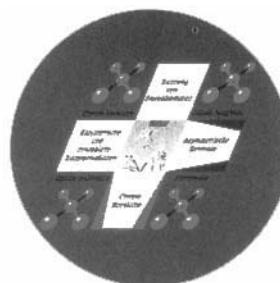


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

103 (1991) 10

Das Titelbild zeigt – aus Anlaß des 700-Jahre-Jubiläums der Schweiz und als Symbol für die stets guten Kontakte der *Angewandten Chemie* zur schweizerischen chemischen Forschung – ein chirales Schweizer Kreuz für vier prinzipielle Wege (innerhalb des Kreuzes) zu enantiomerenreinen Pflanzenschutzmitteln (außerhalb des Kreuzes). Die Natur als Quelle chiraler Verbindungen bildet den Mittelpunkt. In der modernen agrochemischen Industrie werden alle vier Wege beschritten, um zu chiralen, bioaktiven Verbindungen zu gelangen. Die Wege müssen, um für eine industrielle Synthese in Frage zu kommen, vor allem zwei Kriterien genügen: Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit. Über die Rolle der modernen Synthesechemie in diesem Spannungsfeld berichten *G. M. Ramos Tombo* und *D. Belluš* auf S. 1219 ff.



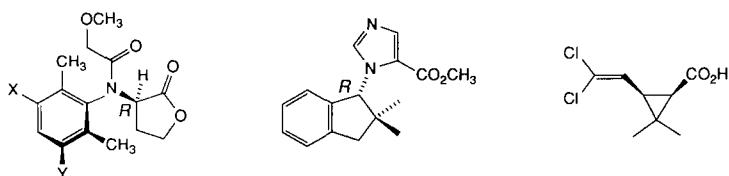
Aufsätze

Reduzierung der Aufwandmengen, Erhöhung der Selektivität gegen Zielorganismen und optimale ökologische Verträglichkeit – damit lassen sich die nur interdisziplinär zu erreichenden Ziele der modernen Agrochemie umreißen. Besteht ein vielversprechendes neues Fungicid, Herbicid oder Insekticid aus einem Racemat oder Diastereomerengemisch, und erweist sich ein einzelnes Stereoisomer in seiner biologischen Aktivität dem Gemisch als überlegen, so ist es Aufgabe der Chemiker, wirtschaftliche stereoselektive Synthesen zu entwickeln. In günstigen Fällen wie bei **1–3** lassen sich die Vorstufen des unerwünschten, oft biologisch inaktiven Stereoisomers wieder der Reaktion zuführen. X = Y = H.

G. M. Ramos Tombo*, D. Belluš*

Angew. Chem. 103 (1991) 1219...1241

Chiralität und Pflanzenschutz

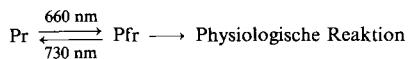


1

2

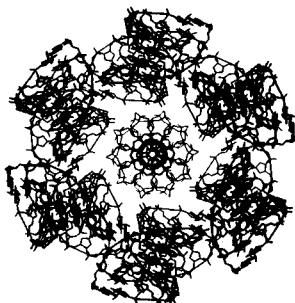
3

Die Umwandlung des Photorezeptors Phytochrom von der physiologisch inaktiven Hellrot-absorbierenden Form (Pr) in die physiologisch aktive Dunkelrot-absorbierende Form (Pfr) löst Vorgänge aus, die für die Photomorphogenese, d.h. die Pflanzenentwicklung unter Lichteinfluß, von entscheidender Bedeutung sind. Zur Aufklärung der Wirkungsweise dieses Proteids aus einem Tetrapyrrol-Chromophor und einer Peptidkette aus etwa 1130 Aminosäuren werden neben klassisch-chemischen auch verstärkt molekularbiologische Untersuchungsmethoden herangezogen. So ließen sich beispielsweise aus den bisher bekannten Phytochromgenen phylogenetische Zusammenhänge ableiten und mögliche Struktur-Funktions-Beziehungen aufzeigen.



In Gegenwart von Sauerstoff werden alle Radikale, unabhängig von ihrer Erzeugungsmethode, in die entsprechenden Peroxyl-Radikale überführt. Diese Reaktionen laufen in der Natur (Flüsse, Seen, Wassertröpfchen in der Atmosphäre, lebende Zellen) meistens in wäßrigem Medium ab, wurden bisher im Laboratorium jedoch vorwiegend in der Gasphase oder in organischen Solventien untersucht. In den hier beschriebenen strahlenchemischen Experimenten ist dagegen Wasser das Lösungsmittel. Dies ist sehr vorteilhaft, da Wasser nur OH⁻- und H⁺-Radikale sowie solvatisierte Elektronen als Primär-Radikale bildet und die reaktiven radikalischen Intermediate schnell mit den Substraten abreagieren.

Die enorme Flexibilität der DNA-Konformation ist ein Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchungen an Oligonucleotid-Einkristallen, die hier vorgestellt werden. So können bei A-Typ-Helices sowohl die kleine als auch die große Furche sehr unterschiedlich groß sein; bei einem bestimmten Oligonucleotid treten A- und B-Typ-Helices nebeneinander auf (Bild rechts, die B-Typ-Helices füllen einen von den A-Typ-Helices gebildeten Tunnel); Basenfehlpaare stören häufig die Gesamtkonformation erstaunlich wenig. Sehr wichtig sind auch für die Synthese von Arzneimitteln die Ergebnisse über die Art, wie Wirkstoffmoleküle mit Oligonucleotiden wechselwirken.



Medikamente von enormem Nutzen für die Gesellschaft sind in den letzten vierzig Jahren entdeckt und entwickelt worden. Die außergewöhnlichen Errungenschaften in dieser Zeit lassen sich am Beispiel von Steroiden und Peptiden besonders gut demonstrieren. Die historische Betrachtung, die einen Blick auf die Perspektiven der Pharmaforschung einschließt, lehrt aber noch mehr: Weder Chemiker noch Biologen und Molekularbiologen hätten unabhängig voneinander so erfolgreich arbeiten können. Der Autor schließt folgerichtig: „Wie die Geschichte zeigt, brauchen wir einander“.

W. Rüdiger *, F. Thümmler

Angew. Chem. 103 (1991) 1242...1254

Phytochrom, das Sehpigment der Pflanzen

C. von Sonntag *, H.-P. Schuchmann

Angew. Chem. 103 (1991) 1255...1279

Aufklärung von Peroxyl-Radikalreaktionen in wäßriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken

O. Kennard *, W. N. Hunter

Angew. Chem. 103 (1991) 1280...1304

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Oligonucleotiden und Oligonucleotid-Wirkstoff-Komplexen

R. Hirschmann *

Angew. Chem. 103 (1991) 1305...1330

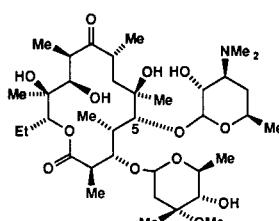
Die Medizinische Chemie im Goldenen Zeitalter der Biologie: Lehren aus der Steroid- und Peptidforschung

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 535.00/560.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Highlights

Wie die Natur auf den ersten Blick hochkomplizierte Verbindungen wie Erythromycin A synthetisiert, dieses Geheimnis zu lüften, ist man in jüngster Zeit ein gutes Stück vorangekommen. Polyketide, zu denen auch Erythromycin A gehört, werden von Polyketid-Synthasen (PKS) auf ähnlichem Weg wie Fettsäuren synthetisiert. Allerdings ist die Erythromycin-PKS ein Riesenprotein, das *kovalent* verknüpft (Kassetten/Modul-Organisation) viele Enzymaktivitäten enthält. An diesem Riesenprotein werden die Molekülgerüste in mehreren Reaktionsschritten aufgebaut.



Erythromycin A

J. Staunton *

Angew. Chem. 103 (1991) 1331...1335

Biosynthese von Erythromycin

Bevorzugt beschleunigt werden ionische Umsetzungen und Reaktionen mit polarisierten Übergangszuständen durch das System $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ (3–5 M). Dies zeigte seine Verwendung bei (Hetero-)Diels-Alder-Reaktionen und bei der sigmatropen Umlagerung von Allylvinylenethern. Erstere verlaufen noch schneller und mit noch höherer *endo*-Selektivität als in Wasser, letztere sind keine [3,3]-, sondern [1,3]-sigmatrope Umlagerungen in Aldehyde. Ein wesentlicher Vorteil des Systems $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ist zudem, daß es sich anders als Wasser auch für hydrolyseempfindliche Stoffe zur Reaktionsbeschleunigung eignet.

H. Waldmann *

Angew. Chem. 103 (1991) 1335...1337

LiClO_4 in Ether – ein ungewöhnliches Lösungsmittel

Zuschriften

Bereits bei – 25 °C schnell sind die [1,5]-sigmatropen Wasserstoffverschiebungen im Addukt aus Buckminsterfulleren C_{60} und Morpholin (Hmorph). Elementaranalyse, Thermogravimetrie, IR- und NMR-spektroskopische sowie cyclovoltammetrische Untersuchungen stützen die Formulierung des Addukts als $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{morph})_6$ mit kovalent an sechs Pyracycleneinheiten addiertem Amin. Die geringe Aktivierungsbarriere der Wasserstoffverschiebung verblüfft vor allem in Anbetracht der starken damit verbundenen Änderungen des C_{60} -Gerüsts.

A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl *

Angew. Chem. 103 (1991) 1339...1341

Wasserstoffwanderungen auf der Oberfläche der Fullerenerverbindung $\text{C}_{60}\text{H}_6(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_6$

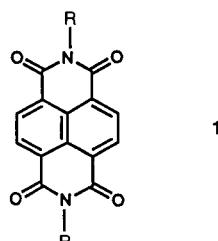
Höchste Genauigkeit und Nachweisempfindlichkeit kennzeichnen das hier vorgestellte NMR-Experiment, eine TOCSY-Variante (TOCSY = Total Correlation Spectroscopy), zur Bestimmung von heteronuclearen ^3J -Kopplungen, das ohne Anreicherung des Heterokerns auskommt. Das Verfahren, das auch Kopplungskonstanten liefert, die kleiner als die Signalbreite sind, ist allerdings nur bei protonentragenden Heterokernen anwendbar. Zusätzlich sollten die durch den TOCSY-Transfer verknüpften Protonen zum gleichen Spinsystem gehören. Eine Anwendung zur Bestimmung des Winkels ϕ in Peptiden demonstriert die Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

M. Kurz, P. Schmieder, H. Kessler *

Angew. Chem. 103 (1991) 1341...1342

HETLOC, eine effiziente Methode zur Bestimmung heteronuclearer Weitbereichskopplungen mit dem Heterokern in natürlicher Häufigkeit

Langwelliges Licht ($\lambda > 360$ nm) genügt, um aus dem Bis(hydroperoxid) **1** Hydroxylradikale zu erzeugen. Dies macht **1** zu einem für biologische Anwendungen attraktiven Photo-Fenton-Reagens. Erste Versuche ergaben, daß mit **1** doppelsträngige DNA selektiv an der 5'-Position von 5'-GG-3'-Sequenzen gespalten wird. R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})\text{OOH}$.



S. Matsugo, S. Kawanishi, K. Yamamoto, H. Sugiyama, T. Matsuura, I. Saito *

Angew. Chem. 103 (1991) 1343...1344

Bis(hydroperoxy)naphthalimid als „Photo-Fenton-Reagens“: sequenzspezifische photochemische DNA-Spaltung

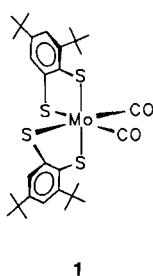
Durch Reduktion von Metallsalzen mit Tetraalkylammoniumhydrotriorganoboraten in organischer Phase können Metallkolloide der Elemente der Gruppen 6–11 erhalten werden. Auf Trägeroberflächen adsorbiert sind diese Metallkolloide hochwirksame Hydrierkatalysatoren, deren Aktivität sich noch durch Dotierung mit niedervalenten Organotitanverbindungen steigern lässt.

H. Bönnemann*, W. Brijoux,
R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen,
B. Korall

Angew. Chem. 103 (1991) 1344...1346

Erzeugung von kolloiden Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse

In einer ungewöhnlichen Redoxeliminierung wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{^buS}_2')_2]$ **1** ($\text{^buS}_2'^{2-} = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butyl-1,2-benzodithiol}(2-)$) erhalten. Damit gelang die Koordination von CO an ein hochvalentes [Mo-S]-Zentrum unter Bildung eines Komplexes, der als Modellverbindung für Fe/Mo-Nitrogenasen verwendet werden kann. Die Struktur des analogen Carbonyltriphenylphosphankomplexes konnte röntgenographisch gesichert werden.

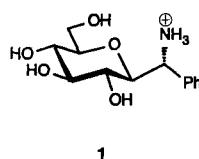


D. Sellmann*, F. Grasser, F. Knoch,
M. Moll

Angew. Chem. 103 (1991) 1346...1348

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{^buS}_2')_2]$ und
 $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{^buS}_2')_2]$: CO-Koordination an [Mo-S]-Zentren mit Mo in hohen Oxidationsstufen

Desoxy- und Amino-substituierte Benzyl-C-glycoside wurden hergestellt und ihre Eigenschaften als β -Glucosidase-Inhibitoren untersucht. Dabei erwies sich Verbindung **1** als effizienter kompetitiver Inhibitor (K_i -Wert $7.0 \times 10^{-5} \text{ M}$), dessen Wirkung mit der von Desoxynojirimycin verglichen werden kann.

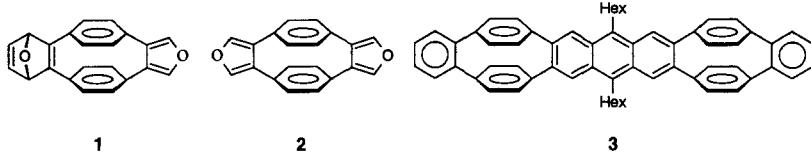


R. R. Schmidt*, H. Dietrich

Angew. Chem. 103 (1991) 1348...1349

Aminosubstituierte β -Benzyl-C-glycoside, neuartige β -Glycosidase-Inhibitoren

Die [2.2]Paracyclophane **1** und **2** mit anellierten Furaneinheiten an den Brücken lassen sich ausgehend von Tetrabrom [2.2]paracyclophan in einem zweistufigen Verfahren über Retro-Diels-Alder-Reaktionen herstellen. Ihre Umsetzung mit Dehydro- und Bisdehydroarenen liefert nach Desoxygenierung neuartige Polycyclen wie **3** mit alternierend orthogonalen Areneinheiten.

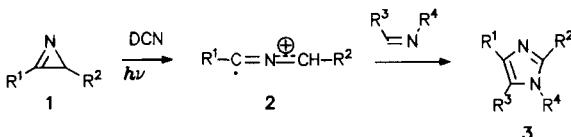


B. König, J. Heinze, K. Meerholz,
A. de Meijere*

Angew. Chem. 103 (1991) 1350...1351

Ein allgemeiner Zugang zu starren Systemen mit alternierend orthogonalen Aren-Einheiten über Diels-Alder-Reaktionen

Unter Photoelektrontransferbedingungen, d. h. Anregung des Elektronenacceptors Naphthalindicarbonitril (DCN), verläuft die [3 + 2]-Cycloaddition von Azirinen **1** an Imine unter Bildung von *N*-substituierten Imidazolen **3**. Als Zwischenstufe bildet sich sehr wahrscheinlich das Radikalkation **2**, das durch Abspaltreaktionen mit Trifluorethanol nachgewiesen werden konnte.



F. Müller, J. Mattay*

Angew. Chem. 103 (1991) 1352...1353

[3 + 2]-Cycloadditionen mit Azirin-Radikalkationen: Eine neue Synthese *N*-substituierter Imidazole

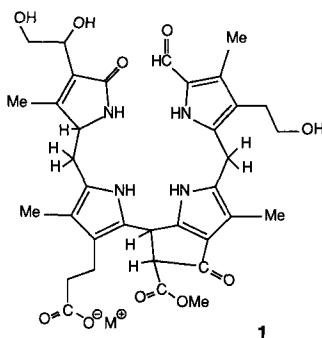
Durch Einbau des Gens für Cyanamid-Hydratase können transgene Tabakpflanzen resistent gegenüber dem Herbizid Cyanamid $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ gemacht werden. Das Herbizid wird durch das exprimierte Gen zu physiologisch unbedenklichem Harnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ abgebaut. In Gegenwart des Harnstoff-abbauenden Enzyms Urease, das in vielen Pflanzen vorkommt, kann das Hydrolyseprodukt NH_4^+ sogar noch als Stickstoffquelle für die Pflanzen dienen. Die Effizienz dieses neuen Ansatzes wird eindrucksvoll belegt.

U. H. Maier-Greiner, C. B. A. Klaus,
L. M. Estermaier, G. R. Hartmann*

Angew. Chem. 103 (1991) 1353...1354

Herbizidresistenz in transgenen Pflanzen durch Abbau des Phytotoxins zu Harnstoff

Dem herbstlichen Verfärben von Blättern liegt der Abbau des grünen Pflanzenpigments Chlorophyll zugrunde – ein komplexer Vorgang, über den noch wenig bekannt ist. Mit der Konstitution des Chlorophyllkataboliten **1**, einem 1-Formyl-19-Oxobilan, liegt nun erstmals ein Strukturfixpunkt vor, der einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Chlorophyllabbaus liefert. $M^{\oplus} = K^{\oplus}$.

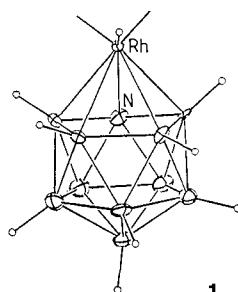


B. Kräutler*, B. Jaun, K. Bortlik,
M. Schellenberg, P. Matile

Angew. Chem. 103 (1991) **1354** ... 1357

Zum Rätsel des Chlorophyllabbaus: Die Konstitution eines secoporphinoiden Kataboliten

Ein verzerrtes $RhNB_{10}$ -Ikosaeder mit sechsfach koordiniertem N-Atom liegt dem Komplex $\{[(Ph_3P)_2RhH]NB_{10}H_{11}\}$ **1** (Strukturbild rechts ohne Ph_3P -Substituenten) zugrunde, der aus dem Anion *nido*- $NB_{10}H_{12}$ und $[(Ph_3P)_3RhCl]$ zugänglich ist. Die offene Fünfseitige des Anions wird dabei – unter Verschiebung des brückenständigen H-Atoms zum Rhodium – zum pentahapto-Liganden.

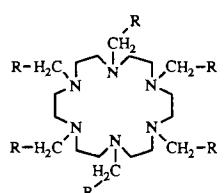


H.-P. Hansen, J. Müller, U. Englert,
P. Paetzold*

Angew. Chem. 103 (1991) **1357** ... 1358

Azardoda-closo-dodecaboran

Der Einfluß der Moleküldynamik auf die Phaseneigenschaften zeigt sich an dem Polyazamakrocyclus **1** und dem entsprechenden Amid (CO- statt der exocyclischen CH_2 -Gruppen). Dieses bildet aufgrund der eingeschränkten Rotationsmöglichkeit der Flügelgruppen – partieller Doppelbindungsscharakter der exo-cyclischen C-N-Bindung – eine columnar-discotische Mesophase, **1** nicht. Erst die Koordination an Cobalt-Ionen führt bei **1** zu einer Konformationsfixierung und folglich zur Induktion einer flüssigkristallinen Phase. Bei einem analogen Kupferkomplex lassen erste Suszeptibilitätsmessungen eine elektronische Kopplung zwischen den Metall-Ionen vermuten.



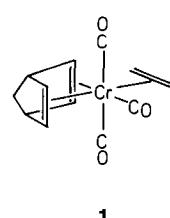
1, $R = -C_6H_4-O-(CH_2)_{13}CH_3$

A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivy,
H. Ringsdorf*, J. H. Wendorff

Angew. Chem. 103 (1991) **1358** ... 1361

Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen mit substituierten Azamakrocyclen: Induktion columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung

Die katalytisch aktiven Spezies, die bei der photoinduzierten Hydrierung von Norbornadien (NBD) zu Nortricyclen und Norbornen führen, sind die Komplexfragmente *fac*- bzw. *mer*- $[Cr(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})]$. Dies läßt sich daraus folgern, daß die Produktverteilung mit **1** als Katalysator derjenigen der bereits bekannten photoinduzierten Katalyse mit $[Cr(CO)_4(\eta^4\text{-nbd})]$ als Startkomplex, auch in bezug auf Druckabhängigkeit und Markierung mit Deuterium, entspricht.

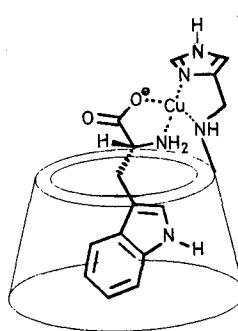


D. Chmielewski, F.-W. Grevels*, J. Jacke,
K. Schaffner

Angew. Chem. 103 (1991) **1361** ... 1363

mer- $[Cr(CO)_3(\eta^4\text{-norbornadien})(\eta^2\text{-ethen})]$: eine Schlüsselverbindung zum mechanistischen Verständnis der photokatalytischen Dien-Hydrierung mit Carbonylchrom-Komplexen

Chirale Erkennung in der mobilen Phase ist Ursache für die erfolgreiche HPLC-Trennung von *D*- und *L*-Tryptophan an einer achiralen Umkehrphase in Gegenwart des Titelkomplexes $[CuL]^{2\oplus}$ in der mobilen Phase. Die Trennung basiert auf einer Kombination von Ausschluß- und Ligandenaustauschchromatographie, wobei der stabilere Komplex $[CuL(D\text{-Trp})]^{2\oplus}$ die rechts schematisch gezeigte Form haben dürfte.

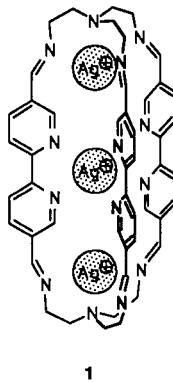


G. Impellizzeri, G. Maccarrone,
E. Rizzarelli*, G. Vecchio, R. Corradini,
R. Marchelli*

Angew. Chem. 103 (1991) **1363** ... 1365

Der 6-Desoxy-6-*N*-histamino- β -cyclodextrin-Kupfer(II)-Komplex, ein neuer enantioselektiver Rezeptor für aromatische Aminosäuren

Der neue tritope Käfigligand des Ag^{I} -Cryptates 1 entsteht in einer Eintopfreaktion durch Kondensation des entsprechenden Bipyridindialdehyds mit Tris(2-aminoethyl)amin in über 70 % Ausbeute. 1 ist der erste Ag^{I} -Komplex, in dem drei Ag^{I} -Ionen direkt benachbart im selben Hohlraum angeordnet sind. Sie werden dabei von allen 14 Stickstoffatomen des Liganden koordiniert. Drastische Konformationsänderungen im Zuge der Komplexierung, insbesondere in der Trisbipyridin-Einheit, werden durch Röntgenstrukturanalysen von 1 und dem Käfigliganden offengelegt.



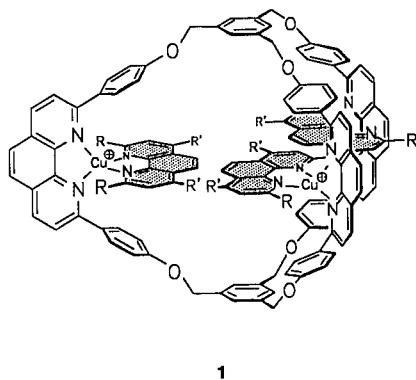
1

J. de Mendoza *, E. Mesa,
J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vázquez,
F. Vögtle *, P.-M. Windscheif,
K. Rissanen, J.-M. Lehn *,
D. Lilienbaum, R. Ziessel

Angew. Chem. 103 (1991) 1365...1367

Ein makrobicyclischer Tris-bipyridin-Ligand sowie ein $\text{Cu}^{\text{2+}}$ - und ein Ag^{I} -Komplex

Drei Stellen zum Andocken sorgen dafür, daß sich sechs Gäste im Hohlraum eines neuen Endorezeptors drängen. Über jeweils ein Cu^{I} -Ion werden drei Phenanthrolinmoleküle in enge Nachbarschaft zueinander gebracht. Im FAB-Massenspektrometer „fliegt“ der Wirt gemeinsam mit allen sechs Gästen als ein molekularer Überkomplex 1. Voluminösere Gastmoleküle werden nicht zu dritt eingelagert ($\text{R} = \text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{H}$).



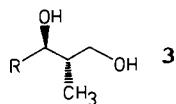
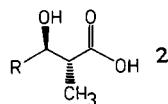
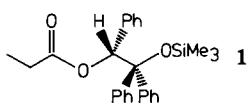
1

F. Vögtle *, I. Lüer, V. Balzani,
N. Armaroli

Angew. Chem. 103 (1991) 1367...1369

Endorezeptoren mit konvergenten Phenanthrolin-Einheiten: ein Hohlraum für sechs Gastmoleküle

Das Zirconiumenolat des (*R*)-Propionats 1 greift Aldehyde bevorzugt an der *Si*-Seite an und führt so zu *anti*-konfigurierten Addukten. So eröffnet das in beiden enantiomeren Formen leicht zugängliche chirale Auxiliar Triphenylglycol, das dem Ester 1 zugrunde liegt, einen Zugang zu den Carbonsäuren 2 und den Diolen 3 mit Enantiomerenüberschüssen von > 94 % ee.

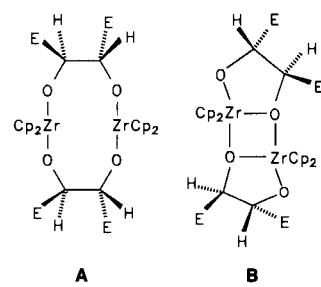


M. Braun *, H. Sacha

Angew. Chem. 103 (1991) 1369...1371

Anti- und diastereofacial-selective Aldolreaktionen mit (*R*)-(2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat

Ist die Frage nach den katalytisch aktiven Spezies bei Sharpless-Epoxidierungen wieder offen? Wie komplex die Verhältnisse sein können, zeigen NMR-spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Befunde bei katalytisch inaktiven (Tartrato)zirconocen-Dimeren. Diese können nach einfachen stereochemischen Änderungen und Variation der Substituenten im Kristall und in Lösung entweder als zehngliedriger Dimetallamonozyclus (Typ A) oder als Dimetallatricyclus (Typ B) vorliegen. E = $\text{CO}_2\text{CHMe}_2, \text{CO}_2\text{Me}$.

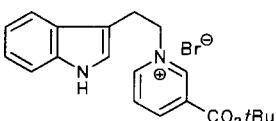


G. Erker *, S. Dehnicke, M. Rump,
C. Krüger, S. Werner, M. Nolte

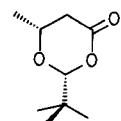
Angew. Chem. 103 (1991) 1371...1373

Konkurrierendes Auftreten von isomeren (Dialkyltartrato)zirconocen-Dimeren mit Dimetallatricyclus- und zehngliedrigen Dimetallamonozyclus-Gerüsten

Das Grundgerüst von Indolalkaloiden enantiomerenrein aufzubauen gelingt, wenn man chirale Nucleophile wie lithiertes 2 an die Pyridiniumverbindung 1 addiert und den Pictet-Spengler-Ringschluß nach Wenker im Eintopfverfahren durchführt. Das Produkt dieser Reaktion hat fünf Chiralitätszentren und läßt sich in wenigen Schritten zu den Titelverbindungen umsetzen.



1



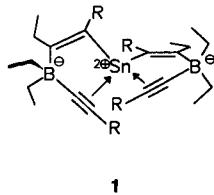
2

R. Amann, D. Spitzner *

Angew. Chem. 103 (1991) 1373...1374

Addition von chiralen Nucleophilen an Pyridiniumverbindungen; Totalsynthese von (–)-Isovallesiacotamin und (+)-Vallesiacotamin

Für das mechanistische Verständnis der Organoborierung ist der Nachweis des durch zwei C-C-Dreifachbindungen stabilisierten Diorganozinn-Dikations **1** wichtig. Verbindung **1** mit R = Me konnte aus Tetra-1-propinylstanan und Triethylboran hergestellt werden. Ihre Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Molekülhälften nicht exakt symmetrisch sind, sondern Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln aufweisen.

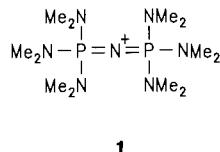


B. Wrackmeyer*, G. Kehr, R. Boese

Angew. Chem. 103 (1991) **1374**...1376

π-Koordination an Diorganozinn-Dikationen

Die wohl stärkste metallfreie Base ist das Kation 1, das als BF_4^- -Salz im Eintopfverfahren aus PCl_5 , NH_4Cl , Me_2NH und NaBF_4 hergestellt werden kann. Das durch Anionenaustausch erhältliche **1-F** vermittelt die Alkylierung einer aus Allyltrimethylsilan erzeugten Allylanion-Spezies; obendrein ist das unsolvatisierte Fluorid-Ion eine ausgezeichnete protonenselektive Base für E2-Eliminierungen.

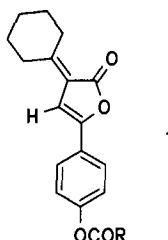


R. Schwesinger*, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle

Angew. Chem. 103 (1991) **1376**...1378

Stabile Phosphazenenium-Ionen in der Synthese – ein leicht zugängliches, extrem reaktives „nacktes“ Fluoridsalz

Nicht nur die topochemisch erlaubten, sondern auch die zum Teil gebildeten topochemisch verbotenen Produkte der Photodimerisierung von *kristallinen* Butenoleniden **1** lassen sich mit dem hier vorgestellten modifizierten Cohen-Modell qualitativ richtig vorhersagen. Damit ist der Weg frei für die Anwendung standardisierter Molecular-Modeling-Verfahren auf Probleme der Organischen Festkörperchemie.

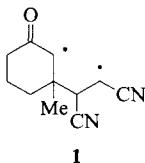


K. Angermund*, I. Klopp, C. Krüger, M. Nolte

Angew. Chem. 103 (1991) **1379**...1381

Ein Weg zur Vorhersage von Produkten topochemischer Photoreaktionen auf der Basis von Kraftfeldrechnungen

Alken-Enon-Exciplexe können als Zwischenstufen bei der [2 + 2]-Cycloaddition von Fumarsäuredinitril an Triplet-3-Methylcyclohex-2-en-1-on ausgeschlossen werden. Aufgrund der experimentellen Befunde ist statt dessen die Triplet-1,4-Diradikal-Zwischenstufe **1** favorisiert, die rasch durch Rotation um die neu gebildete Einfachbindung isomerisiert und zu den entsprechenden Cycloaddukten reagiert.

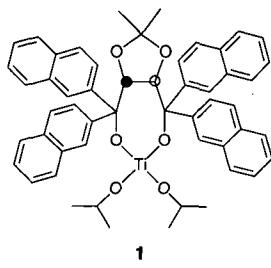


D. I. Schuster*, G. E. Heibel, J. Woning

Angew. Chem. 103 (1991) **1381**...1383

Wechselwirkung von Triplet-3-Methylcyclohex-2-en-1-on mit Malein- und Fumarsäuredinitril – Hinweise auf die direkte Bildung von Triplet-1,4-Diradikalen bei [2 + 2]-Photocycloadditionen ohne Exciplex-Zwischenstufen

Auch an aliphatische Aldehyde wird in bisher kaum erreichten Selektivitäten (bis > 99.5:0.5) Et_2Zn enantioselektiv addiert, wenn als Katalysator das Siebenringtitanat **1** und stöchiometrische Mengen $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ zugesetzt werden. Es besteht eine *lineare* Beziehung zwischen den Enantiomerenreinheiten von Hilfsstoff und Produkt.

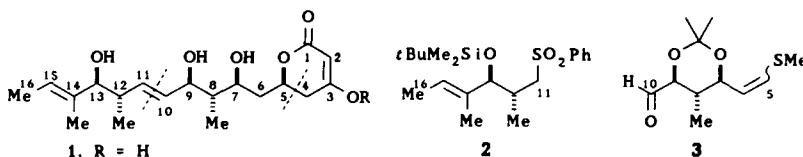


B. Schmidt, D. Seebach*

Angew. Chem. 103 (1991) **1383**...1385

2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (DINOL) für die Titanat-vermittelte, enantioselektive Addition von Diethylzink an Aldehyde

Für das bei Befall von Zitrusfrüchten mit dem pathogenen Pilz *Alternaria citri* gebildete, die erntebedrohende Braunfleckenkrankheit auslösende Toxin **1** wurde eine Synthese entwickelt, die die $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ - und $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$ -Teilstücke **3** bzw. **2** in „enantioreiner“ Form aus D-Glucose aufbaut und die $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Einheit als Acetessigester-Derivat einbringt.



F. W. Lichtenthaler*, J. Dinges, Y. Fukuda

Angew. Chem. 103 (1991) **1385**...1389

ACRL-Toxin I: Konvergente Totalsynthese des 3-Methylenolethers aus D-Glucose

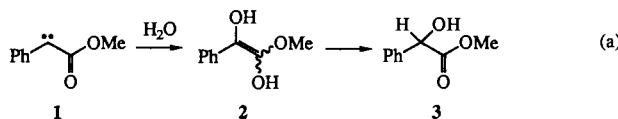
Welche UV/VIS-Eigenschaften erwartet man vom Benzyl-Kation? Aus der Untersuchung laserblitzphotolytisch erzeugter substituierter Benzyl-Kationen läßt sich für PhCH_2^+ eine starke Bande bei $\lambda = 300\text{--}310\text{ nm}$ und eine schwache Bande (ca. 10 % der starken) bei $\lambda = 430\text{--}460\text{ nm}$ voraussagen. Dies weist darauf hin, daß es sich bei dem in der Literatur als Benzyl-Kation beschriebenen pulsradiolytisch erzeugten Transienten mit $\lambda_{\text{max}} = 363\text{ nm}$ wahrscheinlich um ein anderes Carbenium-Ion, vielleicht ein Cyclohexadienyl-Kation, handelt. Die Lebensdauer von PhCH_2^+ in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ beträgt wahrscheinlich nur 2–20 ns.

R. A. McClelland*, C. Chan, F. Cozens,
A. Modro, S. Steenken*

Angew. Chem. 103 (1991) 1389...1391

Erzeugung, UV/VIS-Spektren und Reaktivitäten von Phenylcarbenium-Ionen in Trifluorethanol und Hexafluor-2-propanol, zum UV-Spektrum des Benzyl-Kations

Die Addition von Wasser an die gesamte Acylcarbenfunktion ist eine treffendere Beschreibung für die Reaktion (a) als die Insertion von Carben 1 in die O-H-Bindung von Wasser. Als Zwischenprodukt konnte das Enolautomer 2 von Mandelsäuremethylester 3 nachgewiesen werden. Führt man die Photolyse in ^{18}O -abgereichertem Wasser durch, ist 3 ausschließlich an der α -Hydroxygruppe markiert.

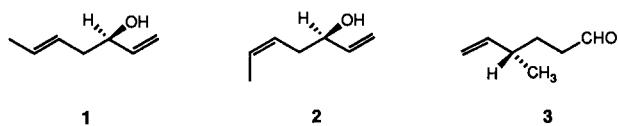


Y. Chiang, A. J. Kresge*, P. Pruszynski,
N. P. Schepp*, J. Wirz

Angew. Chem. 103 (1991) 1391...1392

Mechanismus der Insertion von Acylcarben in O-H-Bindungen – direkte Beobachtung des Enols eines Carbonsäureesters in wäßriger Lösung

Die enantiomerenreinen Alkohole **1** und **2** reagieren in einer anionischen Oxy-Cope-Umlagerung zu Gemischen von (*S*)- und (*R*)-4-Methyl-5-hexenal **3** bzw. **ent-3**. Die Befunde demonstrieren, daß Übergangszustände mit der Oxidogruppe in äquatorialer Position bei acyclischen Systemen nicht so bevorzugt sind, wie man bisher annahm. 36–45 % ist der Anteil an Übergangszuständen mit axialer Oxidogruppe.

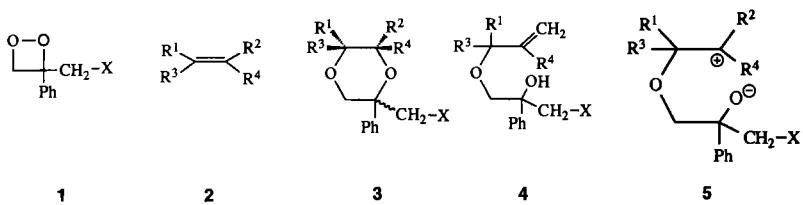


L. A. Paquette*, G. D. Maynard

Angew. Chem. 103 (1991) 1392...1394

Einfluß der Oxido-Orientierung auf die Stereochemie der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung

Der 1,6-Dipol 5 ist als Zwischenstufe der neuartigen Umsetzung von 3,3-disubstituierten 1,2-Dioxetanen **1** ($X=H, Cl, Br$) mit elektronenreichen Olefinen **2** anzunehmen. Dabei entstehen die Cycloaddukte **3** und die En-Produkte **4** ($R^1=R^4=OEt$; $R^1-R^2=OCH_2CH_2O$, $R^3, R^4=H$ etc.).

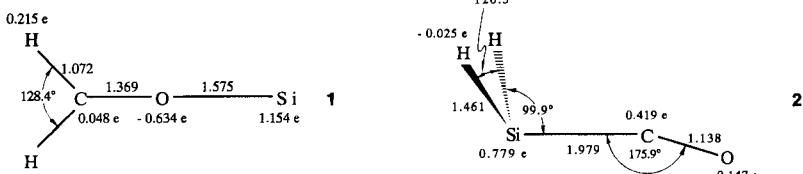


W. Adam*, S. Andler, M. Heil

Angew. Chem. 103 (1991) 1395...1396

Neuartige Reaktionen von disubstituierten 1,2-Dioxetanen mit Olefinen als π -Nucleophile: Cycloadditionen über 1,6-Dipole

Deutlich verschieden sind die relativen Stabilitäten von Keten- und Silaketen-Radikalkationen. Dies ergaben ab-initio-MO-Berechnungen, nach denen 1 dem globalen Minimum im Silicium-Fall entspricht, während im Kohlenstoff-Fall H_2CCO^+ stabiler als H_2COC^+ ist. Für das zu ersterem analogen H_2SiCO^+ resultiert auch ein Energieminimum, jedoch nicht für die C_{2v} -symmetrische Struktur, sondern für die Anordnung 2.

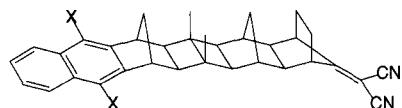


J. Hrušák, R. Srinivas, D. K. Böhme,
H. Schwarz*

Angew. Chem. 103 (1991) 1396...1398

Radikalkationen von Silaketen und einige [C, H₂, Si, O]⁺-Isomere, eine ab-initio- MO-Untersuchung

Eine wechselseitige Abhängigkeit von Struktur und Umgebung des ladungsgrenzen Zutands ist entscheidend für die Geschwindigkeit des photoinduzierten Ladungstransfers bei Donor-Brücke-Acceptor-Verbindungen. Der „Umgebungseffekt“, d. h. die Abhängigkeit vom Lösungsmittel, lässt sich im Falle von **1a** und **1b**, die sich nur in den Substituenten der Donor-Einheit unterscheiden, auch quantifizieren. Damit sollten sich nun Systeme konzipieren lassen, bei denen die Ladungstrennung bei gegebenem Abstand mit optimaler Geschwindigkeit ablaufen kann und diese unabhängig von Solvens und Temperatur ist.



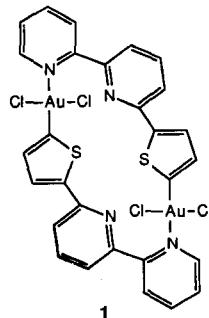
1a $X = \text{OMe}$
1b $X = \text{H}$

J. Kroon, J. W. Verhoeven*,
M. N. Paddon-Row*, A. M. Oliver

Angew. Chem. 103 (1991) 1398...1401

Lösungsmittelabhängigkeit des photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfers: Kriterien für den Entwurf von Systemen mit rascher, lösungsmittelunabhängiger Ladungstrennung

Ein dimerer Gold(III)-Komplex, das 18gliedrige Ringsystem **1**, bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ mit dem Chelatliganden 6-(2-Thienyl)-2,2'-bipyridin (HL). Die Thienyl-Einheit ist hierbei in der 5-Position metalliert, die Koordinationssphäre des Goldes wird durch zwei *trans*-ständige Chlorationen und ein N-Atom des terminalen Pyridinrings des zweiten Chelatliganden vervollständigt. Im Falle von Pd^{II} und Pt^{II} entstehen cyclometallierte Komplexe des Typs [MLCl].



E. C. Constable*, R. P. G. Henney,
P. R. Raithby, L. R. Sousa

Angew. Chem. 103 (1991) 1401...1403

Metall-Ionen-abhängige Regioselektivität bei Cyclometallierungsreaktionen

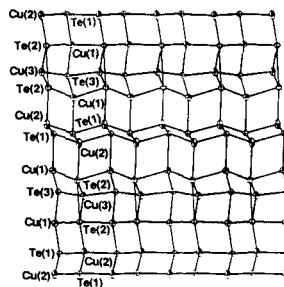
Ein GaP_4 -Tricyclus vom [1.1.1.0]-Typ liegt in $\text{Ga}_2\text{P}_4t\text{Bu}_6$ vor, das sich bereits bei Raumtemperatur aus weißem Phosphor und der Lewis-Säure $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ bildet. Diese Reaktion, bei der eine Kante des P_4 -Tetraeders geöffnet wird, bietet somit einen überraschend einfachen Zugang zu potentiellen Vorstufen für Halbleitermaterialien vom III/V-Typ.

M. B. Power, A. R. Barron*

Angew. Chem. 103 (1991) 1403...1404

Eine ungewöhnliche GaP_4 -Käfigverbindung aus Tri-*tert*-butylgallium und weißem Phosphor

Aus kantenverknüpften rhombischen $[\text{Cu}_2\text{Te}_2]$ -Einheiten sind die gewellten anionischen $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$ -Schichten (Bild rechts) im gemischtvalenten $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ – einem metallischen Leiter vom p-Typ – aufgebaut. $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$ entsteht bei der Umsetzung von Cu mit K_2Te_x ($x \approx 4$) bei 350°C im Vakuum in Form schwarzer Kristalle und ist luft- und hydrolysebeständig.

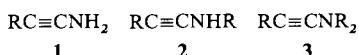


Y. Park, D. C. Degroot, J. Schindler,
C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis*

Angew. Chem. 103 (1991) 1404...1407

$\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$, eine neuartige gemischtvalente Schichtverbindung mit metallischen Eigenschaften

Primäre und sekundäre Inamine 1 bzw. 2 konnten erstmals in Lösung beobachtet und ihre Folgereaktionen mechanistisch untersucht werden. Primäre und sekundäre Inamine isomerisieren säure- und basekatalysiert zu Keteniminen, die zu Nitrilen tautomerisieren oder zu Carbonsäureamiden abreagieren. Tertiäre Inamine **3** werden direkt zu den Amiden hydratisiert.



Y. Chiang, A. S. Grant, A. J. Kresge*,
P. Pruszyński, N. P. Schepp, J. Wirz

Angew. Chem. 103 (1991) 1407...1408

Erzeugung und Untersuchung von Inaminen durch Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung

D. Farin, D. Avnir*

Angew. Chem. 103 (1991) 1409...1410

Die fraktale Struktur der Oberflächen von Dendrimeren

* Korrespondenzautor