

ANGEWANDTE CHEMIE

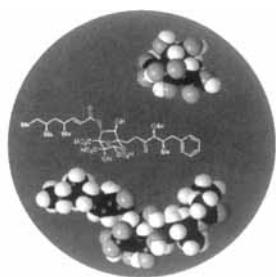
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/21

Seite 2209–2318

TITELBILD

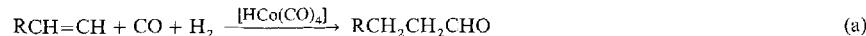
Das **Titelbild** zeigt oben das Kalottenmodell des wahrscheinlich höchstoxygenierten und komplexesten Fragments $C_{10}H_{12}O_{11}$ (!) eines bislang synthetisierten Naturstoffs, das zentrale Trioltricarbonsäure-Gerüst des Pilzmetaboliten Saragossasäure A/Squalestatin S1 (Formel und unteres Kalottenmodell). Wie keine andere Verbindung ist Saragossasäure A ein vielversprechender Kandidat für einen medizinisch anwendbaren Inhibitor der Squalensynthase, des Enzyms, das den ersten Schritt der Cholesterin-Biosynthese kontrolliert, und hat deshalb die Aufmerksamkeit von Biologen und Chemikern gleichermaßen auf sich gezogen. Die Synthese des zentralen Fragments und die erste Totalsynthese des Naturstoffs – ein weiteres „Rennen“ ist vorüber – beschreiben K. C. Nicolaou et al. auf den Seiten 2306 ff., 2309 ff. und 2312 ff. (Rot: Sauerstoff, schwarz: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff; Photographie: L. Gomez-Paloma, The Scripps Research Institute.)



AUFSÄTZE

Inhalt

Verworrne, kriegerische Zeiten, und dennoch gut dokumentiert: Aus der Frühzeit der industriellen, homogenen Katalyse mit Organometallkomplexen berichtet der Beitrag über Otto Roelen und die Entdeckungs- und Entwicklungsgeschichte der Oxosynthese. Darüber hinaus versucht er eine Antwort auf die Frage zu finden, warum es nicht zu einer Zusammenarbeit zwischen dem Industriechemiker Otto Roelen und dem Hochschulchemiker Walter Hieber kam, durch die das Erkennen der Oxosynthese (a) als einer homogen katalysierten Reaktion beschleunigt worden wäre.



B. Cornils*,
W. A. Herrmann,
M. Rasch 2219–2238

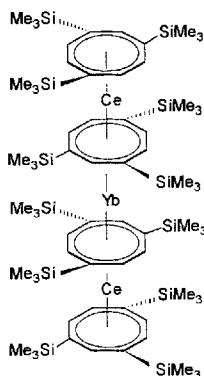
Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse

W. R. Fawcett*,
M. Opallo 2239–2252

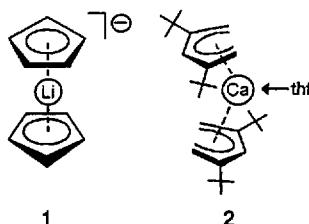
Die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen in polaren Lösungsmitteln

Nicht gerade leicht zu beschreiben sind Elektronentransfer(ET)-Reaktionen, in denen sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Form einer Verbindung in Lösung vorliegen, bei denen nur ein Elektron übertragen wird und bei denen keine chemischen Bindungen gebrochen oder gebildet werden. Wie können solch „einfache“ Reaktionen mit aussagekräftigen Modellen beschrieben werden? Welche experimentellen Methoden stehen für die Untersuchung gerade sehr schneller ET-Reaktionen zur Verfügung? Welchen Einfluß haben Lösungsmittel, Reaktanten und die Doppelschicht auf thermodynamische und kinetische Parameter? Kritische Antworten geben die Autoren in der vorliegenden Übersicht.

Ungewöhnliche Oxidationsstufen der Lanthanoide kommen in Komplexen vor, in denen Liganden wie Trimethylsilyl-substituierte Cyclooctatetraen-Anionen oder Imidazol-2-ylidene das Metall-Ion koordinieren. Diese vor zehn Jahren noch kaum beachteten Ln^{n+} -Komplextypen ($n \neq 3$) weisen Sandwich- und Oligodeckerstrukturen (siehe z.B. Bild rechts) auf oder enthalten carbenartig gebundene Liganden.



Der C_5 -Ligand in der Hauptgruppenelementchemie im Aufwind: Harder et al. gelangen kürzlich (*Angew. Chem.* 1994, 106, 1830) die Synthese und die Strukturanalyse des Lithiocen-Anions **1**, des einfachsten Sandwichkomplexes; Hanusa et al. (*Angew. Chem.* 1994, 106, 2300) stellen mit dem „offenen“ Calcothen **2** einen strukturell bemerkenswerten Erdalkalimetallkomplex her. Derartige Verbindungen sind nicht nur bindungstheoretisch von Bedeutung, sie interessieren auch als Ausgangsstoffe für technisch wichtige Prozesse.

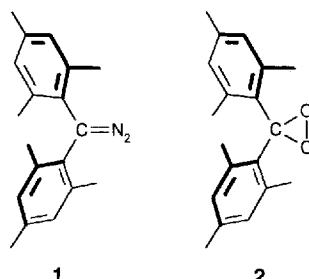


R. D. Fischer* 2253–2256

Organolanthanoid-Forschung weiter im Aufwind: eine vielversprechende Neubelebung der Organocer(IV)-Chemie und die ersten stabilen Lanthanoid(II/III)-Carbenkomplexe

ZUSCHRIFTEN

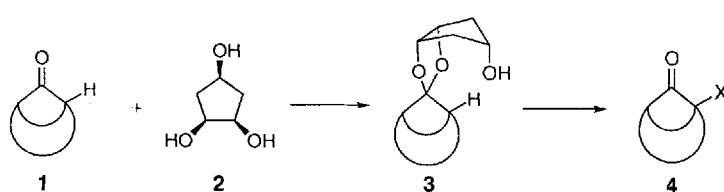
In 10 mg pro Ansatz ist das Dioxiran **2** präparativ aus dem Diazomethan **1** zugänglich. Bei **2** handelt es sich um das erste auch in Substanz bei Raumtemperatur stabile Dioxiran. Ein Intermediat seiner Synthese, höchstwahrscheinlich das Carbonyloxid, ließ sich bei -78°C in Lösung ebenfalls einige Stunden halten.



A. Kirschfeld,
S. Muthusamy,
W. Sander* 2261–2263

Dimesityldioxiran – ein in Substanz stabiles Dioxiran

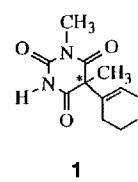
cis,cis-1,2,4-Cyclopentantriol **2** kann als Auxiliar für die gezielte Funktionalisierung an der Brückenkopfposition nicht enolisierbarer Ketone **1** dienen. An **3** sind Brückenkopfmetallierungen und -Radikalsubstitutionen unter Bildung von **4** möglich. Bei **1** kann es sich unter anderem um Homocubanon und Adamantanone handeln.



U. P. Spitz,
P. E. Eaton* 2263–2265

Brückenkopf-Funktionalisierung nicht enolisierbarer Ketone: erste präparativ nützliche Methoden

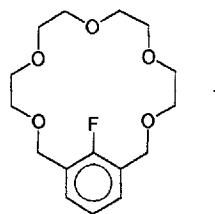
Unabhängig von der mobilen Phase gelingt die chromatographische Enantiomerentrennung von Hexobarbital **1** an der gleichen mit Chirasil-Dex belegten Fused-Silica-Kapillarsäule. Dies belegen die hier beschriebenen Trennungen mit gasförmigem H_2 , überkritischem CO_2 und Borat/Phosphat-Puffer/Acetonitril (sowohl Säulen- als auch Kapillarelektronenchromatographie).



V. Schurig*, M. Jung,
S. Mayer, S. Negura,
M. Fluck, H. Jakubetz 2265–2267

Enantioselektive Trennung von Hexobarbital durch GC, SFC, LC und CEC an einer mit Chirasil-Dex belegten Kapillarsäule

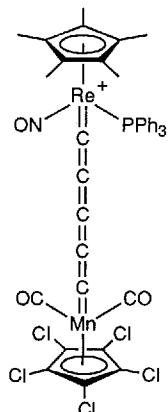
σ-Donorbindung durch das Fluoratom oder η^2 -Koordinierung durch die C-F-Bindung des Fluorarens? Dies sind zwei Alternativen für die Koordination von Barium im Makrocyclus **1**, in dem eine C-F-Bindung auf den Mittelpunkt der Krone gerichtet ist. Um bis zu 9 ppm verschieben sich bei der Komplexierung von Metall-Ionen die ^{19}F -NMR-Signale von ähnlichen Fluor-Makrocyclen, was diese Verbindungen als Metall-Ionen-Sensoren attraktiv macht.



- H. Plenio*,
R. Diodone 2267–2269

Komplexe partiell fluorierter Makrocyclen mit Metall-Fluor- σ -Donorbindung und ihre Eignung als Metall-Ionen-Indikatoren

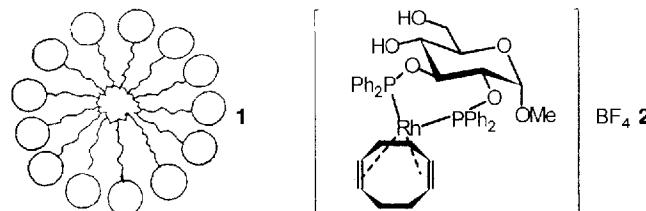
Die längste bisher bekannte C_s -Brücke zwischen zwei einzelnen Metallzentren enthält der lichtempfindliche Dimetallkomplex **1**, dessen Struktur sich am besten durch die Cumulen-Grenzformel $^+ \text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Mn}$ wieder geben lässt. Eine sehr intensive Rhenium-Mangan-Charge-Transfer-Bande bei 480 nm ($\epsilon = 60\,500\, \text{M}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$) zeigt, daß der C_s -Ligand als „molekularer Draht“ fungiert. Gegenion: BF_4^- .



- W. Weng, T. Bartik,
J. A. Gladysz* 2269–2272

Auf dem Weg zur Verknüpfung einzelner Metalle durch „eindimensionale Kohlenstoffdrähte“: Ladungstransfer zwischen terminalen Rhenium- und Manganzentren über ein C_s -Cumulen

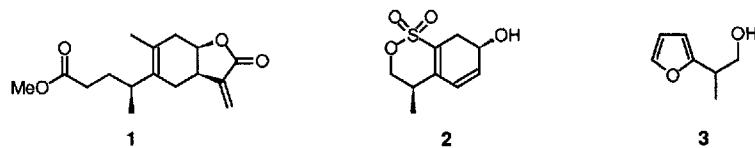
Micellbildner oder polymerisierte Micellen **1** erhöhen nicht nur die Geschwindigkeit der Hydrierung von (Z) -2-N-Acyldehydroaminoäureestern in Wasser, sondern auch deren Enantioselektivität. Der neue Präkatalysator **2** zeigt eine hohe Sensibilität der optischen Induktion gegenüber achiralen Modifikatoren.



- A. Kumar, G. Oehme*,
J. P. Roque, M. Schwarze,
R. Selke* 2272–2275

Enantioselektivitätssteigerung bei asymmetrischen Hydrierungen in Wasser unter dem Einfluß von Tensiden oder polymerisierten Micellen

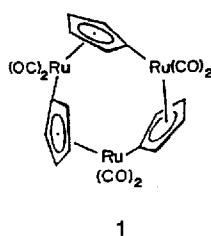
Drei Schlüsselschritte kennzeichnen die hoch stereoselektive Synthese der Titelverbindung **1**: eine thermodynamisch kontrollierte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion des Vinylsulfonsäureesters von **3**, die radikalische Cyclisierung eines Derivats von **2** und eine reduktive Sultonspaltung. Damit umfaßt diese Synthese ausgehend von 2-Acetyl furan nur 15 Stufen.



- P. Metz*, J. Stötting,
M. Läge, B. Krebs 2275–2276

Eine kurze und hoch stereoselektive Synthese des 1,10-*sec*-Eudesmanolids Ivanguolin

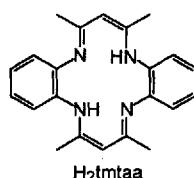
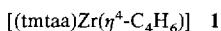
Ein Ruthenium-Cyclotrimer ohne Metall-Metall-Bindung, der hochsymmetrische Dreikernkomplex **1**, bildet sich unter milden Bedingungen bei der Umsetzung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Diazocyclopentadien. Durch Insertion von Cyclopentadienyl-Einheiten in Ru-Ru-Bindungen entstehen außerdem $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_5\text{H}_4)]$ und das Cyclodimer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$.



- A. J. Arce*, Y. De Sanctis,
J. Manzur,
M. V. Capparelli 2277–2279

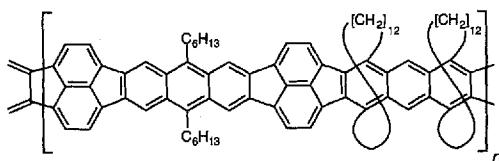
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)_3]$: durch Insertion von C_5H_4 -Einheiten in die Metall-Metall-Bindungen von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ zum ersten Ru_3C_3 -Ring

Als Modellreaktion für den Eintritt eines reaktiven Substrats in die Koordinationssphäre von Metallkomplexen kann die reversible Bindung von Pyridin im Komplex **1** angesehen werden. **1** ist das erste Beispiel für einen Komplex mit makrocyclischem Liganden, der eine Metall-Butadien-Einheit enthält.

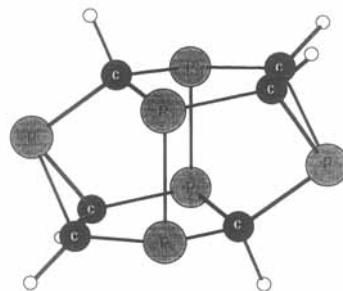


- L. Giannini, E. Solari,
C. Floriani*,
A. Chiesi-Villa,
C. Rizzoli 2279–2281

Als eine reguläre Abfolge von Naphthalin- und Anthraceneinheiten kann das Rückgrat des Polymers **1** aufgefaßt werden, wie Geometrieoptimierungen ergaben. Das „molekulare Brett“ **1** ist durch Dehydratisierung entsprechender O-überbrückter, gesättigter Vorstufen zugänglich und interessiert auch für Anwendungen auf Gebieten wie der nichtlinearen Optik und der Elektrolumineszenz.

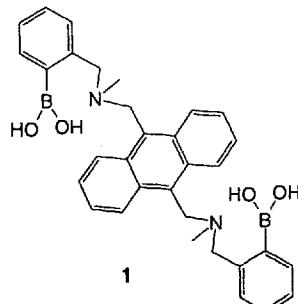
**1**

Aus sechs Phosphaalkin-Einheiten ist die Organophosphorverbindung $\text{P}_6\text{C}_6t\text{Bu}_6$ **1** aufgebaut. Ihre Struktur im Kristall kann man sich abgeleitet denken vom entsprechenden Tetraphosphacuban, bei dem zwei gegenüberliegende Kohlenstoffecken durch CCP-Dreiringe ersetzt sind. Das Hexamer **1** hat somit die gleiche Struktur wie der D_{3d} -symmetrische $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoff $p-[3^2.5^6]$ Octahedran und das hypothetische P_{12} .



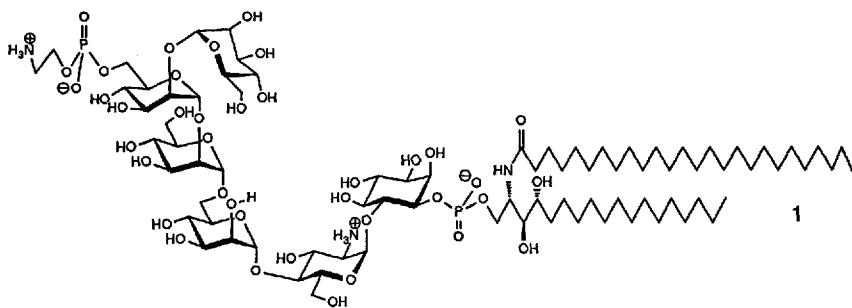
- V. Caliman,
P. B. Hitchcock, J. F. Nixon*,
M. Hofmann,
P. von R. Schleyer* 2284–2286

Geringe D-Fructose- und D-Galactosekonzentrationen stören den Nachweis von D-Glucose mit dem Fluoreszenzindikator **1** nicht. Die Diboronsäure **1** ist einfach zu synthetisieren und bildet eine spaltenförmige Struktur, in der Monosaccharide mit unterschiedlicher Selektivität gebunden werden können. Die Zucker-Diboronsäure-1 :1-Komplexe lassen sich durch ihre Fluoreszenz gut nachweisen.



- T. D. James,
K. R. A. S. Sandanayake,
S. Shinkai* 2287–2289

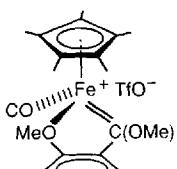
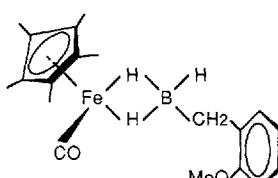
Hochkonvergent und gleichzeitig variabel ist die hier beschriebene Synthese des GPI-Ankers **1** aus vier Bausteinen, die alle aus einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind.



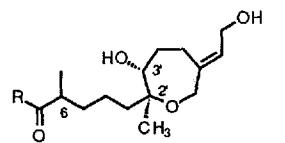
- T. G. Mayer, B. Kratzer,
R. R. Schmidt* 2289–2293

Synthese eines GPI-Ankers der Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*)

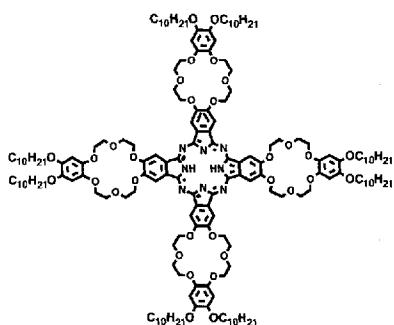
Insertion eines BH_3 -Moleküls unter gleichzeitiger Reduktion ist das Resultat der Reaktion von **1** mit NaBH_4 . Diese ungewöhnliche Bildung von **2** dürfte auf das Vorliegen der MeO -Gruppe als labiler Teil eines chelatisierenden Liganden zurückzuführen sein.

**1****2**

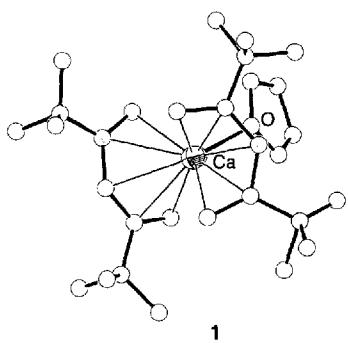
Drei Palladium-katalysierte Schritte kennzeichnen die hier vorgestellte erste asymmetrische Totalsynthese von **1**, einem Bestandteil empfängnisverhüttend wirkender Pflanzenextrakte: Allylalkylierung, Wacker-Oxidation und carbonylierende Kupplung.

**1**, R = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ Zoapatanol

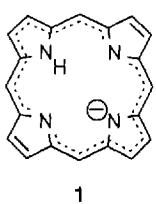
Isolierte Fasern mit molekularer Dicke, die mehr als 10^4 Moleküle enthalten, liegen in dem aus **1** in Chloroform gebildeten Gel vor. Diese Molekülstapel lassen sich als mehradrige molekulare Kabel ansehen, die aus einem Phthalocyaninstapel, vier Kronenetherstapeln und einem umgebenden Kohlenwasserstoffmantel aufgebaut sind.

**1**

Eher wie ein Übergangsmetall als wie ein Hauptgruppenelement verhält sich Calcium, wenn es mit 2,4-Di-*tert*-butylpentadienyl als Liganden ein „offenes“ Metallocen bildet. Die Titelverbindung **1** (Strukturbild rechts) enthält wie Pentadienylkomplexe der Übergangsmetalle pentahapto anstelle monohapto gebundene Liganden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Übergangsmetallkomplexen sind die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in der Titelverbindung jedoch deutlich länger als die der analogen Cyclopentadienylkomplexe. Darüber hinaus sind die Pentadienylliganden in **1** *anti*-ekliptisch orientiert, was präzedenzlos für offene Metallocene ist.



Ein absoluter $\text{p}K_a$ -Wert von ca. 36 in Acetonitril resultiert für Porphyrin aus der Umsetzung mit Phosphazenbasen. Das Monoanion **1** ist in aprotischen Lösungsmitteln stabil und wurde spektroskopisch charakterisiert. Die Tautomerie in **1** ist erheblich schneller als die in der Stammverbindung, vermutlich weil sie in **1** entartet ist.

**1**

S. Nlate, P. Guénot,
S. Sinbandhit, L. Toupet,
C. Lapinte,
V. Guerchais* 2294–2296

Ein Carbeneisen-Chelatkomplex als Quelle für ein Ferraboranderivat

B. M. Trost*, P. D. Greenspan,
H. Geissler, J. H. Kim,
N. Greeves 2296–2298

Totalsynthese von (+)-2'S,3'R-Zoapatanol

C. F. van Nostrum,
S. J. Picken,
R. J. M. Nolte* 2298–2300

Durch Selbstorganisation zu einem mehradrigen molekularen Kabel mit einer Länge von einigen Mikrometern

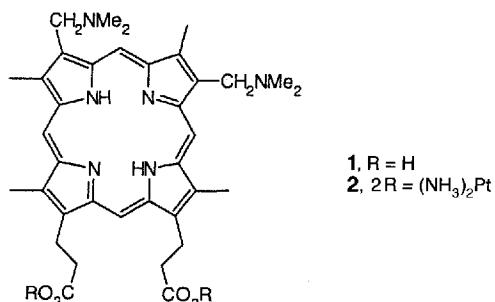
J. S. Overby,
T. P. Hanusa* 2300–2302

Synthese und Struktur des „offenen“ Calococens $[(t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}\cdot\text{thf}]$

J. Braun, C. Hasenfratz,
R. Schwesinger,
H.-H. Limbach* 2302–2304

Die freie Porphyrinsäure und ihr konjugiertes Monoanion

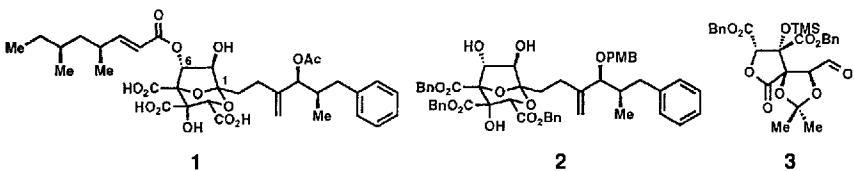
Von 0 auf 37% bzw. von 19 auf 62% erhöht sich die Zellaktivitätsabnahme, wenn nicht der freie Ligand **1, sondern sein $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$ -Komplex **2** nur im Dunkeln oder zuerst im Dunkeln und dann unter IR-Bestrahlung auf Tumorzellen einwirkt.**



H. Brunner*,
H. Obermeier 2305–2306

Platin(II)-Komplexe mit Porphyrinliganden – additive cytotoxische und photodynamische Wirkung

Schritt um Schritt zur ersten Totalsynthese: Saragossasäuren/Squalestatine können möglicherweise als Therapeutika für die Senkung des Serum-Cholesterinspiegels eingesetzt werden. Die wichtigste Verbindung dieser neuartigen Naturstoffklasse, der wirkungsvolle Squalensynthase-Inhibitor Saragossasäure A/Squalestatin S1 **1**, wurde nun über die Schlüsselzwischenstufen **2** und **3** synthetisiert. Zunächst wurden dazu die Schlüsselsequenz (**2 → 1**) erarbeitet und die Seitenketten an C1 und C6 in effizienten asymmetrischen Synthesen hergestellt. Die erste Synthese des hochoxygeinerten Gerüstes der Saragossasäuren/Squalestatine gelang ausgehend von einem einfachen prochiralen Dien über die Zwischenstufe **3**. Darauf aufbauend wurde ein Syntheseweg **3 → 2** entwickelt, so daß die Totalsynthese erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Bn = Benzyl, PMB = para-Methoxybenzyl, TMS = Trimethylsilyl.



K. C. Nicolaou*, E. W. Yue, Y. Naniwa,
F. De Riccardis, A. Nadin, J. E. Leresche,
S. La Greca, Z. Yang 2306–2309

Saragossasäure A/Squalestatin S1: synthetische und retrosynthetische Untersuchungen

K. C. Nicolaou*, A. Nadin,
J. E. Leresche, S. La Greca, T. Tsuri,
E. W. Yue, Z. Yang 2309–2312

Synthese des ersten vollständig funktionalisierten Gerüstes der Saragossasäuren/Squalestatine

K. C. Nicolaou*, A. Nadin, J. E. Leresche,
E. W. Yue, S. La Greca 2312–2313

Totalsynthese von Saragossasäure A/Squalestatin S1

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Comprehensive Dictionary of Physical Chemistry · L. Ulický, T. J. Kemp

D. H. Rouvray 2315

Methods of Immunological Analysis, Vols. 1–3 · R. F. Masseyeff, W. H. Albert,
N. A. Staines

K.-H. Glüsenkamp 2316

Organic Chemistry Using Clays · M. Balogh, P. Laszlo
Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions · Y. Izumi, K. Urabe,
M. Onaka

G. Pandey 2317

The Quiet Revolution. Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry ·
A. J. Rocke

G. B. Kauffman 2318

Autorenregister und Konkordanz A–227

Neue Produkte A–211

Vorschau A–228

Wer? Was? Wo? A–217

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