

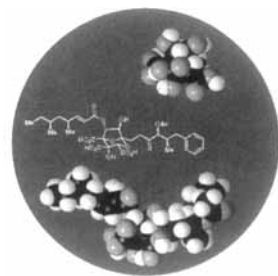
# ANGEWANDTE CHEMIE

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 Squalensynthese, 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

**Verworrene, 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 Oxo-synthese. 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 Oxo-synthese (a) als einer homogen katalysierten Reaktion beschleunigt worden wäre.



**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.

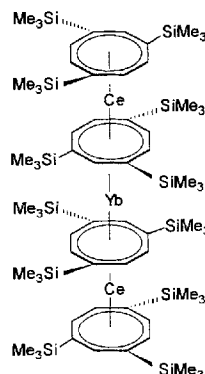
B. Cornils\*,  
W. A. Herrmann,  
M. Rasch ..... 2219–2238

Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse

W. R. Fawcett\*,  
M. Opallo ..... 2239–2252

Die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen in polaren Lösungsmitteln

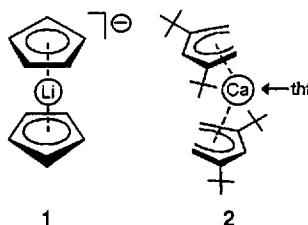
**Ungewöhnliche Oxidationsstufen** der Lanthanoide kommen in Komplexen vor, in denen Liganden wie Trimethylsilyl-substituierte Cyclooctatetraen-Anionen oder Imidazol-2-ylidene das Metall-Ion koordinieren. Diese vor zehn Jahren noch kaum beachteten  $\text{Ln}^{n+}$ -Komplextypen ( $n \neq 3$ ) weisen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



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

**Der  $\text{C}_5$ -Ligand in der Hauptgruppenelementchemie im Aufwind:** Harder et al. gelangen kürzlich (*Angew. Chem.* 1994, 106, 1830) die Synthese und die Strukturanalyse des Lithocen-Anions **1**, des einfachsten Sandwichkomplexes; Hanusa et al. (*Angew. Chem.* 1994, 106, 2300) stellten mit dem „offenen“ Calcoen **2** einen strukturell bemerkenswerten Erdalkalimetallkomplex her. Derartige Verbindungen sind nicht nur bindungstheoretisch von Bedeutung, sie interessieren auch als Ausgangsstoffe für technisch wichtige Prozesse.

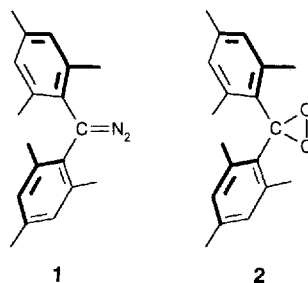


D. Stalke\* ..... 2256–2259

Das Lithocen-Anion und „offenes“ Calcoen – neue Anstöße in der Chemie der Alkali- und Erdalkalimetallocene

## ZUSCHRIFTEN

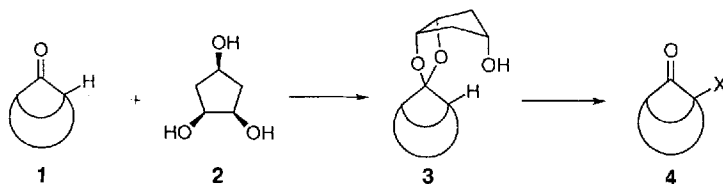
**In 10 mg pro Ansatz** ist das Dioxiran **2** präparativ aus dem Diazomethan **1** zugänglich. Bei **2** handelt es sich um das erste auch in Substanz bei Raumtemperatur stabile Dioxiran. Ein Intermediat seiner Synthese, höchstwahrscheinlich das Carbonyloxid, ließ sich bei  $-78^\circ\text{C}$  in Lösung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



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

Dimesityldioxiran – ein in Substanz stabiles Dioxiran

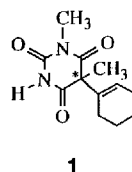
*cis,cis*-1,2,4-Cyclopentantriol **2** kann als Auxiliar für die gezielte Funktionalisierung an der Brückenkopfposition nicht enolisierbarer Ketone **1** dienen. An **3** sind Brückenkopfmattierungen und -Radikalsubstitutionen unter Bildung von **4** möglich. Bei **1** kann es sich unter anderem um Homocubanon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



U. P. Spitz,  
P. E. Eaton\* ..... 2263–2265

Brückenkopf-Funktionalisierung nicht enolisierbarer Ketone: erste präparativ nützliche Methoden

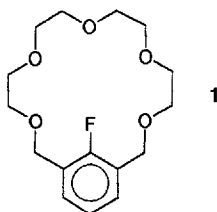
**Unabhängig von der mobilen Phase** gelingt die chromatographische Enantiomerentrennung von Hexobarbital **1** an der gleichen mit Chirasil-Dex belegten Fused-Silica-Kapillarsäule. Dies belegen die hier beschriebenen Trennungen mit gasförmigem  $\text{H}_2$ , überkritischem  $\text{CO}_2$  und Borat/Phosphat-Puffer/Acetonitril (sowohl Säulen- als auch Kapillarelektrochromatographie).



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

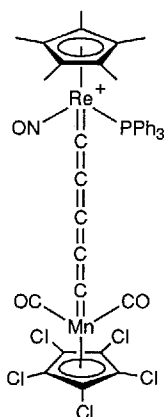
**$\sigma$ -Donorbindung durch das Fluoratom** oder  $\eta^2$ -Koordination durch die C-F-Bindung des Fluorarens? Dies sind zwei Alternativen für die Koordination von Barium im Makrocyclen **1**, in dem eine C-F-Bindung auf den Mittelpunkt der Krone gerichtet ist. Um bis zu 9 ppm verschieben sich bei der Komplexierung von Metall-Ionen die  $^{19}\text{F}$ -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- $\sigma$ -Donorbindung und ihre Eignung als Metall-Ionen-Indikatoren

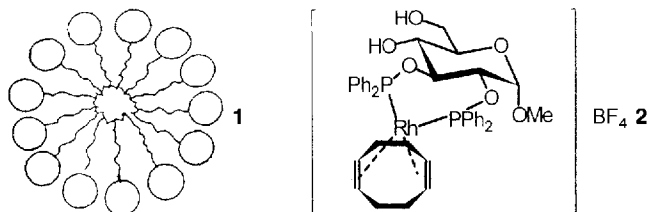
Die längste bisher bekannte  $\text{C}_n$ -Brücke zwischen zwei einzelnen Metallzentren enthält der lichtempfindliche Dimetallkomplex **1**, dessen Struktur sich am besten durch die Cumulen-Grenzformel  $^+\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Mn}$  wieder geben läßt. Eine sehr intensive Rhenium-Mangan-Charge-Transfer-Bande bei 480 nm ( $\epsilon = 60\,500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, daß der  $\text{C}_5$ -Ligand als „molekularer Draht“ fungiert. Gegenion:  $\text{BF}_4^-$ .



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  $\text{C}_5$ -Cumulen

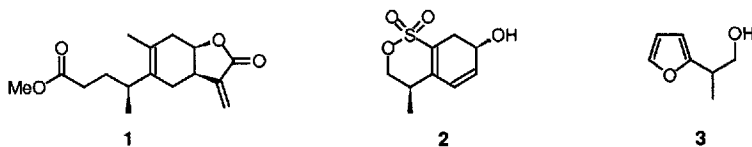
**Micellbildner oder polymerisierte Micellen** **1** erhöhen nicht nur die Geschwindigkeit der Hydrierung von (Z)-2-N-Acyldehydroaminosäureestern in Wasser, sondern auch deren Enantioselektivität. Der neue Präkatalysator **2** zeigt eine hohe Sensibilität der optischen Induktion gegenüber achiralen Modifikatoren.



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

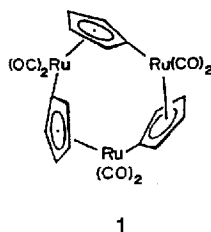
**Drei Schlüsselschritte** kennzeichnen die hoch stereoselektive Synthese der Titelverbindung **1**: eine thermodynamisch kontrollierte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion des Vinylsulfonsäureesters von **3**, die radikalische Cyclisierung eines Derivats von **2** und eine reduktive Sultonspaltung.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



P. Metz\*, J. Stölting,  
M. Läge, B. Krebs ..... 2275–2276

Eine kurze und hoch stereoselektive Synthese des 1,10-*seco*-Eudesmanolids Ivanguilin

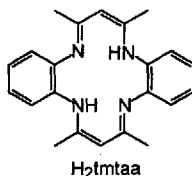
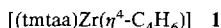
**Ein Ruthenium-Cyclotrimer ohne Metall-Metall-Bindung**, der hochsymmetrische Dreikernkomplex **1**, bildet sich unter milden Bedingungen bei der Umsetzung von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit Diazocyclopentadien. Durch Insertion von Cyclopentadienyl-Einheiten in Ru-Ru-Bindungen entstehen außerdem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

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

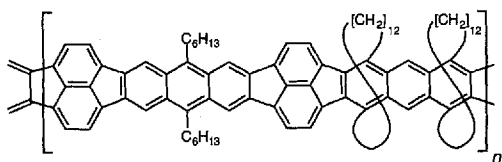
**Als Modellreaktion für den Eintritt eines reaktiven Substrats in die Koordinationssphäre von Metallkomplexen** kann die reversible Bindung von Pyridin im Komplex **1** angesehen werden. **1** ist das erste Beispiel für einen Komplex mit makrocyclischem Liganden, der eine Metall-Butadien-Einheit enthält.



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

Tetraaza[14]annulenzirconium(IV)-Komplexe mit Butadien-Liganden und ihre Verwandtschaft mit Bis(cyclopentadienyl)-zirconium(IV)-Komplexen

**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.

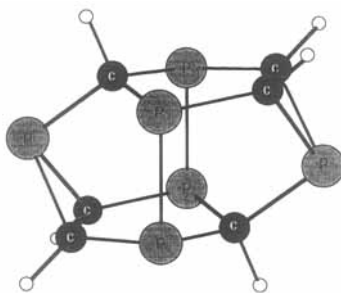


**1**

M. Löffler, A.-D. Schlüter\*,  
K. Geßler, W. Saenger,  
J.-M. Toussaint,  
J.-L. Brédas ..... 2281–2284

Synthese eines vollständig ungesättigten „molekularen Brettes“

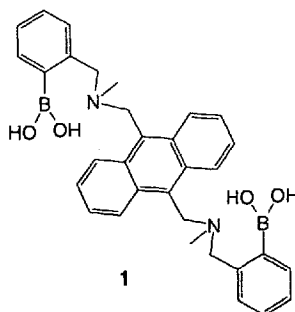
**Aus sechs Phosphaalkin-Einheiten** ist die Organophosphorverbindung  $\text{P}_6\text{C}_6\text{tBu}_6$  **1** aufgebaut. Ihre Struktur im Kristall kann man sich ableiten denken vom entsprechenden Tetraphosphacuban, bei dem zwei gegenüberliegende Kohlenstoffecken durch CCP-Dreiringe ersetzt sind. Das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



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

Ein neues Hexamer von  $\text{tBuCP}$ : Synthese, Struktur und theoretische Untersuchungen

**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.

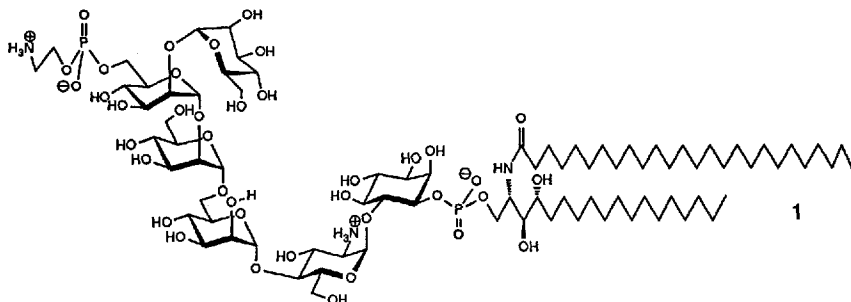


**1**

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

Ein glucosespezifischer molekularer Fluoreszenzsensor

**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.

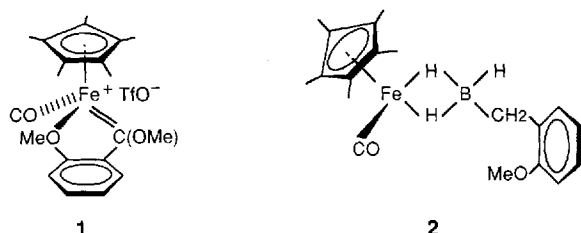


**1**

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

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

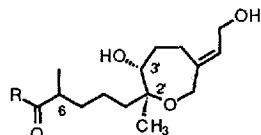
**Insertion eines  $\text{BH}_3$ -Moleküls** unter gleichzeitiger Reduktion ist das Resultat der Reaktion von **1** mit  $\text{NaBH}_4$ . Diese ungewöhnliche Bildung von **2** dürfte auf das Vorliegen der MeO-Gruppe als labiler Teil eines chelatisierenden Liganden zurückzuführen sein.



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

Ein Carbeneisen-Chelatkomplex als Quelle  
für ein Ferraboranderivat

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

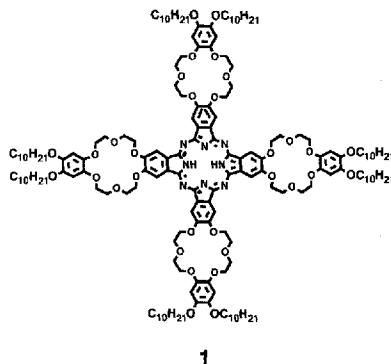


**1**,  $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2$  Zoapatanol

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

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

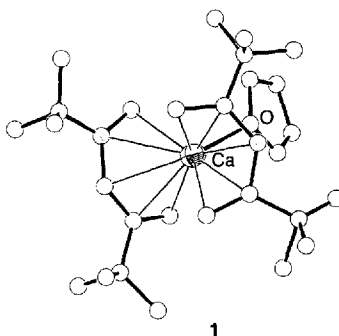
**Isolierte Fasern mit molekularer Dik-ke**, die mehr als  $10^4$  Moleküle enthalten, liegen in dem aus **1** in Chloroform gebildeten Gel vor. Diese Molekülstapel lassen sich als mehradrige molekulare Kabel ansehen, die aus einem Phthalocyaninstapel, vier Kronenetherstapeln und einem umgebenden Kohlenwasserstoffmantel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



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

Durch Selbstorganisation zu einem mehr-  
adrigen molekularen Kabel mit einer Länge  
von einigen Mikrometern

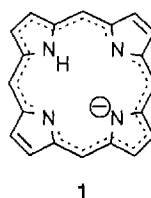
**Eher wie ein Übergangsmetall als wie ein Hauptgruppenelement** verhält sich Calcium, wenn es mit 2,4-Di-*tert*-butylpentadienyl als Liganden ein „offenes“ Metallocen bildet. Die Titelverbindung **1** (Strukturbild rechts) enthält wie Pentadienylkomplexe der Übergangsmetalle pentahapto anstelle monohapto 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.



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

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

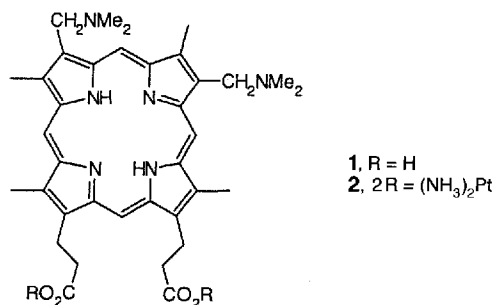
**Ein absoluter  $\text{pK}_a$ -Wert von ca. 36** in Acetonitril resultiert für Porphyrin aus der Umsetzung mit Phosphazenenbasen. Das Monoanion **1** ist in aprotischen Lösungsmitteln stabil und wurde spektroskopisch charakterisiert. Die Tautomerie in **1** ist erheblich schneller als die in der Stammverbindung,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



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

Die freie Porphyrinsäure und ihr konjugier-  
tes Monoanion

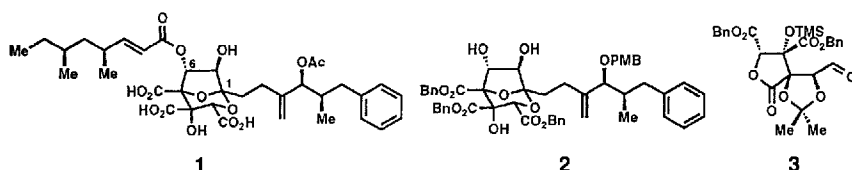
Von 0 auf 37% bzw. von 19 auf 62% erhöht sich die Zellaktivitätsabnahme, wenn nicht der freie Ligand **1**, sondern sein  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$ -Komplex **2** nur im Dunkeln oder zuerst im Dunkeln und dann unter IR-Bestrahlung auf Tumorzellen einwirkt.



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 Therapeutica für die Senkung des Serum-Cholesterinspiegels eingesetzt werden. Die wichtigste Verbindung dieser neuartigen Naturstoffklasse, der wirkungsvolle Squalensynthese-Inhibitor Saragossasäure A/Squalestatin S1 **1**, wurde nun über die Schlüsselzwischenstufen **2** und **3** synthetisiert. Zunächst wurden dazu die Schlußsequenz (**2** → **1**) erarbeitet und die Seitenketten an C1 und C6 in effizienten asymmetrischen Synthesen hergestellt. Die erste Synthese des hochoxygenierten Gerüsts 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. Tsuru,  
E. W. Yue, Z. Yang ..... 2309–2312

Synthese des ersten vollständig funktionalisierten Gerüsts 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.