

ANGEWANDTE CHEMIE

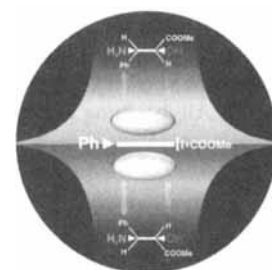
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1996
108/4

Seite 381–504

TITELBILD

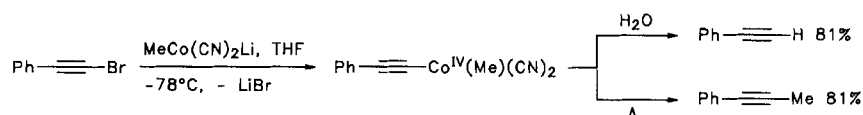
Das Titelbild zeigt die katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) von Alkenen in Aktion: Zimtsäuremethylester läßt sich direkt in ein Derivat der Taxol-seitenkette umwandeln, wenn als Katalysator die Kombination von $K_2OsO_2(OH)_4$ und einem Phthalazinliganden eingesetzt wird; Chloramin T ist die Nitrenoid-quelle. 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

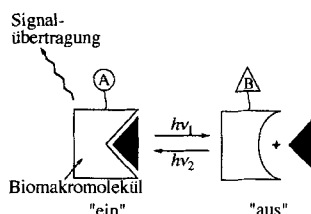
Hohe Akzeptanz für die oxidative Addition von Elektrophilen, hohe Selektivität und einige unerwartete Reaktionen machen die lange unbeachtet oder unbekannt gebliebenen Titelverbindungen zu vielseitig anwendbaren, milden Alkylierungsreagentien. β -Fluorstyrol, das gegen Me_2CuLi inert ist, läßt sich z.B.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



T. Kaufmann 401–418

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

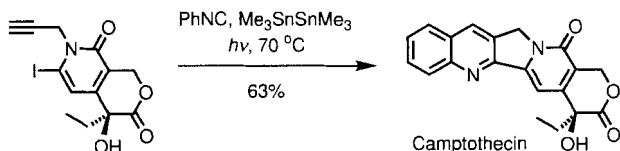
Zwei Wege zu photoschaltbaren Biomakromolekülen werden hier vorgestellt: das kovalente Anknüpfen photoisomerisierbarer Einheiten ($A \rightleftharpoons B$) und das Einbinden in photoisomerisierbare Mikroumgebungen. Die Folge einer solchen Photoschaltbarkeit ist rechts mit der Bildung und Dissoziation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



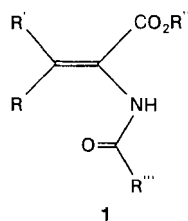
I. Willner*, S. Rubin 419–439

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

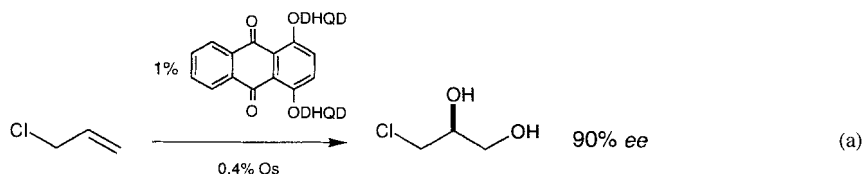
Radikalreaktionen als Schlüsselschritte in der Naturstoffsynthese

J. Albrecht, U. Nagel* 444–446

Enantioselektive katalytische Hydrierung

ZUSCHRIFTEN

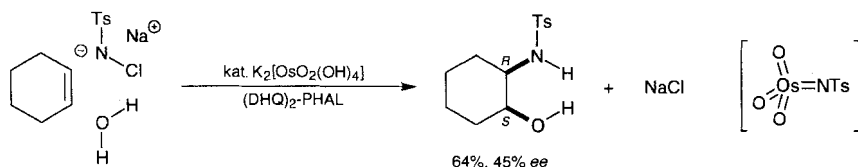
Bemerkenswert hohe ee-Werte können bei der asymmetrischen Dihydroxylierung (AD) mit dem pseudo-enantiomeren Ligandenpaar (DHQD)₂AQN und (DHQ)₂AQN erreicht werden. Diese neuen Liganden sind für die AD der meisten aliphatisch substituierten Olefine die besten Liganden und geben außergewöhnlich hohe Enantioselektivitäten 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

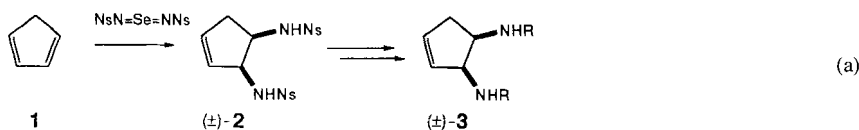
Die stereospezifische cis-Addition von „TsN“ und H₂O führt zu α-Hydroxy-N-tosylaminen. Dieser osmiumkatalysierte Prozeß (siehe unten), bei dem Chloramin T die Nitrenoidquelle ist, kann in Gegenwart von Cinchonaalkaloidliganden asymmetrisch durchgeführt werden. Die ee-Werte für sechs untersuchte Olefine liegen zwischen 33 % (*cis*-Stilben) und 81 % (*trans*-Zimtsäuremethylester). Das aktive Agens ist vermutlich das in eckigen Klammern gezeigte Os(O)₃NTs. (DHQ)₂-PHAL = Bis(dihydrochinidinyl)phthalazin.



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

Katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) von Olefinen

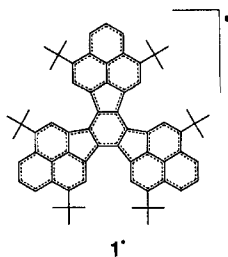
Nosyl (Ns) statt Tosyl – das ist das ganze Geheimnis einer verbesserten Methode sowohl für die allylische Aminierung von Olefinen als auch für die 1,2-Diaminierung von 1,3-Dienen. Die von Fukuyama et al. kürzlich eingeführte *o*-Nitrobenzolsulfonyl-(Nosyl)-Schutzgruppe läßt sich auch mit Diimidosen-Reagentien 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, CH₂CHCH, CH₂Ph).



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

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

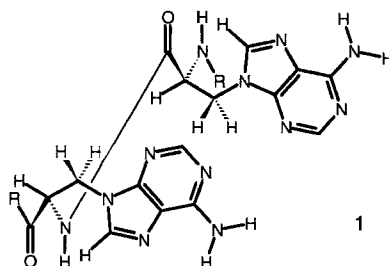
Cyclovoltammetrisch gut unterscheidbar sind alle sieben Redoxzustände des Decacyclenyls **1**[•] zwischen der trikationischen und der trianionischen Stufe. Die elektronischen Verhältnisse im jeweils stark delokalisierten aromatischen π -Elektronensystem des neutralen Radikals **1**[•] sowie der geladenen Spezies **1**³⁺ und **1**³⁻ wurden ESR- bzw. NMR-spektroskopisch charakterisiert.



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

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

Lineare Paarungskomplexe werden sehr wahrscheinlich von einer Peptidnucleinsäure gebildet, deren Rückgrat aus alternierend konfigurierten Alanineinheiten 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.



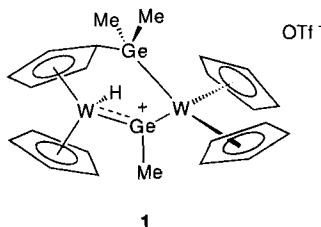
U. Diederichsen* 458–461

Paarungseigenschaften von Alanyl-Peptidnucleinsäuren mit alternierend konfigurierten Aminosäureeinheiten als Rückgrat

Daß bei der Entfernung des Tensids die Porosität vollständig erhalten bleibt, macht Nb-TMSI, 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.



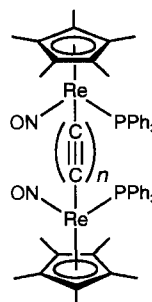
Ein dreifach koordiniertes, kationisches Germaniumzentrum ist das ungewöhnliche Element im Wolframkomplex **1**, der bei der Thermolyse von [Cp₂W(SiMe₃)(GeMe₂OTf)] entsteht. Strukturmerkmale und Orbitalsymmetrie-Überlegungen sprechen dafür, daß nur eines der Wolframzentren an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt ist.



D. M. Antonelli, J. Y. Ying* 461–464

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

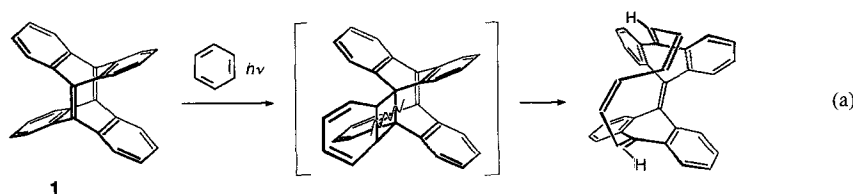
Einfaches Verlängern von [{Re*}–C≡C–C≡C–H] ({Re*} = (η^5 -Me₅C₅)Re(NO)(PPh₃)) mit kurzen Alkinbausteinen gestattet den gezielten Aufbau linearer Kohlenstoffketten mit bis zu zwanzig C-Atomen, an deren Enden sich die Rheniumkomplexfragmente befinden (Bild rechts, $n = 6, 8, 10$). Damit gibt es erstmals eine Synthese, die eindeutige Produkte liefert und nicht etwa Oligomerenmischungen.



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

Durch schrittweises Kettenwachstum zu eindimensionalen Kohlenstoffallotropen mit terminalen Metallkomplexfragmenten; Synthese von C₁₂-, C₁₆- und C₂₀- μ -Polyindiyldiylkomplexen

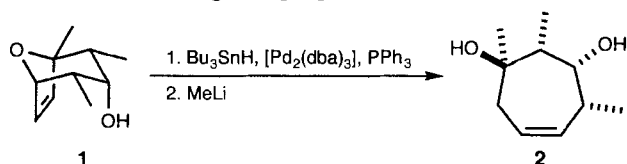
[2+2]-Cycloaddition und [2+2]-Cycloreversion zusammen ergeben die Metathesen, die hier mit **1** und offenkettigen wie cyclischen Alkenen beschrieben sind. Sogar mit Benzol gelingt diese Metathese [Gl. (a)] und führt hier zu einem näherungsweise band- oder gürtelförmig konjugierten System.



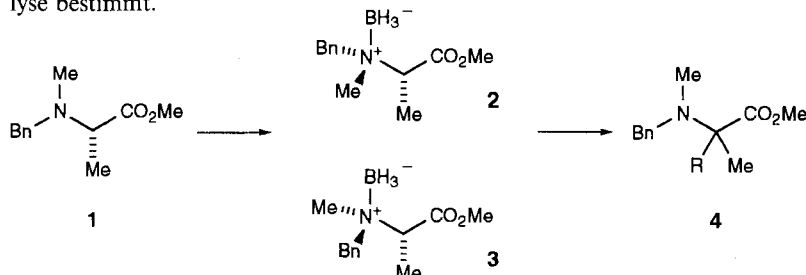
S. Kammermeier, R. Herges* 470–472

Photochemisch induzierte Metathesereaktionen von Tetradehydrodianthracen: Synthese und Struktur von Bianthrachinodimethanen

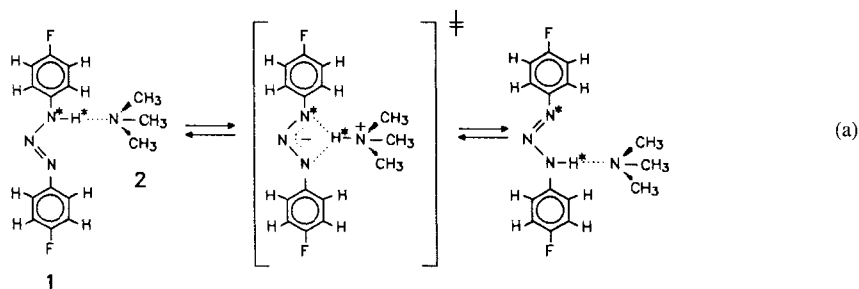
Tertiäre Alkohole wie 2 sind aus 1 in zwei Stufen durch eine Palladium-katalysierte Hydrostannylierung, gefolgt von einer Organolithium-induzierten Ringöffnung erhältlich. Diese Umsetzung machte Regioisomere der mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{DIBAL-H}$ erhaltenen Verbindungen zugänglich.



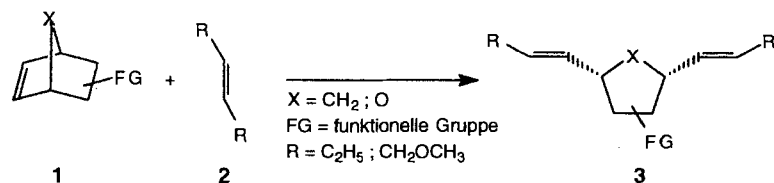
In Enantiomerenüberschüssen von bis zu 82% liefern die Alkylierungen der Boran-Amin-Addukte 2 und 3, die ein chirales Stickstoffzentrum aufweisen, die α,α -disubstituierten Aminoester 4. Das Diastereomer 2 kann selektiv bei der Borierung von 1 erhalten werden. Seine Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse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



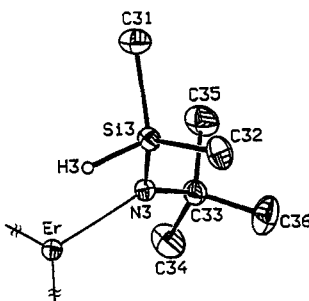
Unter Bildung eines Kontaktionenpaares, ohne Dissoziation, können Basen mobile Protonen an einem molekularen Ort aufgreifen und schnell intramolekular an einen anderen Ort übertragen [Gl. (a)], wie NMR-Messungen an dem in Ethylmethylether gelösten Diaryltriazen 1 in Gegenwart von Trimethylamin 2 zeigen.



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 $[\text{Er}\{\text{N}(\text{tBu})[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]\}_3]$ (Strukturbild rechts, zwei Amidoliganden sind weggelassen) befinden sich auf derselben Seite der N_3 -Ebene, alle Si-CH_3 -Gruppen sind zur Peripherie der gegenüberliegenden Molekülhemisphäre 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 basenkatalysierten Protonentransfers in 1,3-Bis(4-fluorphenyl)triazen

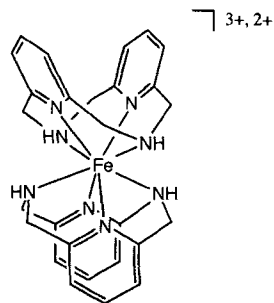
M. F. Schneider, S. Blechert* 479–481

Synthese hochsubstituierter Cyclopentan- und Tetrahydrofuranerivate durch gekreuzte Olefinmetathese

W. S. Rees, Jr.*, O. Just, H. Schumann*, R. Weimann 481–483

Strukturelle Charakterisierung einer trigagostischen Lanthanoid-Si-H-Wechselwirkung

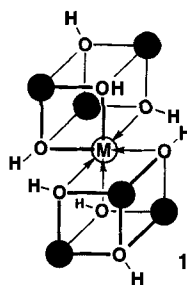
Achterkoordination bei gleicher Ligandenumgebung des Metallions liegt im rechts gezeigten Paar stabiler Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe vor. Die Synthesen, Strukturen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Eisenkomplexe werden zusammen mit den Mößbauer-spektroskopischen Befunden zum Eisen(II)-Komplex diskutiert. Gegenionen: BPh_4^- , 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 FeN_8 -Koordinationsgeometrien: Synthesen und Strukturen von Bis(2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan)eisen-Komplexen

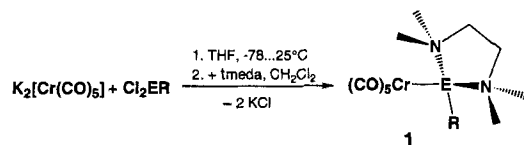
Zwei über ein gemeinsames Metallatom verknüpfte Würfel (1) entstehen bei der Umsetzung des neuartigen Tripodliganden $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_3(\text{OH})_4]^-$ mit den entsprechenden M^{II} -Salzen. In Kristallen von **1** liegen ausgedehnte Schichten vor, deren Strukturen von der jeweiligen M^{II}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

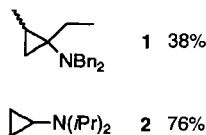
Redoxreaktionen im Primärprodukt aus $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und Cl_2ER ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{Cl}, \text{Alkyl}$) führen, wie unten gezeigt, zur Bildung von überraschend stabilen, neuartigen Aluminium(I)- und Gallium(I)-Übergangsmetallkomplexen des Typs **1**. 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.



M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer* 489–491

Übergangsmetallstabilisierte Al^{I} - und Ga^{I} -Komplexe; Struktur von $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{tmeda})]$

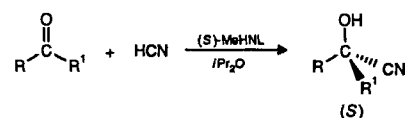
Die Reaktion von Carbonsäure- N,N -dialkylamiden mit Alkylmagnesiumbromiden in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Titanatetra(2-propanolat) ergibt Dialkylcyclopropylamine wie **1** und **2** in brauchbaren bis guten Ausbeuten. Mehrere bislang unzugängliche Aminocyclopropan-Derivate sind mit dieser 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. $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Heteroaryl}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$.



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; Révelations Gastronomiques · 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

Veranstaltungen 389	Neue Produkte 391	Stellenanzeigen 393	Wer? Was? Wo? 395
Stichwortregister 500	Autorenregister und Konkordanz 501		Vorschau 502

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.