

ANGEWANDTE CHEMIE

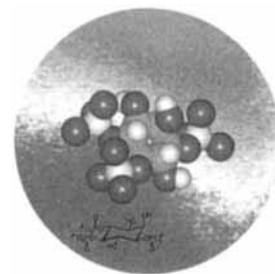
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/18

Seite 2061–2220

TITELBILD

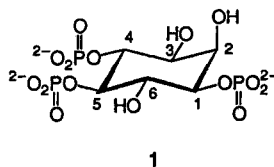
Das Titelbild zeigt ein Kalottenmodell des Ca^{2+} -mobilisierenden sekundären Botenstoffs D-*myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat sowie im Hintergrund die mit Pseudofarben wiedergegebenen Ca^{2+} -Konzentrationen in einem Ei des Seeigels, in das ein $[\text{Ca}^{2+}]$ -abhängiger Fluoreszenzindikator eingespritzt wurde. Ein Spermium hat an das Ei gebunden und dadurch eine Ca^{2+} -Konzentrationswelle ausgehend von links unten ausgelöst (grün: $[\text{Ca}^{2+}]$ niedrig (ca. 100 nM; Ruhezustand), rot: $[\text{Ca}^{2+}]$ hoch (einige μM), gelb: Zwischenbereich). Die lokale Erhöhung der Ca^{2+} -Konzentration an der Anbindungsstelle pflanzt sich als regenerative, Inosit-1,4,5-trisphosphat-vermittelte Welle über die ganze Eizelle fort. Mehr über Inositphosphat-gesteuerte Vorgänge berichten B. V. L. Potter und D. Lampe auf den Seiten 2085 ff. Die Autoren danken Dr. A. Galione, Oxford University, für die Abbildung der Seeigel-Eifärbung und Herrn K. Smith sowie Dr. A. S. Thompson, University of Bath, für die Molecular-Modeling-Rechnungen.



AUFSÄTZE

Inhalt

Zu einer Renaissance in der Inositphosphatchemie hat die Entdeckung der Rolle von *myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat **1** als sekundärer Botenstoff vor zwölf Jahren geführt: Es wurden zahlreiche Methoden zur Synthese von regiospezifisch geschützten Inositen sowie von optisch aktiven Inositphosphat-Regioisomeren und deren Analoga zur Aufklärung der biologischen Rolle einiger der verwirrend vielfältigen natürlichen Inositphosphate entwickelt. Erste pharmakologische und biochemische Wirkstoffe zum Eingriff in zelluläre Signalübertragungswege sind bereits heute verfügbar.



B. V. L. Potter*, D. Lampe ... 2085–2125

Die Chemie der Inositlipid-vermittelten zellulären Signalübertragung

Mit modernen massenspektrometrischen Verfahren sind viele Informationen über Reaktionen (Reaktivitätsmuster, Selektivität, Intermediate) mit Hilfe von Experimenten in der Gasphase zugänglich. Wenn auch beispielsweise die Ergebnisse von Oxidationen mit MO^+ -Ionen durch die speziellen Reaktionsbedingungen von Gasphasenexperimenten (isolierte, geladene Moleküle ohne Gegenionen, hochverdünnte Atmosphäre, strikt bimolekulare Umwandlungen) nicht direkt auf die Analogreaktionen in kondensierter Phase übertragbar sind, so können dennoch Elementarschritte verstanden werden, deren Kenntnis man zum rationalen Design der entsprechenden Katalysatoren benötigt.

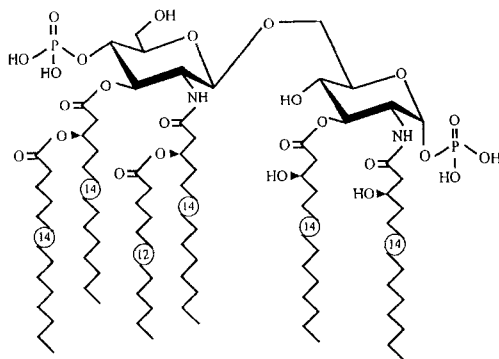
D. Schröder,
H. Schwarz* 2126–2150

Aktivierung von C–H- und C–C-Bindungen durch „nackte“ Übergangsmetalloxidkationen in der Gasphase

Von spekulativen zu handhabbaren Verbindungen: Gleich zwei Arbeitsgruppen gelang auf unabhängigen Wegen die Synthese der lang gesuchten Metallkomplexe mit terminalen Phosphido(P^{3-})-Liganden, und beide Arbeiten sind in dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie* zu finden. Cummins et al. berichten auf Seite 2181 ff. über die Synthese von **1**, Schrock et al. auf Seite 2184 ff. über die Synthese von **2**. Neben Phosphaalkinen $RC\equiv P$ sind dies die ersten Verbindungen mit einfach koordiniertem Phosphor und für Theoretiker und präparativ arbeitende Chemiker gleichermaßen von Interesse. $R = C(CD_3)_2CH_3$; $Ar = 3,5-C_6H_3Me_2$; $N_3N = (Me_3SiNCH_2CH_2)_3N$; $M = Mo, W$.



Vom Acylierungs- und Phosphorylierungsmuster ist die Wirksamkeit von Disaccharid-Antagonisten abhängig, die das toxische Prinzip von Sepsis auslösenden Endotoxinen Gram-negativer Bakterien – das Lipid A von *Escherichia coli* (Bild rechts) – hemmen. Solche Antagonisten, die bislang keine toxische Aktivität beim Menschen zeigen, konnten nun synthetisiert werden.



M. Scheer* 2151–2153

Terminale E_1 -Liganden aus Elementen der Gruppe 15

O. Holst* 2154–2156

Endotoxin-Antagonisten: potentielle Therapeutica der Gram-negativen Sepsis

KORRESPONDENZ

Nicht der Name ist entscheidend: Eine metallische Bindung beschreibt immer das Gleiche, egal wie man sie nennt. Diese Korrespondenz behandelt den Sinn der Verwendung bestimmter semantischer Begriffe für die Beschreibung der Ergebnisse genauer mathematischer Rechnungen. Exakte Begriffsdefinitionen lösen das Dilemma nicht, aber Fallen lassen sich vermeiden, wenn man die Annahmen kennt, die sich hinter den Rechenvorschriften verbergen.

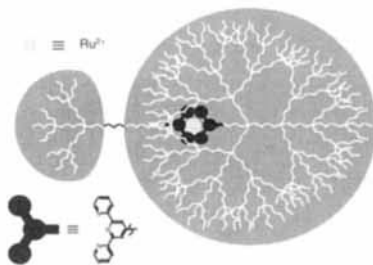
L. C. Allen*, J. K. Burdett* 2157

J. C. Schön* 2158

The Metallic Bond—Dead or Alive? Kommentar und Antwort

ZUSCHRIFTEN

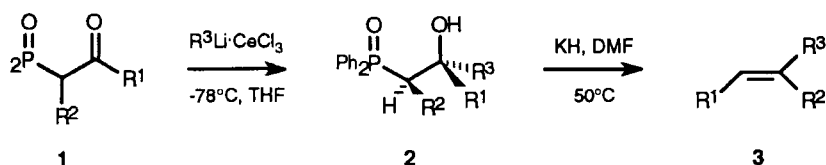
Mit dem gezielten Einbau von Terpyridin-Metallkomplexen lassen sich, wie im Bild rechts schematisch dargestellt, zwei Dendrimere definiert miteinander verknüpfen. Die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums hängen dabei von der Dendrimerumgebung ab.



G. R. Newkome*, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann 2159–2162

Wege zu dendritischen Netzwerken: Bis-Dendrimere durch Verknüpfung von Kaskadenmolekülen über Metallzentren

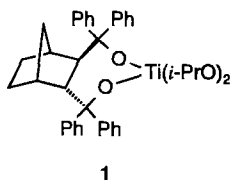
Horner-Schlüsselintermediate **2** für die Synthese trisubstituierter Olefine **3** mit definierter Stereochemie können leicht durch stereoselektive Alkylierung von α -Alkyl- β -ketophosphinoxiden **1** mit $RLi-CeCl_3$ -Komplexen in THF bei $-78^\circ C$ erhalten werden. Die Zersetzung mit KH führt mit exzellenter Diastereoselektivität zu trisubstituierten Alkenen.



G. Bartoli*, E. Marcantoni, L. Sambri, M. Tamburini 2163–2164

Cer(III)-chlorid-unterstützte nucleophile Addition von Organolithiumreagentien an α -Alkyl- β -ketophosphinoxide: eine neue Methode für die Synthese stereochemisch definierter trisubstituierter Olefine

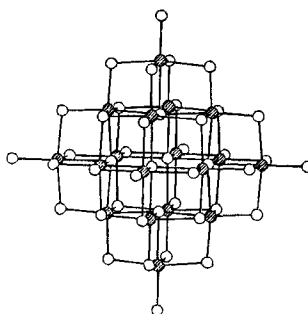
Eine neue Anwendung von chiralen Titanaten wie 1 ist die Katalyse der asymmetrischen Addition von Boranen an eine Ketocarbonylfunktion. Dabei werden chirale Alkohole in guten Enantiomerenüberschüssen erhalten ((*S*):(*R*) = 65:35 bis 92:8).



G. Giffels, C. Dreisbach, U. Kragl,
M. Weigerding, H. Waldmann,
C. Wandrey* 2165–2166

Chirale Titanalkoxide als Katalysatoren zur enantioselektiven Reduktion von Ketonen mit Boranen

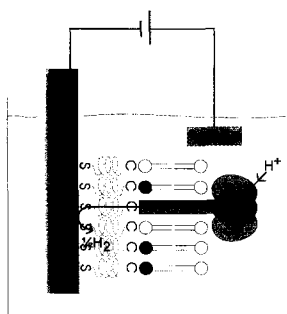
So einfach die Synthese, so ungewöhnlich ist die Struktur des Anions $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ im Festkörper (siehe Bild). Als Ausschnitt aus der NaCl-Struktur handelt es sich um das bisher größte Iodoplumbat mit diskreten Anionen. Das Anion wird als Tetrabutylammoniumsalz bei der Reaktion von PbI_2 mit NaI in Aceton in Form stark lichtbrechender gelber, oktaedrischer Kristalle erhalten.



H. Krautscheid*,
F. Vielsack 2166–2168

$[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ – ein Iodoplumbat ungewöhnlicher Struktur

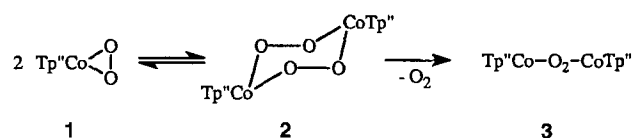
Durch Fusion mit ATPase-haltigen Liposomen bilden monomolekulare Lipidfilme mit Peptidspacergruppen, die in situ auf Goldsubstraten präpariert wurden, spontan definierte Lipiddoppelschichten. Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und elektrochemische Messungen weisen darauf hin, daß die Lipidschichten das Enzym inkorporiert enthalten können (schematische Darstellung rechts). Die Aktivität des Enzyms, d.h. die Protonentranslokation durch die Lipidschicht, bleibt erhalten, wie elektrochemische Messungen der Protonenentladung an der Gold-elektrode zeigen.



R. Naumann*, A. Jonczyk, R. Kopp,
J. van Esch, H. Ringsdorf, W. Knoll,
P. Gräber 2168–2171

Inkorporation von Membranproteinen in festkörperunterstützte planare Lipidfilme

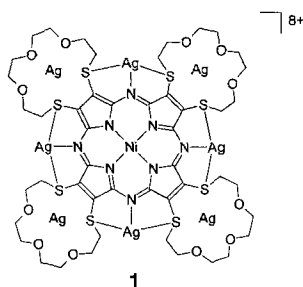
Einen sechsgliedrigen Co_2O_4 -Ring in Sesselkonformation weist das diamagnetische Dimer 2 auf, das im Gleichgewicht mit seinem Co^{II} -Monomer 1 vorliegt ($\Delta H = -14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S = -60 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Die Dimerisierung von 1 und die Abspaltung von O_2 aus 2 zu 3 sind Reaktionsschritte bei der Sauerstoffaktivierung. TP" = Hydrotris(3-isopropyl-5-methylpyrazolyl)borat.



O. M. Reinaud, G. P. A. Yap,
A. L. Rheingold,
K. H. Theopold* 2171–2173

Ein neuartiger zweikerniger Cobalt-Sauerstoff-Komplex – eine Stufe auf dem Weg zur Sauerstoffaktivierung

An unterschiedliche periphere Koordinationsstellen sind die acht Ag^{I} -Ionen im Komplex-Kation 1 gebunden. Sie werden entweder durch eine der vier Kronenethereinheiten oder in einer der vier *meso*-Taschen komplexiert, die jeweils durch ein *meso*-N-Atom und zwei S-Atome an den C_β -Positionen gebildet werden.



J. W. Sibert, S. J. Lange, C. L. Stern,
A. G. M. Barrett*,
B. M. Hoffman* 2173–2176

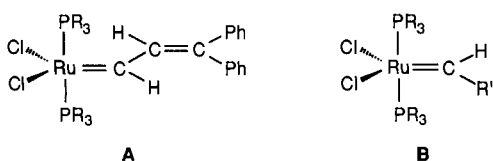
Octathiaoctaphenylporphyrin-Kronenether: ein achtkerniger Ag^{I} -Komplex mit Koordination der Ionen in *meso*-Taschen

Die simultane Aktivierung von CO₂ und CH₄ durch Ta⁺-Ionen in der Gasphase wurde mittels FT-ICR-Massenspektrometrie untersucht. Die kationischen Oxide TaO⁺ und TaO₂⁺ lassen sich durch Reduktion von CO₂ erhalten, sind jedoch unreaktiv gegenüber CH₄. Dagegen gelingt die C-C-Verknüpfung von CH₄ und CO₂ durch den Komplex [TaCH₂O]⁺, wobei TaO₂⁺ und C₂H₂O – wahrscheinlich Keten – entstehen.

R. Wesendrup, H. Schwarz* .. 2176–2179

Kupplung von Kohlendioxid und Methan durch einen Tantal-Komplex in der Gasphase

Wesentlich bessere Initiatoren und demzufolge erheblich reaktiver als die Komplexe des Typs **A** sind die Metathesekatalysatoren **B**, die durch Umsetzung von [RuCl₂(PPh₃)₃] mit den entsprechenden Diazoalkanen und nachfolgenden Phosphan-austausch erhältlich sind. Während die PPh₃-Derivate ausgezeichnete Katalysatoren für die lebende ROMP von Norbornen sind, erweist sich der Komplex mit R = Cy, R' = Ph zusätzlich als sehr wirksamer Katalysator für die Metathese acyclischer Alkene.



P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs* 2179–2181

Eine Reihe definierter Metathesekatalysatoren – Synthese von und Reaktionen mit [RuCl₂(=CHR')(PR₃)₂]

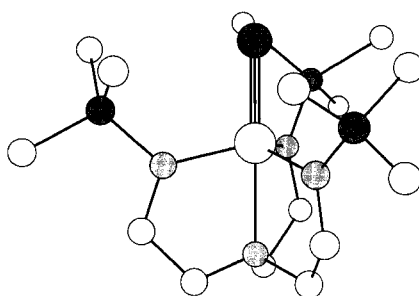
Aus dem Molybdänkomplex 1 und weißem Phosphor bildet sich in einer glatten Reaktion bei 28 °C der Komplex 2 mit terminalem Phosphido(P³⁻)-Liganden, der nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Festkörper monomer vorliegt. Die Mo-P-Dreifachbindungs-länge beträgt 2.119(4) Å. Reaktion von 2 mit Mesitylazid ergibt einen Komplex mit terminalem Iminophosphenium(PNR⁺)-Liganden; mit Schwefel bildet sich ein Phosphormonosulfid(PS)-Komplex. R = C(CD₃)₂CH₃, Ar = 3,5-C₆H₃Me₂.

C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins* 2181–2183

Eine Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung: Synthese, Struktur und Reaktivität von [Mo(P)(NRAr)₃], einem Komplex mit terminalem Phosphidoliganden



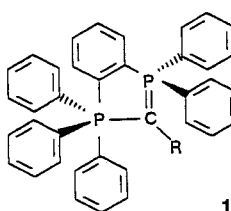
Aus dem entsprechenden Chlorokomplex [(N₃N)WCl] und dem Phosphanid LiPPhH bildet sich der rechts als Strukturbild gezeigte Komplex [(N₃N)W≡P] mit terminalem Phosphidoliganden. Die W-P-Bindungslänge in monomerem [(N₃N)W≡P] beträgt 2.162(4) Å und ist damit fast genauso groß wie die Ta-P-Bindungslänge in [(N₃N)Ta=P(Cyclohexyl)] (2.145(7) Å). N₃N = (Me₃SiNCH₂CH₂)₃N.



N. C. Zanetti, R. R. Schrock*, W. M. Davis 2184–2186

Monomere Molybdän- und Wolframkomplexe mit einer Metall-Phosphor-Dreifachbindung

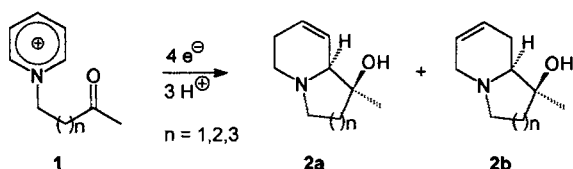
Die ersten P^V-CR=P^V-Spezies mit einem fünfbindigen und einem vierbindigen Phosphoratom sind die Titelverbindungen **1**, R = z. B. CH₃ oder PhC=CHPh. Die Benzodiphosphole **1** wurden aus 1,3-Diphosphaallyl-Kationen und Natrium-hexamethyldisilazanid synthetisiert. Ihr „zentrales“ C-Atom hat Ylid-Charakter. Beim Erwärmen von **1** findet eine Phosphoran-Phosphan-Umlagerung statt.



H. J. Bestmann*, H. P. Oechsner, L. Kisielowski, C. Egerer-Sieber, F. Hampel 2186–2188

Ein einfacher Zugang zu 1λ⁵,3λ⁵-Benzodiphospholen

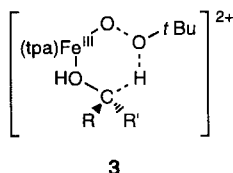
Heterobicyclen 2 durch diastereoselektive elektrochemische Reduktion – ein vielversprechender Weg! So führt die kathodische Cyclisierung von Oxoalkylpyridinium-Salzen **1**, $n = 2$, in wäßriger Schwefelsäure zu den Chinolizidinen **2a, b** (58% Ausbeute), während **1**, $n = 1$, selektiv zum Indolizidin **2a** in 55% Ausbeute reagiert. Auch Pyridoazepine **2a, b**, $n = 3$, sind zugänglich.



R. Gorny, H. J. Schäfer*,
R. Fröhlich 2188–2191

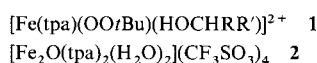
Diastereoselektive kathodische Cyclisierung von 1-(4- und 1-(3-Oxoalkyl)pyridinium-Salzen zu Chinolizidin- bzw. Indolizidin-Derivaten

Formel 1 beschreibt mit großer Wahrscheinlichkeit das kurzlebige Intermediat, das bei der Behandlung des Eisenkomplexes **2** mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Alkoholen entsteht. Seine Zersetzung unter Oxidation des Alkohols verläuft vermutlich über **3** als Zwischenstufe. tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin.

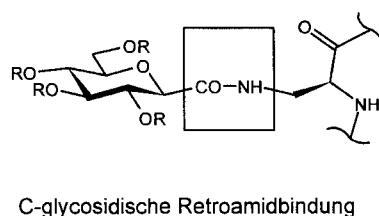


J. Kim, E. Larka, E. C. Wilkinson,
L. Que, Jr. * 2191–2194

Eine Alkylperoxoeisen(III)-Zwischenstufe und ihre Rolle bei der Oxidation aliphatischer C-H-Bindungen



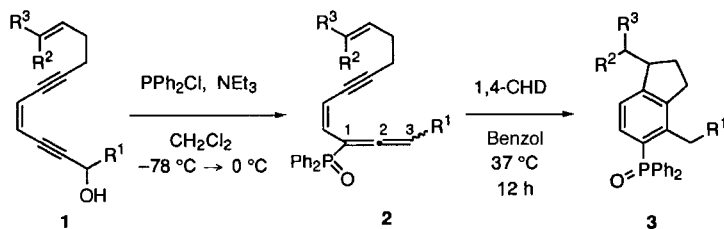
Eine neuartige Verknüpfung zwischen dem anomeren Zentrum einer Pyranose und einer Aminosäure stellt die rechts gezeigte C-glycosidische Amidbindung dar. Sie ließ sich durch Kupplung von Heptonsäuren mit einem β -Aminoalaninderivat bilden. Sowohl das α - als auch das β -Anomer konnten selektiv synthetisiert werden.



O. Frey, M. Hoffmann,
H. Kessler * 2194–2195

Stereoselektive Synthese von Retro-Isomeren des *N*-Glucoasparagins

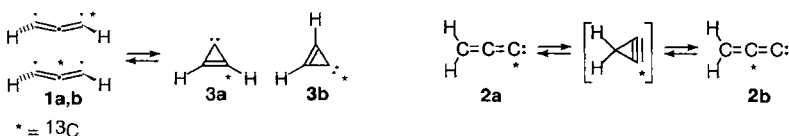
Bereits bei 37 °C cyclisieren die nichtaromatischen Eninalene **2** zu den 2,3-Dihydroindenen **3**. Hohe Temperaturen von 170–230 °C wie für Endiin-Cyclisierungen können also vermieden werden, so daß viele funktionelle Gruppen die Reaktionsbedingungen unbeschadet überstehen sollten. Ausgehend von den in wenigen Stufen zugänglichen Endiinen **1** wurden mit dieser sehr schonenden Methode die Verbindungen **3** in Gesamtausbeuten zwischen 52 und 70% hergestellt. $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CH}_2\text{OAc}$; CHD = Cyclohexadien.



J. W. Grissom*, D. Huang 2196–2198

Radikalische Eninalen-Tandemcyclisierung bei niedriger Temperatur: effiziente Synthese von 2,3-Dihydroindenen aus einfachen Endiinen

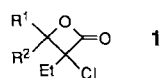
Zwei neue Automerisierungsprozesse unter C_3H_2 -Isomeren wurden bei den hier vorgestellten Untersuchungen nachgewiesen. Im einen Fall ($\lambda = 313 \text{ nm}$) stehen die Verbindungen **1a, b** über **3a, b** miteinander im Gleichgewicht, im anderen ($\lambda > 444 \text{ nm}$) die Verbindungen **2a, b**, vielleicht über Cyclopropin als Zwischenstufe oder Übergangszustand.



R. A. Seburg,
R. J. McMahon * 2198–2201

Auto- und Isomerisierungen im System Propinyliden (HCCCH), Propadienyliden (H_2CCC) und Cyclopropenyliden ($c\text{-C}_3\text{H}_2$)

Durch den Einsatz des Phenylesters anstelle von Alkylestern läßt sich der Verlauf der Darzens-Kondensation von α -Chlorcarbonsäureestern mit Carbonylverbindungen drastisch verändern. Statt der üblicherweise gebildeten Glycidester entstehen in guten Ausbeuten α -Chlor- β -lactone **1**, die als Synthesezwischenstufen von Nutzen sind. $R^1 = \text{Me, Et, } i\text{Bu, Ph, PhCH}_2\text{CH}_2$; $R^2 = \text{H, Me, Et}$; $R^1/R^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$.



C. Wedler, A. Kunath,
H. Schick * 2201–2202

Unerwarteter Verlauf der Darzens-Reaktion von α -Chlorcarbonsäurephenylestern mit Carbonylverbindungen – eine neuartige einstufige Synthese von α -Chlor- β -lactonen

Bei der zur Entfernung des Tensids notwendigen Calcinierung stabil ist Ti-TMS1, das erste hexagonal geordnete, mesoporöse Übergangsmetalloxid. Die Synthese dieses neuen Materials aus Phosphat-Tensiden und Titanalkoxiden gelang durch eine modifizierte Sol-Gel-Methode. Die große innere Oberfläche, die enge Porenweitenverteilung, die Kontrollierbarkeit der Porenweite, die thermische Stabilität und die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Metalls geben diesem neuen Material ein erhebliches Anwendungspotential als Katalysator oder Sorbens.

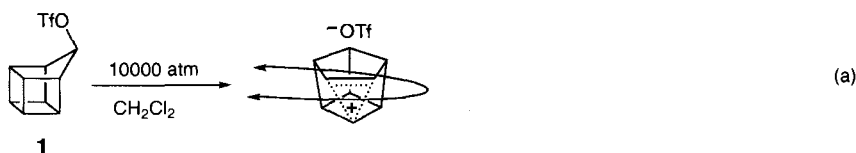
D. M. Antonelli, J. Y. Ying * .. 2202–2206

Synthese von hexagonal gepacktem, mesoporösem TiO₂ mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode

Viel besser als hohe Temperaturen sind hohe Drücke, um die Automerisierung des Homocubyltriflats **1** auszulösen [Gl. (a)]. Dies ergaben die hier beschriebenen Untersuchungen mit [9-D]-**1**.

U. P. Spitz, P. E. Eaton * 2206–2207

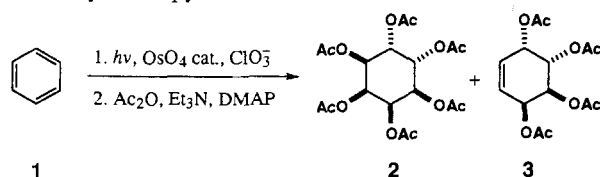
Hochdruckinduzierter intramolekularer Deuteriumaustausch: [9-D]9-Homocubyltriflat, ein auf Druck reagierendes Molekül



Eine katalytische, hochstereoselektive Eintopfsynthese von Inosit- und Conduritderivaten (**2** bzw. **3**) aus Benzol **1** und anderen einfachen Arenen gelang durch Anregung der Charge-Transfer-Bande des Komplexes aus Osmiumtetroxid und dem Aren in Gegenwart von Chlorat- oder Bromat-Ionen als Sauerstoffüberträger. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

W. B. Motherwell *,
A. S. Williams 2207–2209

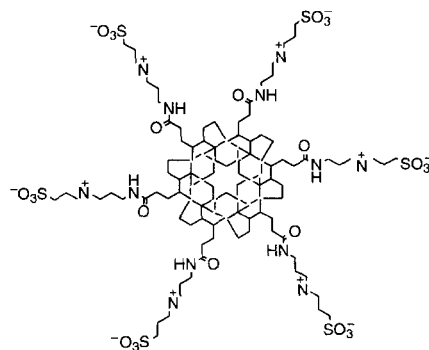
Katalytische, photoinduzierte Charge-Transfer-Osmylierung, ein neuer Weg von Arenen zu Cyclitderivaten



Befreit vom Lösungsmittel, das zuvor ihre Bildung bewirkt hatte, konnten intakte Micellen in der Gasphase nachgewiesen werden. Massenspektrometrisch konnten dabei physikalische Kenngrößen wie die kritische Micellbildungskonzentration und die Aggregationszahl als Belege für die Micellenbildung ermittelt werden.

G. Siuzdak *, B. Bothner 2209–2212

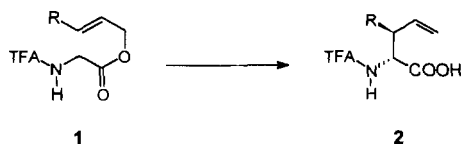
Micellen in der Gasphase



Die N-geschützten Aminosäureallylester 1 liefern in einer Ester-Enolat-Claisen-Umlagerung die entsprechenden chiralen α -Allylaminosäuren **2** in exzellenten Ausbeuten und Stereoselektivitäten. Das zur Induktion eingesetzte Chinin kann bei der Aufarbeitung nahezu vollständig zurückgewonnen werden. Umkristallisieren mit 1-Phenylethylamin ergibt enantiomerenreines **2**. R = Alkyl, Phenyl.

U. Kazmaier *, A. Krebs 2213–2214

Synthese chiraler γ,δ -ungesättigter Aminosäuren durch asymmetrische Ester-Enolat-Claisen-Umlagerung



* Korrespondenzautor

BÜCHER

Protecting Groups • P. J. Kocienski

U. Koert 2215

Berichtigung 2214**Stichworte 2216****Autoren 2217****Neue Produkte 2072****Wer? Was? Wo? 2077****Vorschau 2218**

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Der Kampf ums Taxol

K. C. Nicolaou, Rodney K. Guy

Supramolekulare Anorganische Chemie: von Gästen in kleinen, aber auch großen Wirten

Achim Müller et al.

Palladium-katalysierte Synthesen mit Propargylverbindungen

Jiro Tsuji, Tadakatsu Mandai

Metallophosphaalkene – von Außenseitern zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie

Lothar Weber

Die Schenck-En-Reaktion: diastereoselektive Oxyfunktionalisierung mit Singulett-Sauerstoff in der Synthese

Michael Prein, Waldemar Adam

Elektronenbereiche und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie

Ronald J. Gillespie, Edward A. Robinson

Flüchtige Metallalkoxide nach dem Konzept der Donorfunktionalisierung

Wolfgang A. Herrmann et al.

Die cytomimetische organische Chemie – ein erster Bericht

Fredric M. Menger, Kurt D. Gabrielson

Kohlendioxid als Rohstoff am Beispiel der Synthese von Ameisensäure und ihren Derivaten aus CO₂

Walter Leitner