

ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/16

Seite 1797–1924

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt Palladium-katalysierte Schlüsselschritte von Totalsynthesen der beiden Verbindungen Taxol und Dynemicin A, die in den letzten Jahren im Zentrum des Interesses von Synthesechemikern standen. So wie für den Erfolg der Taxolsynthesen das Gelingen einer Pd-katalysierten Heck-Reaktion entscheidend war, so war es die Pd-induzierte Kreuzkupplung einer Bis(iodethinyl)-Vorläuferverbindung mit (Z)-Bis(trimethylstannyly)ethen für die Dynemicin-A-Synthese. Auch wenn es bei beiden Verbindungen nicht die erste Totalsynthese ist, Strategie und Taktik der „Danishefsky-Synthesen“ sind auf jeden Fall ein Studium wert (siehe S. 1883 ff) – das Zeitalter der Naturstofftotalsynthesen ist nicht zu Ende!



AUFSÄTZE

Inhalt

Die Renaissance der **NMR-Kopplungskonstanten** in den letzten Jahren hat gute Gründe: Moderne Techniken machen sie – auch in schwierigen Fällen – immer exakter zugänglich, und ihr Nutzen für die Konformationsanalyse mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nahm dank der rasanten Entwicklungen auf dem Gebiet der Isotopenmarkierung von Biopolymeren und auf dem Computersektor enorm zu. Der Schwerpunkt dieser Übersicht ist die Vielzahl neuer Meßverfahren und Rechenmethoden zur Bestimmung und Auswertung von Kopplungskonstanten, die in jüngster Zeit entwickelt wurden.

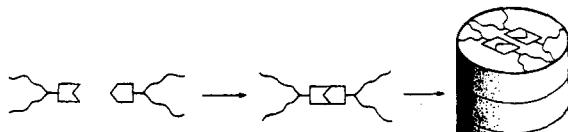
Die **molekulare Erkennung auf makroskopischer Ebene** sichtbar zu machen gelingt bei flüssigkristallinen Phasen aus Amphiphilen mit komplementären funktionellen Gruppen (siehe unten für eine columnare mesomorphe Struktur). Die Paarbildung der DNA-Nucleobasen mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen dient als Modell für diesen Assoziationsotyp. Flüssigkristalle können sich in vielen Verbindungsklassen bilden, z.B. aus Komplexen mit wechselwirkenden Pyridin- und Carbonsäureeinheiten oder aus selbstorganisierenden Polyhydroxyverbindungen. Um das Phasenverhalten gezielt steuern zu können, müssen die Strukturen der Mesogenkomplexe noch detaillierter untersucht werden.

M. Eberstadt, G. Gemmecker,
D. F. Mierke, H. Kessler* 1813–1838

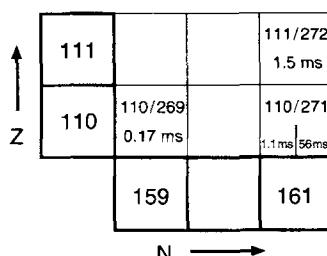
Skalare Kopplungen – ihre Analyse und
ihre Verwendung zur Strukturaufklärung

C. M. Paleos*,
D. Tsiorvas 1839–1855

Bildung thermotroper Flüssigkristalle
durch intermolekulare Wasserstoffbrücken-
bindungen



Superschweres Platin und Gold – die Elemente 110 und 111 – wurden im November/Dezember 1994 durch Kernfusion von Nickel mit Blei bzw. Bismut am Darmstädter Schwerionenbeschleuniger zum ersten Male erzeugt und anhand ihres α -Zerfalls in bekannte Atomkerne eindeutig identifiziert. Das Bild zeigt das so erkundete Ende der Nuclidkarte. Unerwartet hohe Produktionsraten und hinreichend lange Halbwertszeiten lassen noch schwerere Elemente erreichbar erscheinen.



C-C-Bindungen katalytisch und enantioselektiv zu knüpfen, diese für Synthetiker wichtige Möglichkeit erschlossen unter anderem die Gruppen von Carreira und Mikami durch Weiterentwicklungen bei der Umsetzung von Aldehyden mit Alkenen, die ein allylisches H-Atom enthalten [Gl. (a)]. Diese Untersuchungen vereinen zwei faszinierende und aktuelle Forschungsgebiete der organischen Synthese – die Carbonyl-En-Chemie und die Verwendung chiraler Lewis-Säuren.



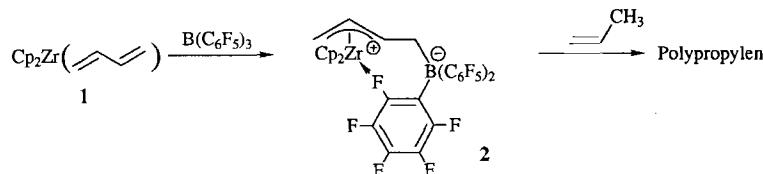
ZUSCHRIFTEN

Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Dampfdruck wurde bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Mit der Beschreibung definierter Strukturmerkmale lassen sich nun Berechnungen durchführen, deren Ergebnisse sehr gut mit den Meßwerten übereinstimmen.

G. Herrmann*, 1857–1861
C. Bolm*, 1862–1864

Katalytische asymmetrische Carbonyl-En-Reaktionen

Ein aktiver Katalysator für die α -Olefin-Polymerisation ohne Zusatz von Aktivatorkomponenten ist das Betain **2**, das in der Titelreaktion entsteht. Die Bildung $B(C_6F_5)_3$ -haltiger Polymere mit der typischen Molekulargewichtsverteilung für Ziegler-Katalysatoren wird durch Laserdesorptions-Massenspektrometrie nachgewiesen.



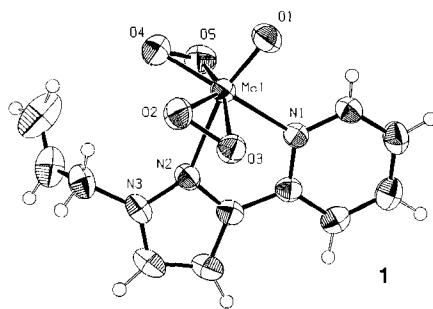
K. Naß, D. Lenoir*, 1865–1866
A. Kettrup

Berechnung thermodynamischer Eigen-
schaften von polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen mit einem Inkrement-
verfahren

B. Temme, G. Erker*, J. Karl,
H. Luftmann, R. Fröhlich,
S. Kotila, 1867–1869

Reaktion von (Butadien)zirconocen mit
Tris(pentafluorophenyl)boran – ein neuer
Weg zur Herstellung Alumoxan-freier
Metallocen-Ziegler-Katalysatoren

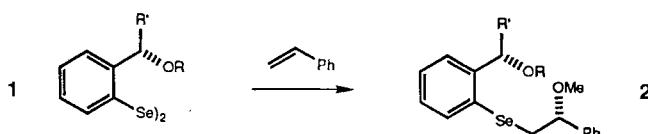
Woher stammt der Sauerstoff des Epoxids bei der Mo-katalysierten Epoxidierung von Olefinen? Die Isolierung von Komplexen wie **1** ermöglicht neue Aussagen: Ihre olefinische Seitenkette (hier: $CH_2=CH-CH_2-$) wird erst bei Zugabe von Hydroperoxiden epoxidiert. Beim Komplex-Typ **1** wird somit entgegen dem früher formulierten Mechanismus der Titelreaktion kein Sauerstoffatom von den η^2 -Peroxo-Ligan-
den auf das Olefin übertragen.



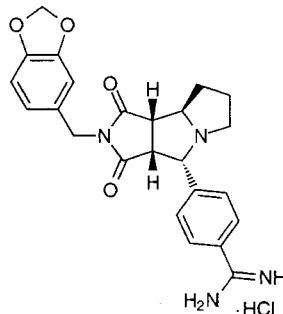
W. R. Thiel*, T. Priermeier, 1870–1871

Die ersten olefinsubstituierten Molybdän-
peroxo-Komplexe: Hinweise auf einen neu-
en Mechanismus der molybdänkatalysier-
ten Epoxidierung von Olefinen

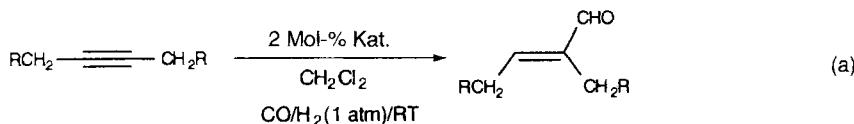
Die stereoselektive Funktionalisierung nicht aktivierter Arylalkene gelingt mit den einfachen chiralen Diseleniden **1**. Dabei werden Diastereoselektivitäten bis zu 88 % *de* erreicht. Attraktive Synthesebausteine **2** sind auf diese Weise leicht zugänglich.



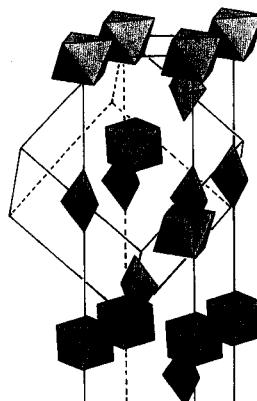
Eine wirksame Hemmung der Serin-Protease Thrombin, die bei der Blutgerinnung eine wichtige Rolle spielt, wurde mit den hier vorgestellten, de novo entwickelten Inhibitoren erreicht. Als aktivste Verbindung erwies sich dabei die rechts gezeigte. Die Röntgenstrukturanalyse eines Thrombin-Inhibitor-Komplexes ergab den Bindungsmodus dieser Verbindungen und zeigte, daß nur das in Modellstudien vorhergesagte Enantiomer des racemischen Inhibitors im aktiven Zentrum vorlag.



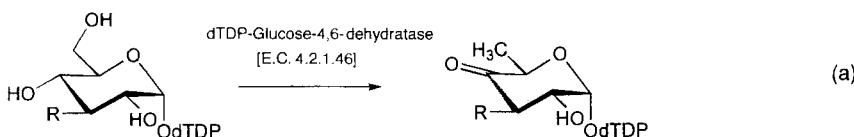
Unter milden Bedingungen – 1 atm Synthesegas und Raumtemperatur – lassen sich symmetrische innere Alkine selektiv und in guten Ausbeuten zu α,β -ungesättigten Aldehyden umsetzen [Gl. (a)]. Diese Rh-katalysierte Hydroformylierung läßt sich auch auf unsymmetrische Alkine übertragen, so daß unterschiedlich trisubstituierte Alkene zugänglich sind.



Trigonale Bipyramiden $[Ga_5]^{7-}$ neben Oktaedern $(M_6N)^{9+}$ liegen in den Kristallstrukturen der isotopen Titelverbindungen vor. Die Ladungsbilanz in diesen Phasen wird durch zwei Elektronen in metallischen Zuständen ausgeglichen: $\{(M_6N)^{9+}[Ga_5]^{7-} \cdot 2e^-\}$. Dieses einfache Modell der chemischen Bindung wird durch Bandstrukturrechnungen gestützt. Rechts ist ein Ausschnitt aus der hexagonalen Kristallstruktur mit pseudokubischer Elementarzelle gezeigt.



Die enzymatische Desoxygenierung von dTDP-Glucose und zwei 3-Desoxyanaloga [Gl. (a)] gelingt im präparativen Maßstab mit dTDP-*d*-Glucose-4,6-dehydratase. Zusammen mit einer selektiven HPLC-Methode zur Trennung strukturell ähnlicher aktivierter Zucker lassen sich daraus Impulse für Struktur-Funktions-Untersuchungen an Desoxyzuckern und die weitere Aufklärung ihrer Biosynthesewege erwarten. R = OH, H, N₃; dTDP = Thymidin-5'-diphosphat.



T. Wirth* 1872–1873

Asymmetrische Umsetzung von Arylalkenen mit Diseleniden

U. Obst, V. Gramlich, F. Diederich*, L. Weber*, D. W. Bannister 1874–1877

Design neuartiger, nichtpeptidisches Thrombin-Inhibitoren und Struktur eines Thrombin-Inhibitor-Komplexes

J. R. Johnson, G. D. Cuny, S. L. Buchwald* 1877–1879

Rhodium-katalysierte Hydroformylierung innerer Alkine zu α,β -ungesättigten Aldehyden

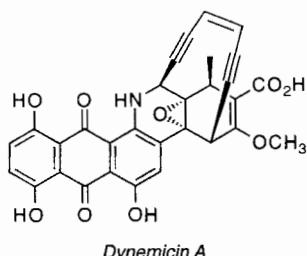
G. Cordier, M. Ludwig, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep* 1879–1881

$(Sr_6N)[Ga_5]$ und $(Ba_6N)[Ga_5]$: Verbindungen mit diskreten (M_6N) -Oktaedern und $[Ga_5]$ -Clustern

A. Stein, M.-R. Kula, L. Elling*, S. Verseck, W. Klaffke* 1881–1883

Synthesen von dTDP-6-Desoxy-4-ketoglucose und deren Analoga mit nativer und rekombinanter dTDP-Glucose-4,6-Dehydratase

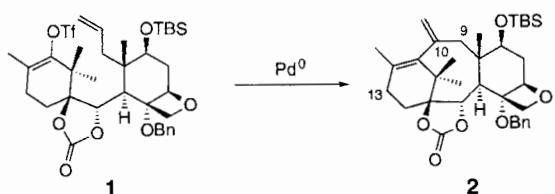
Zentrale Schritte der Totalsynthese des Endiin-Antibioticums Dynemicin A sind: 1) eine Palladium-induzierte Kreuzkupplung zum Aufbau der Endiin-Brücke; 2) Cycloaddition eines Chinonimins mit dem Anion eines geeignet geschützten Homophthaläureanhydrids, gefolgt von einer Oxidation mit Luftsauerstoff, zum Aufbau der Anthrachinon-Einheit



M. D. Shair*, T.-y. Yoon,
S. J. Danishefsky 1883-1885

Totalsynthese von (\pm)-Dynemicin A

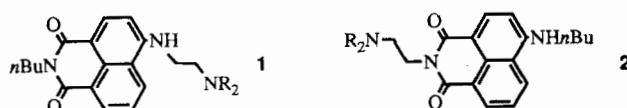
Die **intramolekulare Heck-Reaktion** von **1** nach **2** ist das Herzstück einer neuen Totalsynthese von Taxol. Die Route beginnt mit dem (*S*)-Wieland-Miescher-Keton, und schon früh in der Synthese wird der Oxetanring aufgebaut. Ausarbeitung zu einem CD-Ringfragment, Addition eines A-Ring-Nucleophils und weitere Manipulationen ergeben das Edukt **1** der Heck-Reaktion. Nach dieser wird eine Sequenz aus Spaltung der exo-Doppelbindung an C-10 sowie Oxygenierung an C-9 und C-13 benutzt, um die Synthese von Baccatin III und Taxol abzuschließen.



J. J. Masters*, J. T. Link,
L. B. Snyder, W. B. Young,
S. J. Danishefsky 1886-1888

Eine Totalsynthese von Taxol

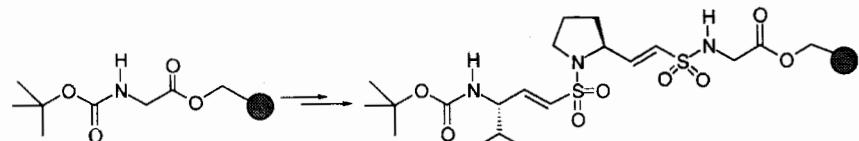
Der Ort der Anbindung der „Spacer-Rezeptor“-Einheit an einen 4-Aminonaphthal-säureimid-Fluorophor, der durch Licht in einen ladungsgtrennten Zustand ange-regt wird, entscheidet über die Eignung der Verbindung als pH-Sonde. Dies ergaben die Untersuchungen zur pH-Abhngigkeit der Fluoreszenz der beiden Regiosomere 1 und 2, die nur bei 1 auffällig ist.



A. P. de Silva*, H. Q. N. Gunaratne,
J.-L. Habib-Jiwan, C. P. McCoy,
T. E. Rice, J.-P. Soumillion 1889-1891

Neue fluoreszierende Modellverbindungen für das Studium des lichtinduzierten Elektronentransfers; der Einfluß eines molekularen elektrischen Feldes im angeregten Zustand

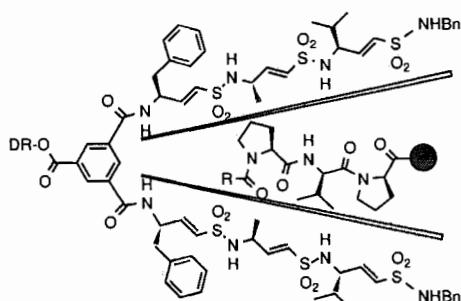
Verfügbar für kombinatorische Substanzbibliotheken sind nun auch vinyloge Sulfonylpeptide, die als potentielle Enzymhibitoren von Interesse sind. Möglich wird dies durch eine neu entwickelte Festphasensynthese dieser Verbindungen, die unten schematisch dargestellt ist. ●: Trägerharz.



C. Gennari*, H. P. Nestler,
B. Salom, W. C. Still 1892-1893

Festphasensynthese von vinylogen Sulfonylpeptiden

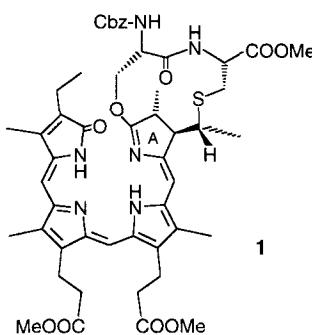
(L-Pro)-(D-Val)-(D-Pro) ist eine der Tripeptidsequenzen, die von einer aus vinylogen Sulfonylripeptiden aufgebauten molekularen Pinzette erkannt werden (schematische Darstellung rechts). Das Screening dieses Pinzettensmoleküls gegen eine kombinatorische Tripeptidbibliothek enthüllt interessante Sequenzspezifitäten für diese neue Klasse von Rezeptoren. DR = Farbstoffrest, ●: Polystyrol-Trägerharz.



C. Gennari, H. P. Nestler*,
B. Salom, W. C. Still 1894-1896

Synthetische Rezeptoren aus vinylogen Sulfonylpeptiden

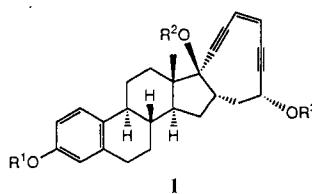
Das neue Phytochrom-Modell 1 ist durch die kovalente Verknüpfung einer Serinseitenkette mit dem Ring-A-Lactam des Phycocyanobilin-Chromophors charakterisiert. Das Modell erklärt zwangsläufig die lichtspektroskopischen Charakteristika, gewährleistet die Photoreversibilität und eröffnet die Möglichkeit zur thermischen Rückreaktion.



R. Micura, K. Grubmayr* 1896–1898

Ein Seryliminoester des Phycocyanobilins als neues Modell für die Chromophor-Pro- tein-Wechselwirkung des Phytochroms

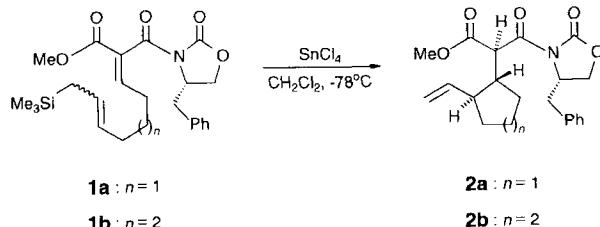
Das geschützte Endiin 1 ist das erste Beispiel für ein Estramycin, eine neue Familie potentieller Cyto-statica/Antibiotica, abgeleitet von Östradiol. Diese Verbindung lässt sich in einer für therapeutische Anwendungen brauchbaren Geschwindigkeit an der Endiin-Einheit über eine Diradikal-Zwischenstufe cyclisieren ($R^1 = R^3 = \text{Ac}$; $R^2 = \text{SiMe}_3$).



J. Wang, P. J. De Clercq * 1898-1901

Estramycine: eine neue Familie von Diradikalvorläufern ausgehend von Östradiol

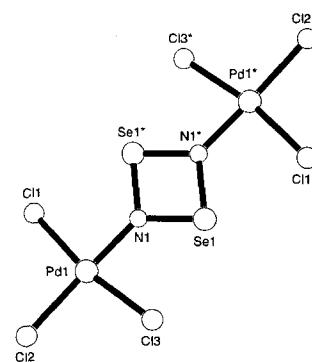
Drei neue stereogene Zentren charakterisieren die 1,2-*trans*-disubstituierten Cyclopentan- und Cyclohexanderivate **2a** bzw. **2b**, die sich hochselektiv enantiomerenrein durch SnCl_4 -induzierte Cyclisierung der chiralen Alkyldienmalonsäurederivate **1a** bzw. **1b** herstellen lassen. Das chirale Auxiliar kann aus **2** mit LiAlH_4 abgespalten werden.



L. F. Tietze*, C. Schünke 1901–1903

Intramolekulare Allylsilan-Addition an chirale Alkyliden-1,3-dicarbonylverbindungen zur Synthese enantiomerenreiner *trans*-1,2-disubstituierter Cyclopentane und Cyclohexane

Ein Se_2N_2 -Ring, der zwei PdCl_3 -Einheiten verbrückt (Strukturbild rechts), liegt in den Titelverbindungen vor, die mit Ammonium- oder Phosphonium-Gegenionen durch Umsetzung der entsprechenden $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Salze mit Se_4N_4 kristallin erhalten werden können. Diese Se_2N_2 -Addukte sind im Gegensatz zu Se_4N_4 nicht explosiv.



P. F. Kelly*,
A. M. Z. Slawin 1903-1905

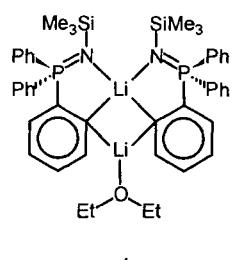
Salze von $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Se}_2\text{N}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, die ersten Addukte von Diselendinitrid

Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure, bei der d⁸-Hydridorhodium-Komplexe mit dreifach koordiniertem Zentralmetall als Katalysatoren eingesetzt werden, wurde mit ab-initio-Methoden an $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$ als Modellverbindung untersucht. Als Alternative zu den klassischen Mechanismen mit einem Wechsel der Rh-Oxidationsstufe zwischen I und III wird ein Katalysezyklus vorgeschlagen, in dem eine $2\sigma + 2\sigma$ -Metathese zwischen H_2 und $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\text{O}_2\text{CH})]$ als Schlüsselschritt auftritt, so daß das Rhodiumzentrum die Oxidationsstufe I behält.

F. Hutschka, A. Dedieu*,
W. Leitner 1905–1908

σ-Metathese als entscheidender Schritt für die Übergangsmetall-katalysierte Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxid und Wasserstoff? – Eine ab-initio-Untersuchung

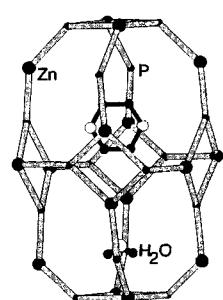
Ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen die isoelektronischen Iminophosphorane $\text{Py}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ gegenüber Methylolithium ($\text{Py} = 2\text{-Pyridyl}$). Während ersteres spontan bei -78°C unter Reduktion von Phosphor(V) zu Phosphor(III) in ein monomeres Amid übergeht, wird das Triphenyliminophosphoran erst nach mehreren Tagen bei 25°C unter Bildung des Dimers **1** in der *ortho*-Position eines Phenylrings deprotoniert.



A. Steiner, D. Stalke* 1908–1910

Substituentengesteuerte Reaktionen von Iminophosphoranen mit Methylolithium

Strukturdirigierende Wasserstoffbrückenbindungen, die Symmetrie des Gastmoleküls und der Ladungsausgleich zwischen Wirt und Gast wurden genutzt, um Viererringeinheiten räumlich zu Sodalith-artigen Käfiganordnungen zu organisieren. Die Variation der Ladung der Gastmoleküle, PPZ^+ oder PPZ^{2+} (mono- bzw. diprotoniertes Piperazin), ergibt unterbrochene bzw. aufgeweitete Sodalith-artige Zinkophosphat-Strukturen (Bild rechts).



P. Feng, X. Bu,
G. D. Stucky* 1911–1913

Design und Synthese von Materialien mit offenen Gerüsten: ein unterbrochener und ein aufgeweiteter Sodalith

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Ferrocenes · A. Togni, T. Hayashi	H. Plenio	1915
Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists · J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi	G. Müller	1916
Radical Chemistry · M. J. Perkins	U. Lüning	1917
Diazo Chemistry I · H. Zollinger	F. Effenberger	1917
Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis · L. D. Quin, J. G. Verkade	R. Streubel	1918

Autorenregister und Konkordanz 1921

Vorschau 1922

Stichwortregister 1920

Neue Produkte 1809

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im zweiten Augustheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Septemberheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.