

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1996  
108/1

Seite 1–124

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Kalottenmodell des anionischen Caesocen-Tripeldeckerkomplexes  $[Cp_3Cs_2]^-$ . Die Cs-Zentren in diesem gewinkelten Molekül sind ausgeprägt ionisch. Anionische Metallocene von Hauptgruppenelementen sind wegen ihrer Strukturbesonderheiten und Bindungsverhältnisse derzeit von großem Interesse. Mischt man Cp-Alkalimetall-Verbindungen mit  $Cp^-$ -Ionen, so brechen die  $CpMCpM$ -Polymerketten im Edukt auf, und kleinere Einheiten wie  $[Cp_2M]^-$  und  $[Cp_3M_2]^-$  entstehen. Der Bildungsmechanismus und Vergleiche mit anderen Metallocenen könnten wichtige Informationen zu den noch nicht völlig verstandenen Bindungscharakteristika liefern. Weitere Einzelheiten zur Struktur von  $[Cp_3Cs_2]^-$  werden von S. Harder und M. H. Prosenc auf den Seiten 101 ff. beschrieben. Das Bild wurde mit einer Mischtechnik aus Pastell- und Aquarellfarben sowie schwarzer Tusche von Peter Brinkmann, Universität Konstanz, gemalt. Die Chemetall GmbH, Frankfurt/Main, übernahm die Kosten für den Farbdruck.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Um die Vorteile der Festphasensynthese in der organischen Synthese breit nutzen zu können, wurden in den letzten Jahren viele bekannte Reaktionen in Lösung zu solchen an festen Phasen weiterentwickelt. Beispielsweise kann ein polymerer Träger als Schutzgruppe für eine funktionelle Gruppe einer difunktionellen Verbindung fungieren, während die zweite derivatisiert wird. Durch kombinatorische Synthesen an festen Phasen sind darüber hinaus aus Baustein-Kollektionen Nichtpeptid-Bibliotheken zugänglich, die z.B. für die heutigen schnellen, automatisierten Screening-Verfahren zur Suche und Optimierung von Wirkstoff-Leitstrukturen benötigt werden.

Durch wechselseitige Befruchtung von Biochemie, medizinischer Praxis und Anorganischer Chemie sind inzwischen viele Funktionen des Kupfers als bedeutendem Element in der belebten Natur im Detail offenkundig geworden. Wahrscheinlich wurde Kupfer erst relativ spät in der Evolution ausreichend bioverfügbar. Dies und die einzigartigen redox- und koordinationschemischen Eigenschaften verknüpfen das Redoxpaar  $Cu^{II}/Cu^I$  eng mit dem Metabolismus von  $O_2$  und mit radikalischen Liganden.

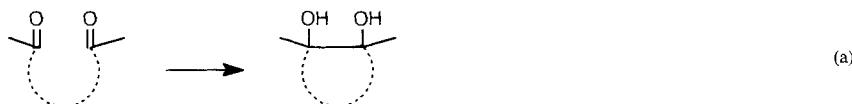
J. S. Früchtel, G. Jung\* ..... 19–46

Organische Chemie an fester Phase

W. Kaim\*, J. Rall ..... 47–64

Kupfer – ein „modernes“ Bioelement

Mehr als 130 Jahre alt ist die Pinakol-Kupplung [Gl. (a)], und dennoch sind immer noch neue Varianten möglich: Mit neuen Reagentien können nicht nur elegant 1,2-Diole, sondern auch Aminoalkohole hergestellt werden. Somit ist diese leistungsfähige Reaktion in aktuellen Naturstoffsynthesen immer wieder präsent.



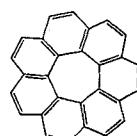
**Die Anordnung der Porenöffnungen als Schablone für die Positionen der Verzweigungen bei der Isomerisierung von *n*-Alkanen – dies ist der Versuch von Martens et al. (*Angew. Chem.* 1995, 107, 2726), ihre Befunde bei der Isomerisierung von *n*-Heptadecan am Zeolith ZSM-22 zu erklären. Damit wäre diese Reaktion das erste Beispiel für formselektive Katalyse durch die äußere Zeolithoberfläche.**

T. Wirth\* ..... 65–67

„Neue“ Reagentien für die „alte“ Pinakol-Kupplung

## ZUSCHRIFTEN

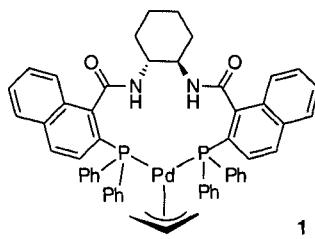
Leichter oxidierbar und reduzierbar als Coronen ist [7]Circulen **1**, für das hier eine einfache und effiziente Synthese beschrieben wird. Die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen zu Coronen, [7]Circulen **1** und dessen Radikalionen sind in Einklang mit den experimentellen Befunden.



K. Yamamoto\*, H. Sonobe,  
H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto,  
K. Kitaura\* ..... 69–70

Eine einfache Synthese von [7]Circulen

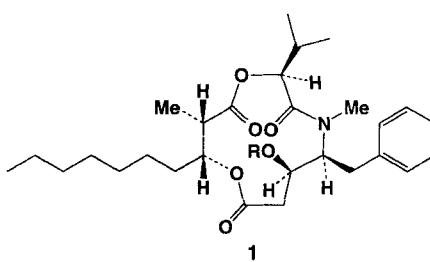
Quantitativ und mit einem Enantiomerenverhältnis von 99:1 kann der wichtige Synthesebaustein Vinylglycinol hergestellt werden. Dies gelingt durch Modellieren der „chiralen Tasche“ im Katalysator **1**, indem die freie Drehbarkeit geeigneter Bindungen im chiralitätsübertragenden Liganden in **1** eingeschränkt wird.



B. M. Trost\*, R. C. Bunt ..... 70–73

Design von Liganden für katalytische Outer-sphere-Reaktionen: eine einfache asymmetrische Synthese von Vinylglycinol

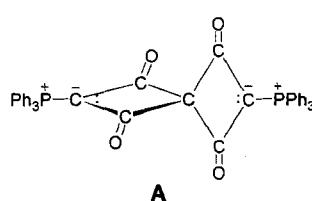
Tumorzellen können während einer Chemotherapie gegen die verabreichten Wirkstoffe resistent werden, was sich vielleicht durch Hapalosin **1** ( $R = H$ ), ein Cyclodepsipeptid, verhindern lässt. Die Totalsynthese dieses Naturstoffes bestätigte seine Konstitution und Konfiguration. Detaillierten Struktur-Wirkungs-Studien sollte jetzt nichts mehr im Wege stehen.



A. K. Ghosh\*, W. Liu, Y. Xu,  
Z. Chen ..... 73–75

Eine konvergente, enantioselektive Totalsynthese von Hapalosin: ein Wirkstoff zur Vermeidung resisterter Tumorzellen in der Chemotherapie

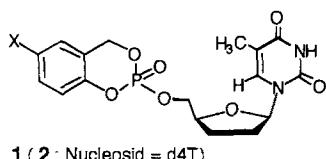
Quantitativ und in einem Schritt bildet sich das Spirobis(cyclobutandion) **A** aus den Heterocumulenen  $O=C=C=C=O$  und  $Ph_3P=C=C=O$  in einer zweifachen [2+2]-Cycloaddition. Seine bisyliidische Struktur konnte sowohl spektroskopisch als auch röntgenographisch nachgewiesen werden.



L. Pandolfo\*, G. Facchin\*,  
R. Bertani, P. Ganis\*, G. Valle .... 75–77

Heterocumulene – Reaktion von  $C_3O_2$  mit Ketenyldiphenylphosphoran sowie Synthese und Struktur eines Spirobis(cyclobutandions)

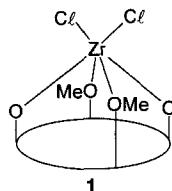
Eine nichtenzymatische, hydrolytische Tandemreaktion setzt selektiv aus den Nucleosidphosphotriestern **1** und **2** die 5'-phosphorylierten Derivate der antiviral aktiven Nucleosid-Analoga ddT und d4T frei. Die Hydrolyse von **1** und **2** ließ sich durch die Substituenten X steuern. Somit sollten sich Verbindungen des Typs **1** und **2** prinzipiell als Prodrug-Formen phosphorylierter Nucleoside eignen.



C. Meier\* ..... 77–79

2-Nucleos-5'-O-yl-4H-1,3,2-benzodioxa-phosphinin-2-oxide – ein neues Konzept für lipophile, potentielle Prodrugs biologisch aktiver Nucleosidmonophosphate

**Elliptisch verzerrt** durch die vierfache Koordination der Zr-Zentren sind die Calix[4]aren-Einheiten in neuartigen Komplexen vom Typ **1**. Im aus BuLi,  $ZrCl_4$  und Calixaren hergestellten **1** kann die  $ZrCl_2$ -Einheit gegen  $Zr(alkyl)_2$ ,  $Zr(alkyl)$ ,  $Zr(butadien)$ - und auch  $Zr(keton)$ -Gruppen ausgetauscht werden. Diese Reaktionen sind ein neuer Ansatz für die Organometallchemie auf Metall-Oxid-Basis.



L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani\*, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli ..... 79–82

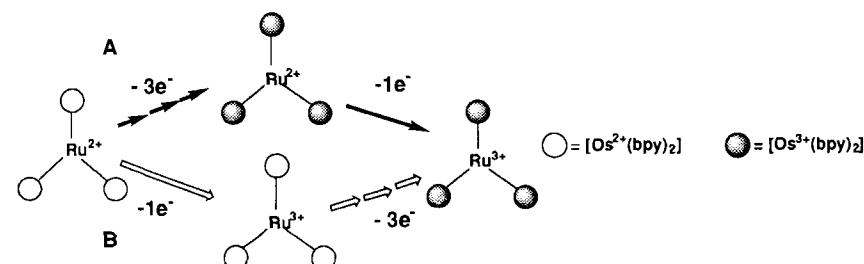
Die Organometallchemie von Zirconium an der Oxo-Oberfläche eines *p*-*tert*-Butylcalix[4]arengerüsts

Unter mildesten Bedingungen und vollkommen selektiv kann mit Hilfe von Cholinesterase die löslichkeitsvermittelnde Cholinester-Schutzgruppe abgespalten werden, so daß Peptide und Lipopeptide in hohen Ausbeuten hergestellt werden können. Mit dieser enzymablen Schutzgruppe gelang die Synthese des S-palmitoylierten und S-farnesylierten C-terminalen Lipohexapeptids des menschlichen N-Ras-Proteins.

M. Schelhaas, S. Glomsda, M. Hänsler, H.-D. Jakubke\*, H. Waldmann\* ..... 82–85

Enzymatische Synthese von Peptiden und Ras-Lipopeptiden unter Verwendung des Cholinesters als löslichkeitsvermittelnder Schutz- und Aktivierungsgruppe

Durch Protonierung und Deprotonierung Brønsted-basischer Zentren lässt sich beim unten schematisch dargestellten  $RuOs_3$ -Vierkernkomplex zwischen den Oxidationsmustern A und B schalten. Im Fall des deprotonierten  $Ru^{III}Os_3^{II}$ -Komplexes erfolgt nach Einelektronenoxidation der protoneninduzierte Elektronentransfer von den peripheren  $Os^{II}$ -Zentren zum zentralen  $Ru^{III}$ -Atom. bpy = 2,2'-Bipyridin, -2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridin.



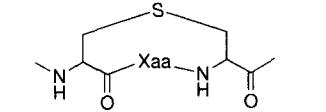
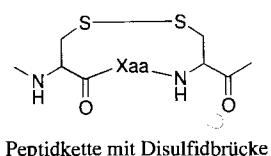
M. Haga\*, M. M. Ali, R. Arakawa ..... 85–87

Protoneninduziertes Umschalten von Elektronentransfer-Wegen in dendritischen, vierkernigen  $RuOs_3$ -Komplexen

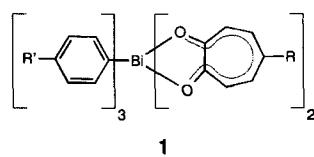
Zur Substitution der labilen Disulfidbrücken zwischen Cysteinresten in natürlichen Peptiden eignet sich Lanthionin (siehe unten), wie die Synthese konformativ rigider Dipeptidmimetica auf der Grundlage von  $\beta,\beta$ -Dimethylcyclolanthioninen belegt. Ihre strukturellen Eigenschaften zeigen, daß sie eine neue Familie von Peptidmimetica repräsentieren.

H. Shao, C.-W. Lee, Q. Zhu, P. Gantzel, M. Goodman\* ..... 88–90

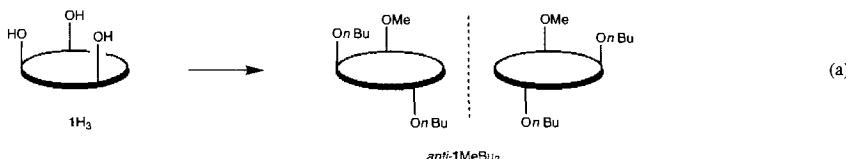
$\beta,\beta$ -Dimethylcyclolanthionine, neue Dipeptidmimetica mit geringer konformativer Freiheit: Synthese, Röntgenstruktur- und Konformationsanalyse



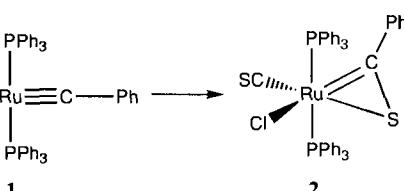
**Luft- und feuchtigkeitsbeständige Bi<sup>V</sup>-Komplexe 1** mit Koordinationszahl sieben entstehen leicht aus Di(acetato)tri(aryl)bismut(v) und Tropolonderivaten. Das Bi-Atom in 1 ist jeweils verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben. Somit sind nun stabile Bi<sup>V</sup>-Komplexe für biologische und medizinische Wirksamkeitsstudien zugänglich.



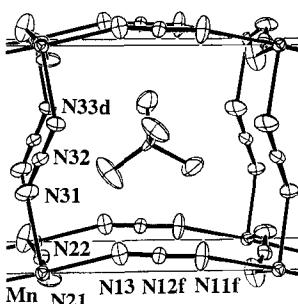
**Bis zu 6.7 mal fester** bindet die chirale Wirtverbindung (*–*)-*anti*-1MeBu<sub>2</sub> [schematische Darstellung Gl. (a)] im Vergleich mit ihrem optischen Antipoden chirale Ammonium-Ionen R<sup>\*</sup>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> wie protonierten L-Phenylalaninethylester. Hergestellt wurde *anti*-1MeBu<sub>2</sub> in zwei Stufen aus dem Homooxacalix[3]aren 1H<sub>3</sub>.



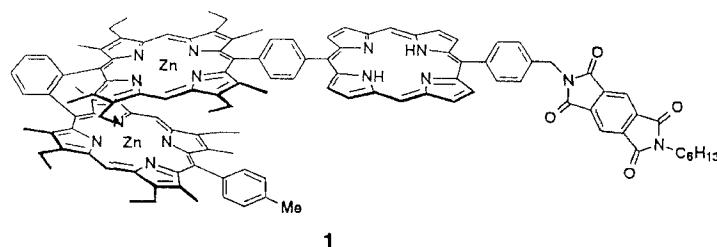
**Die Cycloaddition zwischen dem Rutheniumalkyldinkomplex 1 und CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> oder MeNCS** erfolgt über einen elektrophilen Angriff des C-Atoms des Heterocumulens am Rutheniumzentrum. Eines der Produkte, der Thiobenzoylkomplex 2, konnte mit Röntgenmethoden strukturell charakterisiert werden.



**Aus Mangan(II)-nitrat und Tetramethylammoniumazid** ist die Titelverbindung zugänglich, bei der Azidogruppen als in alle Raumrichtungen verbrückende Liganden fungieren und die eine verzerrte Perowskit-Struktur (Ausschnitt siehe Strukturbild rechts) hat. Bei Temperaturerhöhung findet ein reversibler Phasenübergang in eine pseudokubische Phase statt.

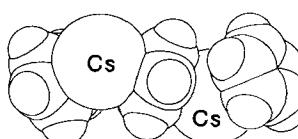


**Eindeutig schrittweise** verläuft der photochemisch ausgelöste Elektronentransfer in 1, einer Modellverbindung für das photosynthetische Reaktionszentrum. Durch ultraschnelle Laserspektroskopie konnten die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte der Ladungstrennung ermittelt werden.



1

**Eine stark gewinkelte Tripeldecker-Struktur** weist das Anion in [Cp<sub>3</sub>Cs<sub>2</sub>]<sup>–</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> auf. Dieses wird bei der Umsetzung von CpCs mit PPh<sub>4</sub>Cl als rote, kristalline Verbindung erhalten. Die riesige Koordinationssphäre der Cs-Kationen wird durch zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen mit den benachbarten [Cp<sub>3</sub>Cs<sub>2</sub>]<sup>–</sup>-Ionen (Bild rechts) und [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Ionen vervollständigt.



U. Dittes, B. K. Keppler\*,  
B. Nuber ..... 90–92

Synthese und Struktur siebenfach koordinierter Bismut(v)-Komplexe mit benzoiden und nichtbenzoiden Arenliganden: Tri(aryl)tropolonatobismut(v)-Komplexe

K. Araki, K. Inada,  
S. Shinkai\* ..... 92–94

Asymmetrische Erkennung von  $\alpha$ -Aminosäurederivaten durch ein Homooxacalix[3]aren: Konstruktion einer pseudo-C<sub>2</sub>-symmetrischen Verbindung aus einem C<sub>3</sub>-symmetrischen Makrocyclus

R. B. Bedford, A. F. Hill\*, A. J. P. White,  
D. J. Williams ..... 94–96

Cycloadditionen von Rutheniumalkyldinkomplexen mit Carbonyl- oder Thiocarbonylverbindungen

F. A. Mautner, R. Cortés, L. Lezama,  
T. Rojo\* ..... 96–98

[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]: mit Azidoliganden zu einer verzerrten Perowskit-Struktur

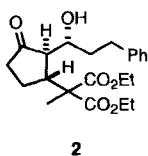
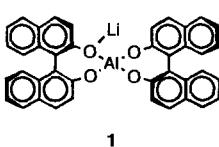
A. Osuka\*, S. Nakajima, T. Okada\*,  
S. Taniguchi, K. Nozaki, T. Ohno,  
I. Yamazaki, Y. Nishimura,  
N. Mataga\* ..... 98–101

Ein sequentieller Elektronentransfer analog dem im photosynthetischen Reaktionszentrum in Diporphyrin-Porphyrin-Pyromellitimide-Triaden

S. Harder\*, M. H. Prosenc ..... 101–103

Das schwerste Alkalimetallocen: Struktur eines anionischen Caesocen-Tripeldeckers

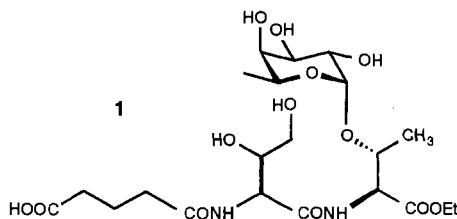
**Wo eine Metallsorte nicht reicht,** muß eine zweite hinzukommen. Der erste effiziente Katalysator für asymmetrische Tandem-Michael-Aldol-Reaktionen ist der Hetero-Dimetall-Komplex **1**, der leicht aus LiAlH<sub>4</sub> und (*R*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl hergestellt werden kann. Bei der durch **1** katalysierten Kaskadenreaktion von Methylmalonsäurediethylester, Cyclopentenon und 3-Phenylpropanol entsteht das Dreikomponenten-Addukt **2** in 64% Ausbeute und mit 91% ee.



T. Arai, H. Sasai, K.-i. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki\* ..... 103–105

Ein neuartiger multifunktioneller asymmetrischer Hetero-Dimetall-Katalysator für Michael-Additionen und Tandem-Michael-Aldol-Reaktionen

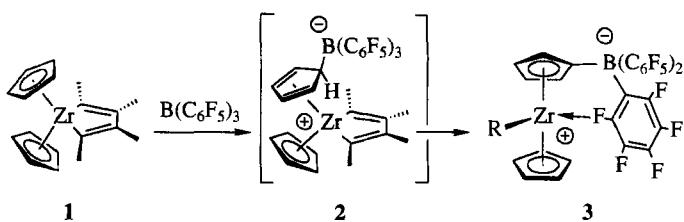
**Die gleiche biologische Aktivität** wie die Antigendeterminante Sialyl-Lewis<sup>x</sup> weist das Fucopeptid **1** im Bindungstest mit E-Selectin auf. Beim Entwurf dieses Mimeticums wurden Art und Anordnung der für die Wechselwirkung zwischen Sialyl-Lewis<sup>x</sup> und E-Selectin wesentlichen funktionellen Gruppen berücksichtigt. Das möglicherweise entzündungshemmend wirkende Fucopeptid **1** ist aus Fucose, L-Threonin, (2*S*,3*R*)-2-Amino-3,4-dihydroxybuttersäure und Glutarsäure leicht zugänglich.



S.-H. Wu, M. Shimazaki, C.-C. Lin, L. Qiao, W. J. Moree, G. Weitz-Schmidt, C.-H. Wong\* ..... 106–108

Synthese von Fucopeptiden als Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Mimetica

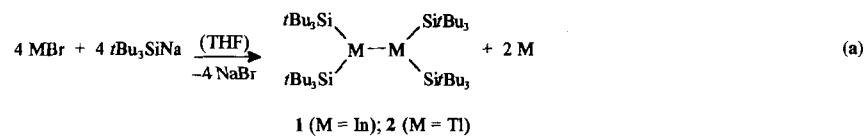
**Interessant für Katalysatorentwicklungen** könnten Zirconocen-Betain-Systeme wie **3** sein. Diese Verbindung wurde aus dem Zirconocenderivat **1** durch Funktionalisierung eines Cp-Liganden (via **2**) erhalten. Entsprechende Reaktionen an Metallocenen von Titan, Zirconium und Hafnium sind bisher kaum bekannt (R = CMe=CMe—CMe=CHMe).



J. Ruwwe, G. Erker\*, R. Fröhlich ..... 108–110

Bildung eines Zirconocen-Betain-Systems durch elektrophile Substitutionsreaktion mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> am Cyclopentadienylliganden

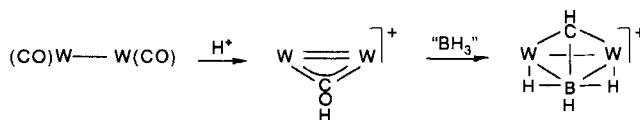
**Tiefviolette (tBu<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>In<sub>2</sub> **1** und schwarzgrünes (tBu<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Tl<sub>2</sub> **2**** entstehen aus MBr und tBu<sub>3</sub>SiNa in THF bei -78 °C [Gl. (a)]. Die M-Atome von **1** (Zersetzung bei 125 °C) und **2** (Zersetzung bei 52 °C) sind jeweils trigonal-planar von zwei Si- und einem M-Atom umgeben, wobei die beiden Si<sub>2</sub>MM-Ebenen zueinander orthogonal stehen.



N. Wiberg\*, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk ..... 110–112

Tetrasupersilyliindium(*In-In*) und -dithalium(*Tl-Tl*): (tBu<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>M—M(Si<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = In, Tl)

**Die Reduktion eines Carbonyl- zu einem Methyldinliganden** verläuft, wie unten schematisch gezeigt, über einen ungesättigten Hydroxycarbinkomplex, konkret [W<sub>2</sub>(μ-COH)(CO)<sub>2</sub>(μ-dppm)Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, der das Produkt der unerwarteten Protonierung eines neutralen Carbonylkomplexes ist.



M. A. Alvarez, C. Bois, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz\* ..... 112–114

O-Protonierung eines neutralen Carbonylkomplexes mit Diwolframzentrum unter Bildung eines stabilen Hydroxycarbinkomplexes

\* Korrespondenzautor

<b>Basistexte Chemie: Aromatische Heterocyclen</b> · D. T. Davies;	<i>B. König</i> .....	115
<b>Aromatenchemie</b> · M. Sainsbury; <b>Polare Umlagerungen</b> · L. M. Harwood;		
<b>Reaktive Zwischenstufen</b> · C. J. Moody, G. H. Whitham		
<b>Principles of Organic Synthesis</b> · R. O. C. Norman, J. M. Coxon	<i>M. Braun</i> .....	116
<b>Bioanorganische Chemie</b> · S. J. Lipard, J. M. Berg	<i>H. Strasdeit</i> .....	116
<b>Chemie und Biochemie in Deutschland. Institute, Personen, Arbeitsgebiete, Publikationen, Technologietransfer</b> · GDCh, ADUC	<i>B. Schröder</i> .....	117
<b>Fehlersuche in der Gaschromatographie</b> · B. Baars, H. Schaller	<i>E. Schulte</i> .....	118
<b>Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology</b> · A. J. Bard	<i>R. Holze</i> .....	118
<b>GC für Anwender</b> · W. Gottwald	<i>W. A. König</i> .....	119

**Veranstaltungen 10****Hinweise für Autoren 11****Neue Produkte 16****Stellenanzeigen 17****Stichwortregister 120****Autorenregister und Konkordanz 121****Vorschau 122**

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

**In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:**

Metallophosphaalkene – von Außenseitern zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie  
Lothar Weber

Die Schenck-En-Reaktion: diastereoselektive Oxyfunktionalisierung mit Singulett-Sauerstoff in der Synthese  
Michael Prein, Waldemar Adam

Elektronenbereiche und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie  
Ronald J. Gillespie, Edward A. Robinson

Stereokontrolle in der organischen Synthese durch Verwendung der Diphenylphosphinoylgruppe  
Jonathan P. Clayden, Stuart Warren

Nichtstabilisierte Alkylkomplexe und Alkyl-cyano-at-Komplexe von Eisen(II) und Cobalt(II) als neue Reagentien  
in der organischen Synthese  
Thomas Kauffmann

Die Totalsynthese von Brevetoxin B – eine zwölf Jahre währende Odyssee in der Synthesekemie  
Kyriacos C. Nicolaou

Lichtgesteuerte Kontrolle der Struktur und Funktion von Biomakromolekülen  
Itamar Willner, Shai Rubin