

Spätere Erklärungen basierten auf kinetischen oder thermodynamischen Argumenten. Durch die Annahme, dass die kleinen Metallcluster mehr oder weniger perfekte Einkristalle sind, wurde wegen fehlender Defekte ein hohes Überpotential für die Auflösung postuliert.^[3] Lorenz et al.^[9] haben den Ausdruck der „nulldimensionalen Phase“ für die kleinen Cluster geprägt. Die Stabilität eines Metalls nimmt bekanntermaßen in der Reihenfolge drei-, zwei- und eindimensional, also Volumenmetall, UPD-Monolage und Metallatome an Stufen, zu. Entsprechend wurde einer „nulldimensionalen Phase“ ein viel positiveres Nernst-Potential zugeschrieben. Keine der Erklärungen war befriedigend.

Das Konzept einer Metallelektrode im Gleichgewicht mit seinen Ionen in Lösung, welches der Nernst-Gleichung zugrunde liegt, beruht auf dem Vorhandensein von elektronischen Zuständen am Fermi-Niveau. Diese sind in gewöhnlichen Metallen zahlreich verfügbar, wohingegen bei Halbleiterelektroden Metallabscheidung und -auflösung nicht mehr durch die Nernst-Gleichung des Metalls, sondern durch die Verfügbarkeit von elektronischen Zuständen in der Elektrode bestimmt werden. Wenn die Dimensionen des Metalls auf das „Teilchen-im-Kasten“-Problem verringert werden, d.h. im Nanometer-Bereich liegen, werden die elektronischen Zustände in ihrer Energieverteilung diskret. In einer sehr einfachen Näherung kann die Energielücke ΔE zwischen den Energiezuständen in einem kleinen Metallpartikel durch die Formel $\Delta E = E/N$ abgeschätzt werden, wobei E die Breite des Energiebandes in einem Metall und N die Zahl der Atome im Cluster ist.^[10] Mit $E = 10 \text{ eV}$ ^[11] und $N = 100$ erhält man eine Energieaufspaltung in der Größenordnung von 0.1 eV. Dies ist mit Sicherheit eine sehr grobe Näherung, zeigt aber, dass Überpotentiale (in diesem Fall ist das Überpotential thermodynamisch bedingt) von 50 oder 180 mV, wie sie in den Experimenten beobachtet wurden, durch Quanteneffekte zustande kommen können. Wenn das Redoxpotential, d.h. das Fermi-Niveau des Redoxsystems, in einer Energielücke des Metallclusters liegt, beginnt die Auflösung erst, nachdem die Energiezustände des Clusters durch eine Änderung des Elektrodenpotentials verschoben wurden, so dass sie mit dem Redoxpotential übereinstimmen. Deshalb schlagen wir vor, dass der Stabilitätsbereich der spitzeninduzierten Cu-Cluster bis mindestens + 50 mV vs. Cu/Cu²⁺ die Folge eines Quanteneffektes ist. Ein Problem bei dieser Interpretation ist allerdings die Tatsache, dass sich die Cu-Cluster auf einem Metall und nicht auf einem Isolator befinden, was die Frage nach der Begrenzung senkrecht zur Oberfläche aufwirft. Der Kontakt zwischen Cu-Cluster und Au(111)-Substrat stellt jedoch eine Diskontinuität sowohl in struktureller als auch in elektronischer Hinsicht dar, so dass dies die notwendige Barriere für die Elektronen im Cluster sein könnte.

Experimentelles

Sowohl für die Bildung als auch für die Abbildung der Cu-Cluster wurde ein PicoSPM-Gerät (Molecular Imaging Corp., Tempe, Arizona) verwendet. Als Elektrolyt diente 0.05 M H₂SO₄ mit Cu²⁺-Konzentrationen zwischen 0.05 und 1 mM. Der Elektrolyt wurde aus H₂SO₄ (Merck, Suprapur), CuSO₄·5H₂O (Fluka, puriss. p.a.) und aus Milli-Q-Wasser hergestellt. Mit einem Bipotentiostaten wurden Proben- und Spitzenpo-

tential unabhängig voneinander kontrolliert. Als Referenzelektrode kam entweder ein Cu- oder ein Pt-Draht zum Einsatz, die Gegenelektrode war stets ein Pt-Draht. Die STM-Spitze wurde durch Ätzen eines Pt/Ir(80/20)-Drahts in einer Elektrolytlamelle hergestellt. Alle Potentiale werden gegen Cu/Cu²⁺ in der entsprechenden Lösung angegeben. Weitere experimentelle Details findet man in Lit. [2, 3, 12].

Eingegangen am 27. September 1999 [Z14069]

- [1] „Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications“: J. L. Merz, P. M. Petroff, *NATO ASI Ser. Ser. E* **1996**, 239, 179–190.
- [2] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, 275, 1097.
- [3] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2751.
- [4] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Solid State Ionics*, im Druck.
- [5] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, 248, 454.
- [6] R. Ullmann, T. Will, D. M. Kolb, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1414.
- [7] N. Batina, T. Will, D. M. Kolb, *Faraday Discuss.* **1992**, 94, 93.
- [8] U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb, T. Will, *J. Power Sources* **1993**, 43–44, 169.
- [9] R. T. Pötzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 141.
- [10] R. Sexl, *Acta Phys. Austr.* **1960**, 13, 476.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6ed., Wiley, New York, **1986**.
- [12] G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1998**, 401, L420.

1,2,4,6-Cycloheptatetraen: Raumtemperaturstabilisierung in einem Hemicarceranden**

Ralf Warmuth* und Melissa A. Marvel

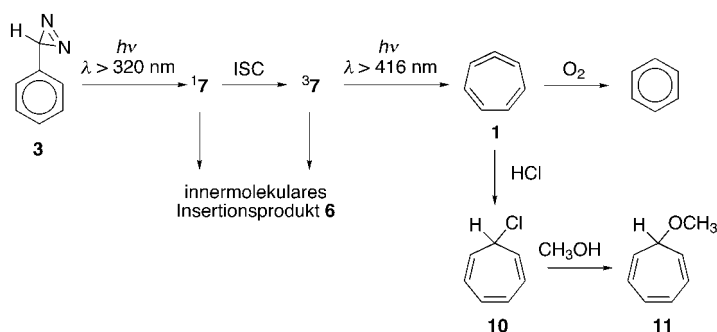
Professor Donald J. Cram zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Phenylcarbenumlagerung ist eine wichtige und faszinierende Carbenumlagerung. Trotz intensiver experimenteller und theoretischer Studien sind weder der genaue Mechanismus noch die Energetik der postulierten Teilschritte bekannt.^[1,2] Den spektroskopischen Nachweis für 1,2,4,6-Cycloheptatetraen **1** erbrachten erstmals Chapman und Mitarbeiter, die dieses hochgespannte Allen bei 15 K in Argon photochemisch erzeugten.^[3] Wegen der raschen Dimerisierung bei höheren Temperaturen, konnte das Gleichgewicht

[*] Dr. R. Warmuth, M. A. Marvel
Department of Chemistry
Kansas State University
111 Willard Hall
Manhattan, KS 66506-3701 (USA)
Fax: (+1) 785-532-6666
E-mail: warmuth@ksu.edu

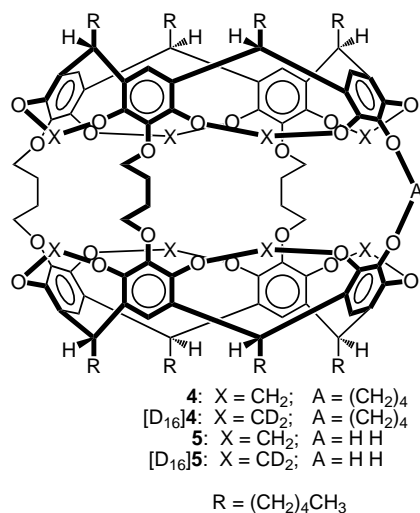
[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, von der Kansas State University und vom KSU Center for Basic Cancer Research (Stipendium für M.A.M.) unterstützt.

zwischen **1** und Cycloheptatrienyliden **2**, das eine wichtige Rolle in die Chemie beider Verbindungen in Lösung spielt, nicht untersucht werden.^[4] Die Dimerisierung eines reaktiven Intermediates lässt sich durch Incarcerieren in der inneren Phase eines Cram-Hemicarceranden verhindern.^[5] Diese neuartige und elegante Methode ermöglichte die Stabilisierung von Cyclobutadien und 1,2-Didehydrobenzol.^[6, 7] Hier berichten wir über die Raumtemperaturstabilisierung von **1**, das wir aus Phenyl diazirin **3** durch eine photochemische Phenylcarbenumlagerung im Hemicarceranden **4** erhielten (Schema 1).^[8]



Schema 1. Bildung von **1** in der inneren Phase von **4** und Chemie von **1**. ISC = Intersystem Crossing.

Wir incarcerierten **3** durch Umsetzung des Wirtes **5** mit 1,4-Butandiol dimethansulfonat und Cs_2CO_3 in Gegenwart von **3** im Überschuss in Hexamethylphosphorsäureamid.^[9, 10] Dabei



bildete sich der Hemicarceplex **4·3** in 80% Ausbeute (Abbildung 1 a).^[11] Die Photolyse ($\lambda > 320 \text{ nm}$) einer entgasteten Lösung von **4·3** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3/\text{CDCl}_3$ (9/1) bei 77 K führte ausschließlich zum innermolekularen Insertionsprodukt **6**. In der Hoffnung, dass ein geringer Isotopeneffekt diese unerwünschte Nebenreaktion unterdrücken würde, synthetisierten wir **[D₁₆4·3]**, in dem die Acetalkohlenstoffatome deuteriert sind (Abbildung 1 b). Nach UV-Bestrahlung ($\lambda > 320 \text{ nm}$ bei

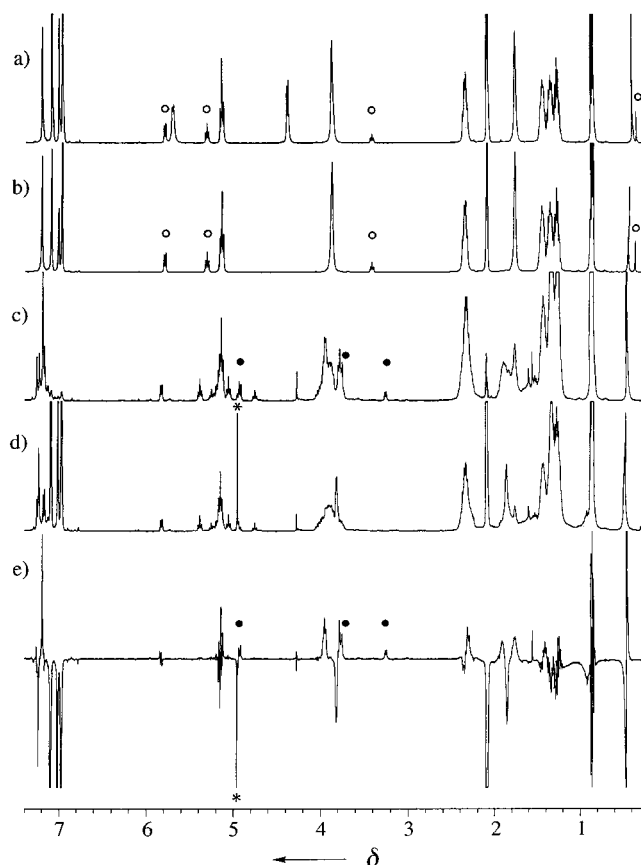
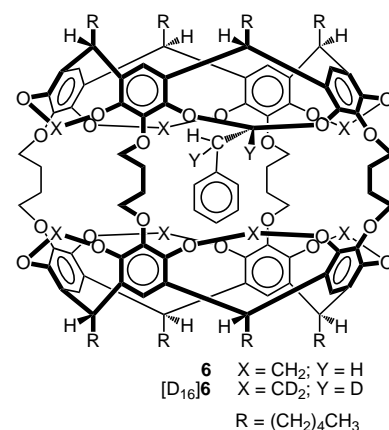
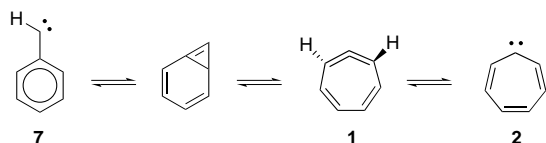


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 20°C) a) von **4·3**, b) von **[D₁₆4·3]** sowie c) von einer photolysierten Lösung von **[D₁₆4·3]** unter Sauerstoffausschluss und d) nach 1 h Einwirken von Sauerstoff. e) Differenzspektrum aus c) und d). Die Signale von **[D₁₆4·1]** weisen nach oben, die von **[D₁₆4·Benzol]** nach unten. Die mit einem Kreis, einem schwarzen Punkt und einem Stern markierten Signale stammen von incarcerated **3**, **1** bzw. Benzol.

77 K) von **[D₁₆4·3]** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung tatsächlich die Signale eines neuen Hemicarceplexes, der sich in 12% Ausbeute neben hauptsächlich entstandenem **[D₁₆5]** gebildet hatte. Durch Photolyse bei 15.5 K konnten wir die Ausbeute auf 30% erhöhen (Abbildung 1 c). Bei Zugabe des Triplett-Sensibilisators $[\text{D}_8]\text{Acetophenon}$ (15% (v/v)) stieg die Ausbeute auf 60% und nahm die Bildung von **[D₁₆6]** ab (10%), was in Einklang



mit der erfordernten Anregung des Triplett-Phenylcarbens **3** ist.^[3] Aus der stark verringerten Acetalinsertion unter den Bedingungen mit dem Sensibilisator folgern wir, dass hauptsächlich **1** und nicht **3** diese Reaktion eingeht.



Basierend auf den spektroskopischen Eigenschaften des Gastes und seiner Reaktivität im Innern, schließen wir, dass es sich bei dem neu gebildeten Hemicarceplex um den Cycloheptatetraen Hemicarceplex $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ bzw. $\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ handelt. Das FT-IR-Spektrum von $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ in $CDCl_3$ weist eine schwache Bande bei 1810 cm^{-1} auf. Diese Bande, die in einer Argonmatrix bei 1824 bzw. 1823 cm^{-1} liegt,^[2, 3] ordnen wir der asymmetrischen Allenstreckschwingung des Gastes zu. Die drei ^1H -Multipletts im ^1H -NMR-Spektrum des incarcerierten Gastes sind in Abbildung 2 gezeigt. Mittels homonuclearer

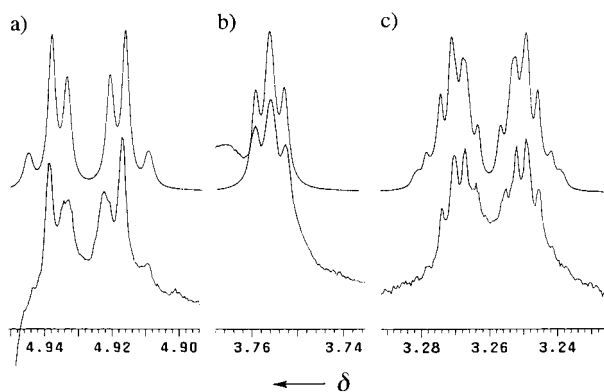
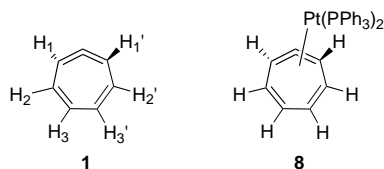


Abbildung 2. ^1H -NMR-Teilspektrum (400 MHz, $[D_8]$ Toluol, 20°C) von $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$. Die ^1H -Multipletts sind zusammen mit der besten Anpassung (obere Spur) aufgetragen: a) H3/H3' , b) H1/H1' und c) H2/H2' .

^1H - ^1H -COSY- und NOESY-Spektren konnten wir das Multiplett bei $\delta = 3.26$ eindeutig den Protonen H2 und H2' zuordnen. Die Zuordnung der verbleibenden Multipletts basiert auf den relativen Intensitäten der Kreuzsignale in den ^1H - ^1H -COSY- und NOESY-Spektren. Die Kreuzsignale zwischen den Protonen H2 und H3 sowie H2' und H3' sind schwächer als die zwischen H1 und H2 bzw. H1' und H2' . Jones machte ähnliche Beobachtungen beim Cycloheptatetraenplatinkomplex **8**.^[12] Die Abschätzung der chemischen



Verschiebungen des freien Gastes gelang wie für 1,2-Didehydrobenzol beschrieben (Tabelle 1).^[7a] Als Modelverbindun-

Tabelle 1. ^1H -NMR-Verschiebungen δ_{exp} der incarcerierten Gäste in $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ und $\mathbf{4}\cdot\mathbf{9}$ und von **9** sowie die für freies **1** abgeschätzten chemischen Verschiebungen δ_{pred} .

	$[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ δ_{exp}	$\mathbf{4}\cdot\mathbf{9}$ δ_{exp}	9 δ_{exp} ($\Delta\delta$) ^[a]	1 δ_{pred} ^[b]
H1/H1'	3.76	3.19	5.39 (2.20)	5.84
H2/H2'	3.26	3.67	6.22 (2.55)	5.34
H3/H3'	4.93	4.61	6.62 (2.01)	7.01
H4		0.7	2.27 (1.57)	

[a] $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}}(\mathbf{9}) - \delta_{\text{exp}}(\mathbf{4}\cdot\mathbf{9})$. [b] $\delta_{\text{pred}} = \delta_{\text{exp}}([D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}) + \Sigma\Delta\delta(\text{Hi})/4$.

gen wählten wir Cycloheptatrien **9** und den Hemicarceplex $\mathbf{4}\cdot\mathbf{9}$. Die vorhergesagten chemischen Verschiebungen, die durch Linienformanalyse bestimmten ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten (Tabelle 2),^[13] und die Schärfe der Acetalprotonensignale des Hemicarceranden im ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ lassen keinen Zweifel übrig, dass der Gast **1** und nicht **2** ist, für das Matrix-ESR-Studien einen Triplett-Grundzustand vorhersagen.^[14, 15]

Tabelle 2. ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten von **1**.^[a]

	H1, H1'	H1, H2/H1', H2'	H2, H3/H2', H3'	H3, H3'
J_{HH}	-9.8 (0.5)	2.4 (0.5)	8.5 (0.2)	4.5 (0.2)

[a] Die 95%-Vertrauensgrenzen sind in Klammern aufgeführt.

Um diese Schlussfolgerung zu erhärten, setzten wir $\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ mit unterschiedlichen Reagentien um, die durch eine Öffnung von **4** passen und zu isolierbaren Hemicarceplexen führen würden. Wird eine Lösung von $\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ mit Chlorwasserstoff gesättigt, bildet sich unverzüglich $\mathbf{4}\cdot\mathbf{7}$ -Chlorcyclohepta-1,3,5-trien (**10**), das nach Zugabe von Methanol zu $\mathbf{4}\cdot\mathbf{7}$ -Methoxycyclohepta-1,3,5-trien (**11**) weiterreagiert (Schema 1). Die Bildung dieses Hemicarceplexes kann leicht an dem markanten Singulett der Gastmethylprotonen bei $\delta = -0.85$ erkannt werden und wurde durch den Vergleich mit authentischem $\mathbf{4}\cdot\mathbf{11}$ bestätigt.^[16] Damit ist eindeutig die erfolgreiche Phenylcarbenumlagerung, die zum incarcerierten **1** führt, bewiesen. Obwohl Methanol eine Through-shell-Reaktion eingehen kann, z. B. mit **10**, führte die Zugabe von Methanol (5 M) zu einer $[D_8]$ Toluollösung von $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ selbst nach drei Stunden bei 60°C nicht zu $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{11}$. Kirmse zeigte, dass freies **1** in Ethanol durch Protonierung des mit ihm im Gleichgewicht befindlichen **2** unverzüglich 7-Ethoxycyclohepta-1,3,5-trien bildet.^[4b] Die Reaktivität von **1** im Innern unterscheidet sich also sehr von der in Lösung. Wir erklären unsere Ergebnisse mit einer sehr geringen Reaktivität von **1** gegenüber Methanol und einem sehr ungünstigen Gleichgewicht zwischen **1** und **2** im unpolaren Innern von **4**. Wie bereits Kirmse und Sluma anmerkten,^[4c] führt ein polares Reaktionsmedium zu einer starken Stabilisierung des dipolaren Singulettzustands von **2**. Aus demselben Grund besitzt die C-Cl-Bindung von **10** im Innern kovalenten und nicht ionischen Charakter.^[17]

Obwohl unreaktiv gegenüber Alkoholen, reagiert incarceriertes **1** rasch mit Sauerstoff. Wird $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ atmosphärischem Sauerstoff ausgesetzt, bildet sich $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\text{Benzol}$ (Abbildung 1 d).^[8] Durch Spektrensubtraktion konnte ein Spektrum von $[D_{16}]\mathbf{4}\cdot\mathbf{1}$ erhalten werden (Abbildung 1 e).

Wir haben gezeigt, dass die Ringerweiterung von Phenylcarben zu Cycloheptatetraen führt. Cycloheptatetraen ist wochenlang bei Raumtemperatur stabil, wenn seine Dimerisierung durch Incarcerierung verhindert wird. Dies beweist eindeutig die Überlegenheit von inneren Phasen für die Untersuchung von hochgespannten Reaktionsintermediaten. Durch diese Methode sollten sich die Enantiomerisierungsbarriere von **1** messen und aus Isotopenverteilungsstudien mechanistische Schlüsse ziehen lassen.

Eingegangen am 2. August 1999 [Z13812]

- [1] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1111–1124.
- [2] S. Matzinger, T. Bally, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1535–1542, zit. Lit.
- [3] a) P. R. West, O. L. Chapman, J.-P. LeRoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1779–1782; b) R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J.-P. LeRoux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2459.
- [4] a) J. W. Harris, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7329–7333; b) W. Kirmse, K. Loosen, H.-D. Sluma, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5935–5937; c) W. Kirmse, H.-D. Sluma, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 763–767.
- [5] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien, **1994**; b) R. Warmuth, *J. Incl. Phenom.* **1999**, im Druck.
- [6] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024–1027.
- [7] a) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347–1350; b) R. Warmuth, *Chem. Commun.* **1998**, 59–60.
- [8] T. A. Robbins, C. B. Knobler, D. R. Bellow, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 111–122.
- [9] a) E. Schmitz, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 688–91; b) R. A. G. Smith, J. R. Knowles, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 686–694.
- [10] S. K. Kurdastani, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1659–60.
- [11] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H,N-Analysen, intensive FAB- oder MALDI-MS-Signale für M^+ oder $M+Na^+$ sowie passende 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.
- [12] Z. Lu, W. M. Jones, *Organometallics* **1993**, 12, 1344–1350.
- [13] MIMER: O. H. Manschen, J. P. Jacobsen, K. Schaumburg, QCPE, Indiana University, Bloomington, IN (USA), Program 394.
- [14] M. Kuzaj, H. Lüerssen, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 476–477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 480–482.
- [15] Die nach innen und außen weisenden Acetalprotonen von **41** wurden Dubletts bei $\delta = 5.67$ und 4.12 (in $CDCl_3$) zugeordnet.
- [16] Wir stellten **4-11** aus **11** und **5** wie für **4-3** beschrieben her.^[17]
- [17] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203–3206.

Synthese des (9*S*,18*R*)-Diastereomers von Cyclamenol A**

Marc Nazaré und Herbert Waldmann*

Der Transport von Leukocyten zu Entzündungsherden und Wunden ist ein zentraler Schritt in der humoralen Reaktion auf Entzündungen, Gewebeverletzungen und Infektionen. Er wird durch die Adhäsion von Leukocyten an Endothelzellen und ihre anschließende Transmigration aus dem Blutstrom durch die Wand der Blutgefäße und das umgebende Gewebe eingeleitet.^[1] Überrekrutierung dieser Blutzellen kann zur Etablierung vielfältiger Erkrankungen führen, z.B. chronischen Autoimmunkrankheiten und akuten Entzündungen. Daher gilt der Eingriff in die Leukocytenrekrutierung durch Inhibierung ihrer Adhäsion an Endothelzellen als neue Strategie für die Entwicklung antiinflammatorischer Wirkstoffe. Dieser Ansatz könnte vollkommen neue und alternative Möglichkeiten für die Behandlung z.B. von Reperfusionsschädigungen, Schlaganfällen, Asthma und Arthritis eröffnen. Vor diesem Hintergrund hat die Entwicklung von Peptid- und Kohlenhydratderivaten als Inhibitoren der Selektin/Sialyl-Lewis-X-Wechselwirkung besonderes Interesse erregt.^[2] Naturstoffe ohne Peptid- und Kohlenhydratstruktur wurden bislang jedoch noch nicht untersucht.

Das von Chemikern der Bayer AG aus *Streptomyces* sp. MHW 846 isolierte^[3] makrocyclische Polyenlactam Cyclamenol A **1** (Schema 1) ist einer der wenigen bekannten Naturstoffe mit inhibierender Wirkung auf die Adhäsion von Leukocyten an Endothelzellen.^[4] Die Verbindung blockiert diesen Prozess in einem Ex-vivo-Modell und inhibiert auch die Adhäsion von Leukocyten an Arteriolen in Hamstern, d.h. in vivo. Ihr Wirkungsmechanismus und die strukturellen Parameter, durch die ihre biologische Wirkung beeinflusst wird, einschließlich der absoluten Konfiguration der beiden stereogenen Zentren von Cyclamenol A, sind unbekannt.

Angesichts dieser wichtigen und ungelösten medizinischen und biologischen Fragestellungen und um Werkzeuge für die Aufklärung der biologischen Aktivität von Cyclamenol A bereitzustellen, haben wir uns mit der Synthese des Naturstoffs und einiger Analoga mit modifizierter biologischer Aktivität auseinandergesetzt. Hier beschreiben wir die Synthese von (9*S*,18*R*)-Cyclamenol A.

Bei der Entwicklung eines Synthesepfades musste das eine Z- und sechs E-Doppelbindungen enthaltende Polyensystem

[*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dr. M. Nazaré^[+]
Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie
Abteilung Chemische Biologie
Otto-Hahn-Straße 11, 44227 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-133-2499
E-mail: herbert.waldmann@mpi-dortmund.mpg.de
und
Universität Dortmund
Fachbereich 3, Organische Chemie

[+] Weitere Adresse:
Universität Karlsruhe
Institut für Organische Chemie

[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.