenter Einstieg in einen neuen Weg zur Ethylen-Hydrierung. Aus 1 entsteht primär der 16e-Komplex 2, der sofort C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter Bildung von 3 koordiniert. 3 steht am Anfang eines Katalysecyclus. Bei einem Überschub von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kann als stabiles Endprodukt der Bisethylen-Komplex 4 als BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>-Salz isoliert werden.



1

2

3

4

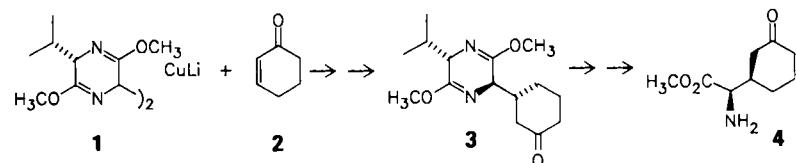
p = PMe<sub>2</sub>Ph

E. G. Lundquist, J. C. Huffman,  
K. Folting, K. G. Caulton\*

Angew. Chem. 100 (1988) 1236...1238

Hydrierung von Ethylen durch den H<sub>2</sub>-Komplex [Ir(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> – Mechanismus und Charakterisierung von Zwischenstufen

Schier unerschöpflich scheint das Potential der Bislactimether-Methode: Die Cuprate 1 reagieren mit Enonen wie Cyclohexenon 2 mit sehr hoher Stereoselektivität zu den Michael-Addukten 3, die bei der Hydrolyse die diastereomeren- und enantiomerenreinen (2R)-2-Amino-5-oxocarbonsäure-methylester 4 liefern. Die Verbindungen vom Typ 3 oder 4 sind vielfältig zu weiteren nicht-proteinogenen Aminosäuren abwandelbar.



U. Schöllkopf\*, D. Pettig, E. Schulze,  
M. Klinge, E. Egert\*, B. Benecke,  
M. Noltemeyer

Angew. Chem. 100 (1988) 1238...1239

Enantio- und diastereoselektive Synthese von (2R)-2-Amino-5-oxocarbonsäure-methylestern aus Enonen und Bis-lactimether-Cupraten

• Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Einführung in die HPLC

R. E. Kaiser

W. A. König

Angew. Chem. 100 (1988) 1240

Industrielle Aromatenchemie.  
Rohstoffe, Verfahren, Produkte  
H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer

K. Dialer

Angew. Chem. 100 (1988) 1240

Intermediate Organic Chemistry  
J. C. Stowell

H. Laatsch

Angew. Chem. 100 (1988) 1241

Advances in Electrophoresis. Vol. 1  
A. Chrambach, M. J. Dunn, B. J. Radola

V. Neuhoff

Angew. Chem. 100 (1988) 1241

### Neue Geräte und Chemikalien A-308

### Bezugsquellen A-321

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der September-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Oktober-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.