

# ANGEWANDTE CHEMIE

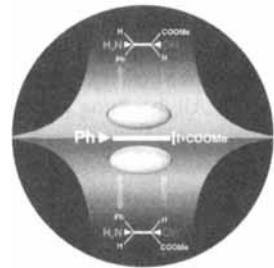
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

1996  
108/4

Seite 381–504

## TITELBILD

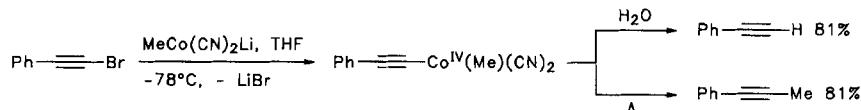
Das Titelbild zeigt die katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) von Alkenen in Aktion: Zimtsäuremethylester lässt sich direkt in ein Derivat der Taxolseitenkette umwandeln, wenn als Katalysator die Kombination von  $K_2OsO_2(OH)_4$  und einem Phthalazinliganden eingesetzt wird; Chloramin T ist die Nitrenoidquelle. Über den Liganden kann gesteuert werden, welches der Enantiomere entsteht: Nach der asymmetrischen Epoxidierung (AE) und der asymmetrischen Dihydroxylierung (AD) gibt es jetzt also auch die asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) – drei Reaktionen, deren Bedeutung für die organische Synthese nicht überschätzt werden kann. Mehr über die neue katalytische AA berichten Li, Chang und Sharpless auf S. 449ff. (Das Titelbild wurde von Michael E. Pique, The Scripps Research Institute, La Jolla, Kalifornien, USA, gestaltet.)



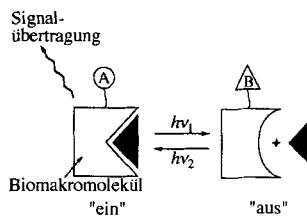
## AUFSÄTZE

Inhalt

Hohe Akzeptanz für die oxidative Addition von Elektrophilen, hohe Selektivität und einige unerwartete Reaktionen machen die lange unbeachtet oder unbekannt gebliebenen Titelverbindungen zu vielseitig anwendbaren, milden Alkylierungsreagentien.  $\beta$ -Fluorostyrol, das gegen  $Me_2CuLi$  inert ist, lässt sich z.B. mit  $Me_4CoLi_2$  in 92% Ausbeute zu  $\beta$ -Methylstyrol umsetzen. Die Reaktion von Bromphenylacetylen mit  $MeCo(CN)_2Li$  (siehe unten) zeigt andere Möglichkeiten.



Zwei Wege zu photoschaltbaren Biomakromolekülen werden hier vorgestellt: das kovalente Anknüpfen photoisomerisierbarer Einheiten (A  $\rightleftharpoons$  B) und das Einbinden in photoisomerisierbare Mikroumgebungen. Die Folge einer solchen Photoschaltbarkeit ist rechts mit der Bildung und Dissoziation eines Biomakromolekül-Substrat-Komplexes gezeigt. Beispiele dafür sind Enzym-Substrat-Systeme und Antikörper-Antigen-Assoziate. Derartig modifizierte Verbindungen bilden die Grundlage für optoelektronische und bioelektronische Bauteile.



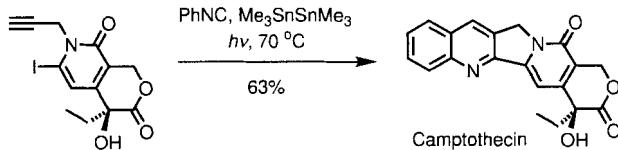
T. Kaufmann ..... 401–418

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

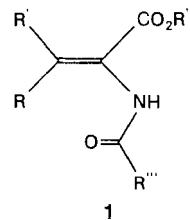
I. Willner\*, S. Rubin ..... 419–439

Steuerung der Struktur und Funktion von Biomakromolekülen durch Licht

**Ein Musterbeispiel angewandter Radikalchemie** ist der Schlußschritt in Currans Totalsynthese des Antitumor-wirksamen Camptothecins (siehe unten). Diese und weitere Schlüsselsequenzen belegen den hohen Stellenwert und die große Aktualität von Radikalreaktionen in der Naturstoffsynthese.



**Ganz unterschiedliche Liganden** wurden in letzter Zeit zur enantioselektiven Hydrierung verwendet. Mit Phospholanrhodium-Komplexen lassen sich nicht nur gängige, sondern auch hochsubstituierte Enamide wie **1** sowie Acylhydrazone hydrieren. Mit Rutheniumkomplexen, die chirale Aminoalkohole enthalten, können aus Ketonen die entsprechenden Alkohole mit hohen Enantioselektivitäten erhalten werden.

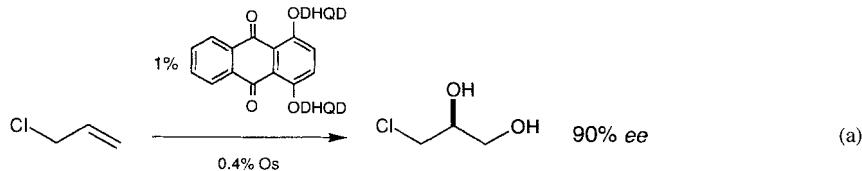


U. Koert\* ..... 441–443

Radikalreaktionen als Schlüsselschritte in der Naturstoffsynthese

## ZUSCHRIFTEN

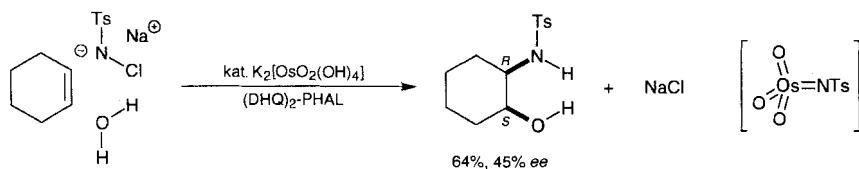
**Bemerkenswert hohe ee-Werte** können bei der asymmetrischen Dihydroxylierung (AD) mit dem pseudo-enantiomeren Ligandenpaar (DHQD)<sub>2</sub>AQN und (DHQ)<sub>2</sub>AQN erreicht werden. Diese neuen Liganden sind für die AD der meisten aliphatisch substituierten Olefine die besten Liganden und geben außergewöhnlich hohe Enantioselektivitäten für terminale Olefine mit Heteroatomen als Substituenten in Allylstellung [Gl. (a)]. DHQD = Dihydrochinidinyl.



H. Becker, K. B. Sharpless\* ..... 447–449

Eine neue Ligandenklasse für die asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen

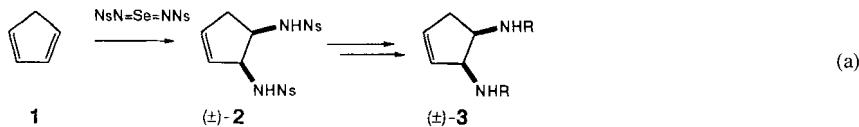
**Die stereospezifische cis-Addition von „TsN“ und H<sub>2</sub>O** führt zu  $\alpha$ -Hydroxy-N-tosylaminen. Dieser osmiumkatalysierte Prozeß (siehe unten), bei dem Chloramin T die Nitrenoidquelle ist, kann in Gegenwart von Cinchonaalkaloidliganden asymmetrisch durchgeführt werden. Die ee-Werte für sechs untersuchte Olefine liegen zwischen 33 % (*cis*-Stilben) und 81 % (*trans*-Zimtsäuremethylester). Das aktive Agens ist vermutlich das in eckigen Klammern gezeigte Os(O)<sub>3</sub>NTs. (DHQ)<sub>2</sub>-PHAL = Bis(dihydrochininyl)phthalazin.



G. Li, H.-T. Chang,  
K. B. Sharpless\* ..... 449–452

Katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) von Olefinen

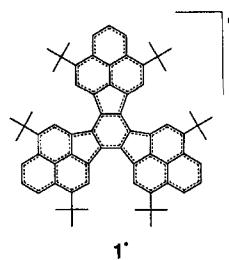
**Nosyl (Ns) statt Tosyl** – das ist das ganze Geheimnis einer verbesserten Methode sowohl für die allylische Aminierung von Olefinen als auch für die 1,2-Diaminierung von 1,3-Dienen. Die von Fukuyama et al. kürzlich eingeführte *o*-Nitrobenzolsulfonyl-(Nosyl)-Schutzgruppe lässt sich auch mit Diimidoselen-Reagentien übertragen; die resultierenden Nosylamide können mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu primären und/oder sekundären Aminen umgesetzt werden. Gleichung (a) zeigt den Reaktionsverlauf exemplarisch (R = Me, CH<sub>2</sub>CHCH, CH<sub>2</sub>Ph).



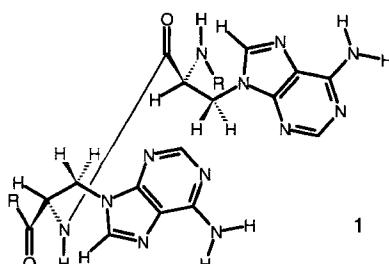
M. Bruncko, T.-A. V. Khuong,  
K. B. Sharpless\* ..... 453–455

Allylische Aminierung und 1,2-Diaminierung mit einem modifizierten Diimidoselen-Reagens

**Cyclovoltammetrisch gut unterscheidbar** sind alle sieben Redoxzustände des Decacycylens **1'** zwischen der trikationischen und der trianionischen Stufe. Die elektronischen Verhältnisse im jeweils stark delokalisierten aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem des neutralen Radikals **1'** sowie der geladenen Spezies **1'•+** und **1'•-** wurden ESR- bzw. NMR-spektroskopisch charakterisiert.



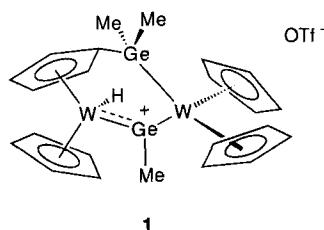
**Lineare Paarungskomplexe** werden sehr wahrscheinlich von einer Peptidnukleinsäure gebildet, deren Rückgrat aus alternierend konfigurierten Alanylseinheiten besteht. Die Paarung zweier Stränge beruht auf Basenerkennung, doch anders als bei DNA ist mit der hier beschriebenen PNA **1** z.B. auch die stabile Selbstpaarung eines Hexamers aus Adenin-substituierten Alanylbausteinen möglich.



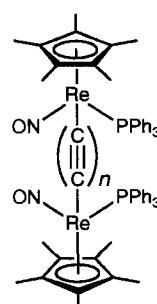
**Daß bei der Entfernung des Tensids die Porosität vollständig erhalten bleibt**, macht Nb-TMS<sup>1</sup>, ein hexagonales, mesoporöses Übergangsmetalloxid, zu einem interessanten Molekularsieb. Die Synthese dieses Materials beruht auf einem neuen Ansatz, bei dem das anorganische Vorläufermolekül **1** und das Tensid **2** durch eine kovalente Nb-N-Bindung verknüpft sind und vermutlich während aller Syntheseschritte bleiben.



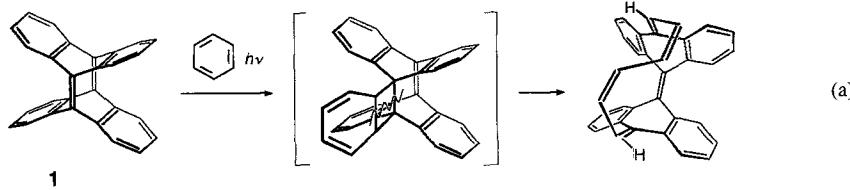
**Ein dreifach koordiniertes, kationisches Germaniumzentrum** ist das ungewöhnliche Element im Wolframkomplex **1**, der bei der Thermolyse von [Cp<sub>2</sub>W(SiMe<sub>3</sub>)(GeMe<sub>2</sub>OTf)] entsteht. Strukturmerkmale und Orbitalsymmetrie-Überlegungen sprechen dafür, daß nur eines der Wolframzentren an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt ist.



**Einfaches Verlängern von {[Re\*]–C≡C–C≡C–H}** ( $\{\text{Re}^*\} = (\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ) mit kurzen Alkinbausteinen gestattet den gezielten Aufbau linearer Kohlenstoffketten mit bis zu zwanzig C-Atomen, an deren Enden sich die Rheniumkomplexfragmente befinden (Bild rechts,  $n = 6, 8, 10$ ). Damit gibt es erstmals eine Synthese, die eindeutige Produkte liefert und nicht etwa Oligomerenmischungen.



**[2 + 2]-Cycloaddition und [2 + 2]-Cycloreversion zusammen** ergeben die Metathesen, die hier mit **1** und offenkettigen wie cyclischen Alkenen beschrieben sind. Sogar mit Benzol gelingt diese Metathese [Gl. (a)] und führt hier zu einem näherungsweise band- oder gürtelförmig konjugierten System.



T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasui\*, T. Takui, I. Murata ..... 456–457

Hexa-*tert*-butyltribenzodecacycyl: eine sechsstufig redoxamphotere Verbindung

U. Diederichsen\* ..... 458–461

Paarungseigenschaften von Alanyl-Peptidnukleinsäuren mit alternierend konfigurierten Aminosäureeinheiten als Rückgrat

D. M. Antonelli, J. Y. Ying\* ..... 461–464

Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus

L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry\* ..... 465–467

Synthese und Struktur eines Komplexes mit Germyleidinbrücke: ein stabiles Germylkation

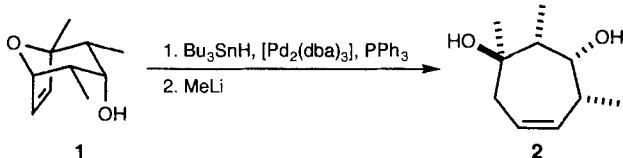
T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J. A. Gladysz\* ... 467–469

Durch schrittweises Kettenwachstum zu eindimensionalen Kohlenstoffallotropen mit terminalen Metallkomplexfragmenten; Synthese von C<sub>12</sub><sup>-</sup>, C<sub>16</sub><sup>-</sup> und C<sub>20</sub><sup>-</sup> $\mu$ -Polyindenylkomplexen

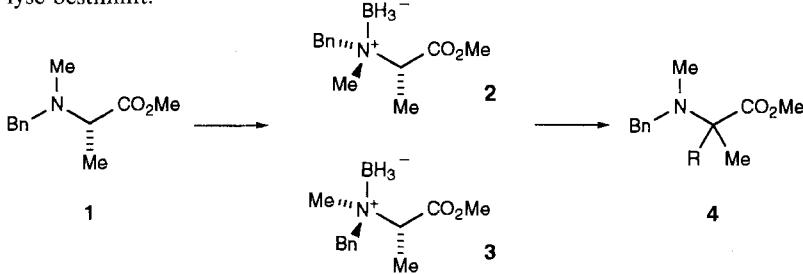
S. Kammermeier, R. Herges\* .... 470–472

Photochemisch induzierte Metathesreaktionen von Tetradehydrodianthracen: Synthese und Struktur von Bianthrachinodimethanen

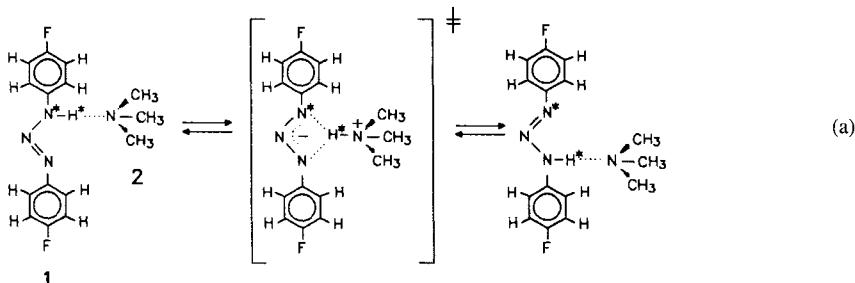
**Tertiäre Alkohole wie 2** sind aus **1** in zwei Stufen durch eine Palladium-katalysierte Hydrostannylierung, gefolgt von einer Organolithium-induzierten Ringöffnung erhältlich. Diese Umsetzung machte Regioisomere der mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{DIBAL-H}$  erhaltenen Verbindungen zugänglich.



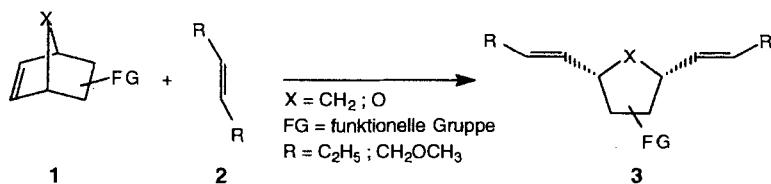
In Enantiomerenüberschüssen von bis zu 82% liefern die Alkylierungen der Boran-Amin-Addukte **2** und **3**, die ein chirales Stickstoffzentrum aufweisen, die  $\alpha,\alpha$ -disubstituierten Aminoester **4**. Das Diastereomer **2** kann selektiv bei der Borierung von **1** erhalten werden. Seine Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.



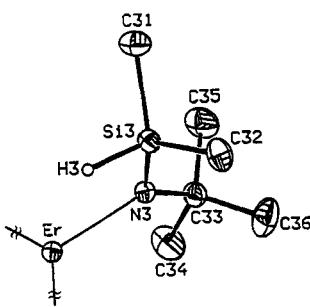
Unter Bildung eines Kontaktionenpaars, ohne Dissoziation, können Basen mobile Protonen an einem molekularen Ort aufgreifen und schnell intramolekular an einen anderen Ort übertragen [Gl. (a)], wie NMR-Messungen an dem in Ethylmethylether gelösten Diarylazien **1** in Gegenwart von Trimethylamin **2** zeigen.



**Gekreuzte ringöffnende Metathesen (ROM)** schließen die Lücke zwischen der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) und der Ringschlußmetathese (RCM). Nach diesem Prinzip können gut zugängliche funktionalisierte Bicyclen des Typs **1** und symmetrische Olefine **2** mit Rutheniumkatalysatoren zu hochsubstituierten Fünfringen vom Typ **3** umgesetzt werden.



Alle *tert*-Butylgruppen des (Amido)erbiumkomplexes  $[\text{Er}\{\text{N}(i\text{Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})\}_3]$  (Strukturbild rechts, zwei Amidoliganden sind weggelassen) befinden sich auf derselben Seite der  $\text{N}_3$ -Ebene, alle  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppen sind zur Peripherie der gegenüberliegenden Molekülhälfte gerichtet. Dies führt zu Er-H-Abständen von 231.7–236.7 pm für die sich zum Metallzentrum orientierenden Si-H-Einheiten.



M. Lautens\*, W. Klute ..... 472–475

Regioselektive Palladium-katalysierte Hydrostannylierung von unsymmetrischen Oxabicycloalkenen

V. Ferey, L. Toupet, T. Le Gall\*, C. Mioskowski\* ..... 475–477

Chirale Boran-Amin-Addukte in der asymmetrischen Synthese: Alkylierung von Alaninderivaten

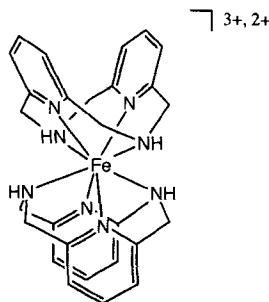
F. Männle, H.-H. Limbach\* ..... 477–479

Beobachtung eines intramolekularen basisenkatalysierten Protonentransfers in 1,3-Bis(4-fluorphenyl)triazen

M. F. Schneider, S. Blechert\* .... 479–481

Synthese hochsubstituierter Cyclopentan- und Tetrahydrofuranderivate durch gekreuzte Olefinmetathese

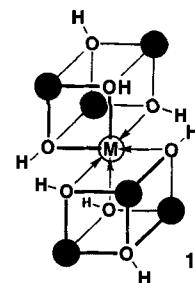
**Achterkoordination bei gleicher Ligandenumgebung des Metallions** liegt im rechts gezeigten Paar stabiler Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe vor. Die Synthesen, Strukturen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Eisenkomplexe werden zusammen mit den Mößbauer-spektroskopischen Befunden zum Eisen(II)-Komplex diskutiert. Gegenionen:  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .



W. O. Koch, A. Barbieri, M. Grodzicki,  
V. Schünemann, A. X. Trautwein,  
H.-J. Krüger\* ..... 484–486

Achtfach koordinierte Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in Komplexen mit verzerrt dodekaedrischen  $\text{FeN}_8$ -Koordinationsgeometrien: Synthesen und Strukturen von Bis(2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan)eisen-Komplexen

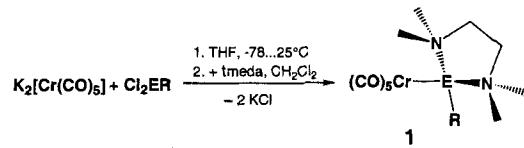
**Zwei über ein gemeinsames Metallatom verknüpfte Würfel (1)** entstehen bei der Umsetzung des neuartigen Tripodliganden  $[(\text{Re}(\text{CO})_3)_3(\text{OH})_4]^-$  mit den entsprechenden  $\text{M}^{\text{II}}$ -Salzen. In Kristallen von **1** liegen ausgedehnte Schichten vor, deren Strukturen von der jeweiligen  $\text{M}^{\text{II}}$ -Koordinationssphäre bestimmt werden.  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$ , ● =  $\text{Re}(\text{CO})_3$ ; Gegenion:  $\text{NEt}_4^+$ .



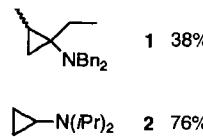
W. A. Herrmann\*, A. Egli, E. Herdtweck,  
R. Alberto, F. Baumgärtner ..... 486–489

Hydroxy-Heterodimetallkomplexe:  
 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})]^-$  als dreizähniger Ligand

**Redoxreaktionen im Primärprodukt aus  $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cl}_2\text{ER}$**  ( $\text{E} = \text{Al, Ga}$ ;  $\text{R} = \text{Cl, Alkyl}$ ) führen, wie unten gezeigt, zur Bildung von überraschend stabilen, neuartigen Aluminium(I)- und Gallium(I)-Übergangsmetallkomplexen des Typs **1**. Eine perfekte ligandengesteuerte Stöchiometriekontrolle der mit Gasphasenabscheidung aus **1**,  $\text{E} = \text{Ga}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ , erhaltenen CrGa-Filme wurde erreicht.



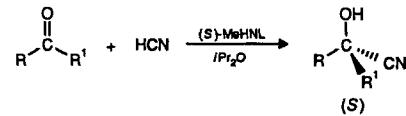
**Die Reaktion von Carbonsäure-*N,N*-dialkylamiden mit Alkylmagnesiumbromiden** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Titan(tetra(2-propanolat)) ergibt Dialkylcyclopropylamine wie **1** und **2** in brauchbaren bis guten Ausbeuten. Mehrere bislang unzugängliche Aminocyclopropan-Derivate sind mit dieser Methode leicht erhältlich.



V. Chaplinski, A. de Meijere\* .... 491–492

Eine nützliche Synthese von Cyclopropylaminen aus Carbonsäuredialkylamiden

**Aus Maniok, *Manihot esculenta*,** konnte erstmals eine rekombinante Hydroxynitril-Lyase (MeHNL) durch Überexpression in *E. coli* einfach zugänglich gemacht werden. Diese MeHNL katalysiert, wie unten gezeigt, die enantioselektive Addition von HCN sowohl an aliphatische, aromatische und heteroaromatische Aldehyde als auch an Ketone, wobei in allen Fällen (S)-Cyanhydrine in hohen optischen Ausbeuten gebildet werden.  $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Heteroaryl}$ ;  $\text{R}' = \text{H, CH}_3$ .



S. Förster, J. Roos, F. Effenberger\*,  
H. Wajant, A. Sprauer ..... 493–494

Über die erste rekombinante Hydroxynitril-Lyase und ihre Anwendung in der Synthese von (S)-Cyanhydrinen

\* Korrespondenzautor

|   |                          |   |                          |
|---|--------------------------|---|--------------------------|
| Les secrets de la casserole · H. This; <i>Révélations Gastronomiques</i> · H. This; | P. Weyerstahl .....      | 495                                       |                          |
| On Food and Cooking. The Science and Lore of the Kitchen · H. McGee;                |                          |   |                          |
| The Curious Cook. More Kitchen Science and Lore · H. McGee                          |                          |   |                          |
| Interpretation von Massenspektren · F. W. McLafferty, F. Tureček                    | S. Schulz .....          | 498                                       |                          |
| Neuerscheinungen  |                          | 499                                       |                          |
| <b>Veranstaltungen 389</b>  | <b>Neue Produkte 391</b> | <b>Stellenanzeigen 393</b>                | <b>Wer? Was? Wo? 395</b> |
| <b>Stichwortregister 500</b>  |                          | <b>Autorenregister und Konkordanz 501</b> | <b>Vorschau 502</b>      |

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