

Organische Chemie 2007

Organische Chemie – bunt gemischt: Organokatalyse mit Radikalen; mesoporöse kovalente 3D Strukturen; provirale DNA, herausgeschnitten aus dem Genom von HIV-infizierten humanen Zellen; reversible Photoreaktionen im Einkristall, die phototaktisch reagieren, und die gelungene Totalsynthese von Azadirachtin.

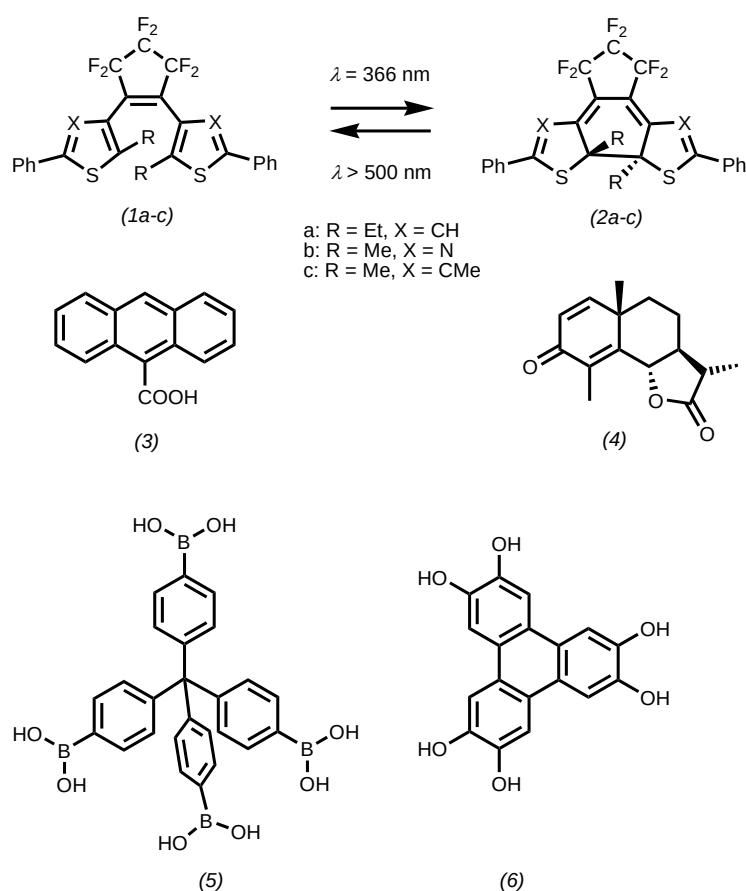
Organische Festkörper und Materialien

◆ Zwei Arbeiten beschrieben im vergangenen Jahr mit Verformungen des Einkristalls einhergehende, topotaktisch verlaufende Photoreaktionen, die an molekulare Maschinen oder künstliche Flagellen denken lassen.¹⁾ So berichten Irie und Mitarbeiter über reversible Photoreaktionen der Diarylethene (1a-c), durch die sich die Kristalllänge um bis zu 7 % ändert und bei denen sich die Kristalle phototaktisch zur Lichtquelle hin krümmen.²⁾ Nadelförmige Kristalle der Anthracencarbonsäure (3) zeigen ein ganz ähnliches Verhalten als Folge einer [4+4]-Photodimerisierung, relaxieren beim Abschalten der Lichtquelle jedoch wegen der raschen thermischen Rückreaktion wieder in die ursprüngliche Form.³⁾

In diesem Zusammenhang kommt der Arbeit von Garcia-Garibay ein besonderes Interesse zu: Sie enthüllt die historisch erste organische Photoreaktion (1834 entdeckt durch Trommsdorff) des α -Santonins (4) als dreistufige topochemische Reaktion im Festkörper.⁴⁾

Beeindruckend sind Arbeiten von Yaghi über COFs (covalent organic frameworks), in denen durch Kondensation von Tetraboronsäuren (5) mit Hexahydroxytriphenylen (6) erstmals mesoporöse kovalente 3D Strukturen aufgebaut werden konnten.⁵⁾

Einen detaillierten Einblick in die Bindungsverhältnisse des Vitamins B₁₂ (7) geben Luger und Mitarbei-



ter.⁶⁾ Sie demonstrieren eindrucksvoll, wie sich Elektronendichteverteilungen aus hochaufgelösten Einkristall-Röntgenbeugungsdaten bestimmen lassen (Abbildung 1).⁷⁾

Frank Würthner

Universität Würzburg

wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

1) M. A. Garcia-Garibay, *Angew. Chem.* 2007, 119, 9103–9105.

2) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* 2007, 446, 778–781.

◆ Trendbericht Organische Chemie

Den Trendbericht Organische Chemie haben 35 Autoren erstellt. Der Name des Autors erscheint hinter dem jeweiligen Beitrag. Als Koordinator fungierte Stefan Bräse, Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe (TH). Highlights aus amerikanischer Sicht finden sich in *Chemical Engineering News*, 2007, 85, 13–20.

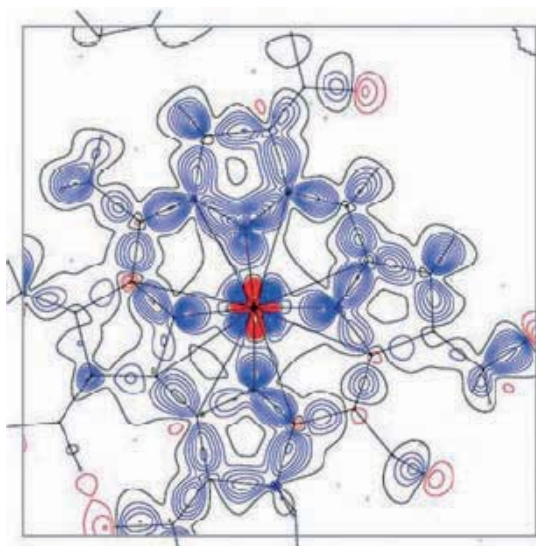


Abb. 1.
Statische Deformationsdichte von (7) im Corrinring nach Multipolverfeinerung.

- 3) R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1276–1278.
- 4) A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9846–9847.
- 5) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2007, 316, 268–272.
- 6) B. Dittrich, T. Koritsánszky, A. Volkov, S. Mebs, P. Luger, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2993–2996.
- 7) P. Luger, *Org. Biomol. Chem.* 2007, 5, 2529–2540.

Flüssigkristalle

◆ Die Kombination von Ordnung und Beweglichkeit in Flüssigkristallen (liquid crystal, LC) führt zu immer mehr verschiedenartigen Anwendungen. So gelang es, supramolekulare Einheiten wie Catenane (8) und Rotaxane (9) derart zu funktionalisieren, dass sie sich in lamellaren LC-Strukturen organisieren.^{8,9)} Zudem führte das Design neuer LC-Tectone zu komplexen Phasenstrukturen, etwa LC-Phasen aus Dreieckszylinder- und Riesenhexeckzylindernetzwerken.¹⁰⁾

Mit dendritischen Segmenten funktionalisierte Goldnanopartikel bilden Mesophasen mit ferromagnetischen Eigenschaften.¹¹⁾ Zentel et. al. zeigten, dass halbleitende TiO₂-Nanostäbchen nach Beschichtung mit Diblock-Copolymeren lyotrope und thermotrope LC-Phasen bilden. Dies lässt sich nutzen, um Filme mit einheitlich orientierten Nanopartikeln zu präparieren.¹²⁾

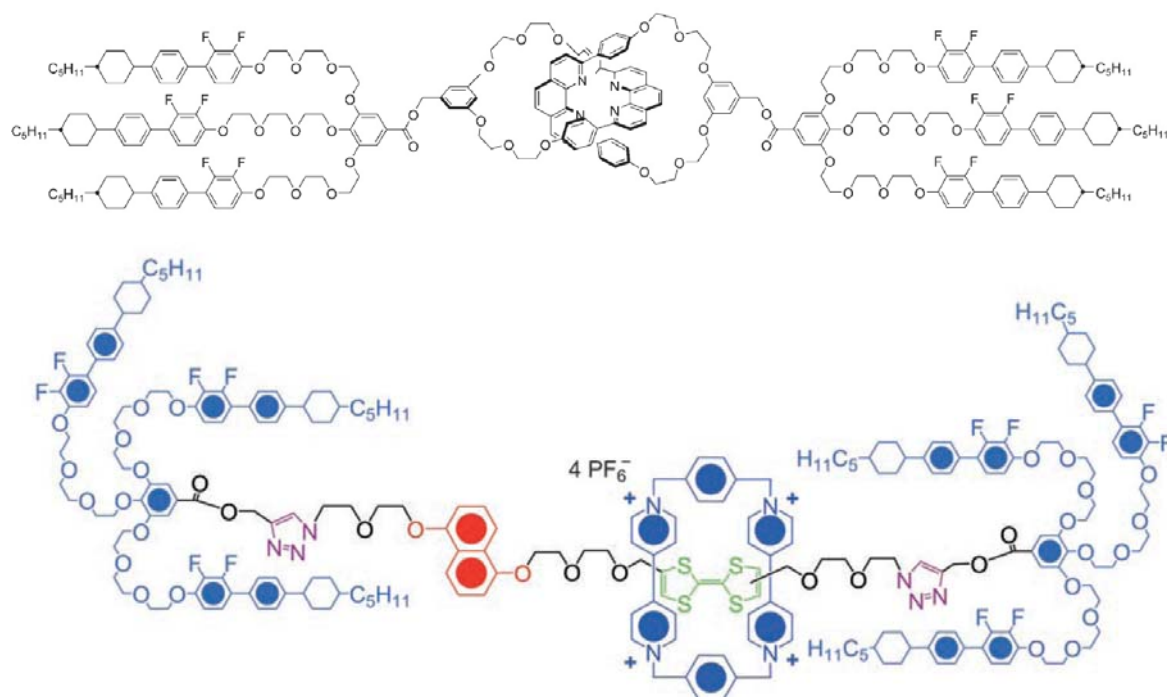
Nichtaggregierte helikale Polyacetylenfasern einheitlicher Chiralität entstanden durch Polymerisation in einem chiralen LC-Lösungsmittel.¹³⁾

Die absolute asymmetrische Induktion von chiralen Überstrukturen mit zirkular polarisiertem Licht beobachtete man in kolumnaren LC-Phasen wasserstoffverbrückter Ag-

gregate von Melaminen mit V-förmigen Carbonsäuren, welche photochrome Azobenzoleinheiten enthalten.¹⁴⁾ Aber auch die spontane Bildung von helikalen Überstrukturen wurde in hexagonal kolumnaren Phasen achiraler Dendrimere mit Röntgenbeugungsmethoden nachgewiesen.¹⁵⁾

Carsten Tschierske
Universität Halle
carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de

- 8) E. D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, J.-P. Sauvage, T. Kato, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4764–4767.
- 9) I. Aprahamian, T. Yasuda, T. Ikeda, S. Saha, W. R. Dichtel, K. Isoda, T. Kato, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4759–4763.
- 10) M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* 2007, 119, 8118–8121.
- 11) B. Donnio, P. Garcia-Vazquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazi, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3534–3539.
- 12) S. Meuer, P. Oberle, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2073–2078.
- 13) M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8519–8527.
- 14) F. Vera, R. M. Romero, J. Barbera, M. B. Ros, J. L. Serrano, T. Sierra, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1905–1909.
- 15) V. Percec, B. C. Won, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11265–11278.



Photochemie

◆ Die in einer Pauson-Khand-Reaktion erhaltenen Enone (10) lagern bei 350 nm zu den Produkten (11) um, wobei die γ -Bindung von (10) gespalten wird und eine neue Bindungsbildung an den mit • markierten Atomen stattfindet.¹⁶⁾ Die Umlagerung belegt einmal mehr, dass die Photochemie ansonsten unpassierbare Reaktionspfade erschließen kann.

In eine ähnliche Kategorie fällt die Reaktion (12) $\rightarrow$ (13), in deren Verlauf der Pyrrolring an einer Metathese-Reaktion teilnimmt.¹⁷⁾ Vermutlich folgt dabei eine langwellig ($\lambda > 280$ nm) induzierte [2+2]-Cycloreversion einer [2+2]-Cycloaddition, die bei $\lambda \approx 250$ nm initiiert wird.

Aus der Photochemie der Enone sind die Kombination einer [2+2]-Photocycloaddition mit einer Multikomponentenreaktion¹⁸⁾ und die einer Diels-Alder-Reaktion vorgelagerte *E/Z*-Isomerisierung von Cycloheptonen¹⁹⁾ zu erwähnen. Als Schlüsselschritt einer Naturstoffsynthese gelang die regioselektive [2+2]-Photocycloaddition von Trien (14) mit *ent*-Zingiberen (15) direkt zum Zielmolekül Biyouyanagin A (16).²⁰⁾

Aufmerksamkeit unter den Synthetikern erregte die Aren-Photochemie²¹⁾ unter anderem durch die Verwendung neuer Substratklassen wie Benzyltrimethylsilan.²²⁾ Weiterhin wichtig war die Oxadi- π -Methanumlagerung in Kombination mit einer vorgelagerten Biotransformation (Aromatenoxidation) durch Anwendungen in der Synthese der Triquinane (+)-Hirsutsäure und (-)-Complicatsäure.²³⁾

Thorsten Bach
Technische Universität München
Thorsten.Bach@ch.tum.de

16) A. Lledó, J. Benet-Buchholz, A. Solé, S. Olivella, X. Verdaguer, A. Riera, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6047–6050.

17) L. D. Elliott, M. Berry, A. J. Orr-Ewing, K. I. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3078–3079.

18) I. Akritopoulou-Zanze, A. Whitehead, J. E. Waters, R. F. Henry, S. W. Djuric, *Org. Lett.* 2007, 9, 1299–1302.

19) J. Nikolai, Ø. Leo, P. M. Dominiak, O. O. Gerlitz, J. Autschbach, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 10763–10772.

20) K. C. Nicolaou, D. Sarlah, D. M. Shaw, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4792–4795.

21) J. Mattay, *Angew. Chem.* 2007, 119, 674–677.

22) M. A. deLong, J. A. Mathews, S. L. Cohen, A. Gudmundsdóttir, *Synthesis* 2007, 2343–2350.

23) M. G. Banwell, K. A. B. Austin, A. C. Willis, *Tetrahedron* 2007, 63, 6388–6403.

Organische Farbstoffe

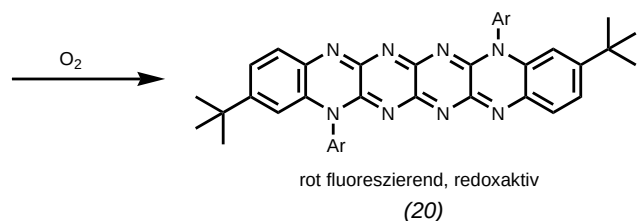
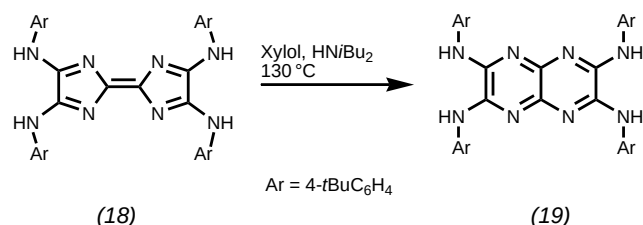
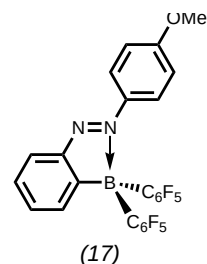
◆ Eine Überraschung in der Farbstoffchemie war, dass Azofarbstoffe sehr stark fluoreszieren, wenn die Azogruppe wie in (17) durch eine dative B-N-Bindung mit dem $B(C_6F_5)_2$ -Rest stabilisiert wird.²⁴⁾

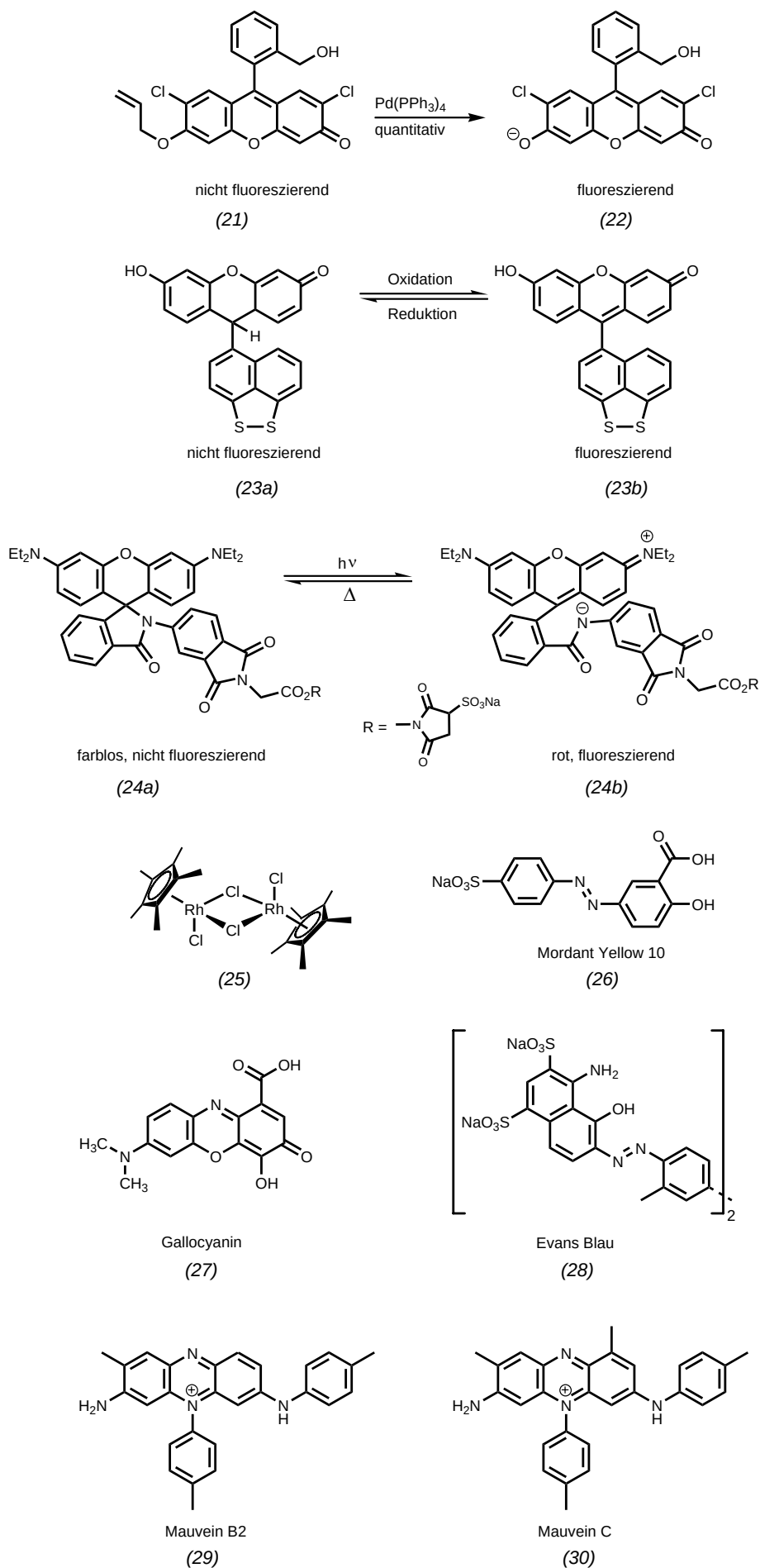
Bemerkenswert sind nicht nur Struktur und Eigenschaften des Octaazahexazens (20), sondern auch seine Bildung durch dyotrope Umlagerung von (18) zu (19), das mit O_2 zu (20) reagiert.²⁵⁾

Mit zunehmendem Einsatz von Pd in der Synthese wird auch der Nachweis des Metalls immer wichtiger. Er gelingt durch die Pd-katalysierte Spaltung des Allylethers (21), bei der (22) entsteht.²⁶⁾ Eher etwas für Synthetiker ist ein Assay, mit

dem sich der Verbrauch von Boronsäuren bei Suzuki-Miyaura-Kupplungen in situ fluorometrisch verfolgen lässt.²⁷⁾

Highlights der Bioanalytik waren das Fluorescein (23), mit dem man den Redoxzustand von Zellen in vivo untersuchen kann,²⁸⁾ polymere farbstoffbeladene Mikrokapseln, deren Farbe vom pH-Wert abhängt,²⁹⁾





sowie mit zwei Photonen schaltbare Rhodaminamide (24) für die optische 3D-Fernfeldmikroskopie.³⁰⁾

Ferner beeindruckt, dass eine Mischung aus (25) als Rezeptor und den drei Farbstoffen (26–28) als Indikatoren für den gleichzeitigen Nachweis verschiedener Nucleotide durch ein Multicomponent-Indicator-Displacement-Assay genügt.³¹⁾

Mauvein, dessen Synthese 1856 eine neue Zeit einläutete, ist bekanntlich kein Reinstoff. Die Analyse historischer Proben ergab mit (29) und (30) zwei neue Strukturen.³²⁾

Uwe Beifuss

Universität Hohenheim
ubeifuss@uni-hohenheim.de

24) J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, Chem. Commun. 2007, 559–561.

25) F. Stöckner, R. Beckert, D. Gleich, E. Birckner, W. Günther, H. Görls, G. Vaughan, Eur. J. Org. Chem. 2007, 1237–1243.

26) F. Song, A. L. Garner, K. Koide, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12354–12355.

27) T. E. Barder, S. L. Buchwald, Org. Lett. 2007, 9, 137–139.

28) E. W. Miller, S. X. Bian, C. J. Chang, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3458–3459.

29) O. Kreft, A. M. Javier, G. B. Sukhorukov, W. J. Parak, J. Mater. Chem. 2007, 17, 4471–4476.

30) J. Fölling, V. Belov, R. Kunetsky, R. Medda, A. Schönlé, A. Egner, C. Eggeling, M. Bossi, S. W. Hell, Angew. Chem. 2007, 119, 6382–6386.

31) A. Buryak, A. Pozdnoukhov, K. Severin, Chem. Commun. 2007, 2366–2368.

32) J. Seixas de Melo, S. Takato, M. Sousa, M. J. Melo, A. J. Parola, Chem. Commun. 2007, 2624–2626.

Heterocyclen

◆ Modulare Synthesen von Heterocyclen unter Übergangsmetallkatalyse erfreuen sich immer noch eines ungebrochenen Interesses. So ist die cyclisierende Cu-katalysierte Dreikomponenten-Aminomethylierung von *ortho*-Alkynyl-*N*-tosylamiden ein eleganter Zugang zu 2-Aminomethylinolderivaten (Abbildung 2).³³⁾

Ortho-Dihalogenbenzole erweisen sich als ausgezeichnete Substrate für die sequenziell Pd-katalysierte C-Arylierung und die Buchwald-Hartwig-Aminierung von Ketiminen zu polysubstituierten sowie anellier-

ten Indolderivaten (Abbildung 3).³⁴⁾ Unter den gleichen Bedingungen werden Vinylbromide, primäre Amine und *ortho*-Dihalogenbenzole im Dreikomponentenverfahren ebenso zu Indolen verknüpft.

Aus Thiazoliumsalzen oder Säurechloriden entstehen bereits unter Einwirkung von schwachen Basen nucleophile Carbene bzw. Ketene. In einer Dreikomponentensynthese lassen sich diese beiden Intermediate mit elektronenarmen Alkinen unter ring-erweiternder 1,3-Schwefelverschiebung zu furananelierten 1,4-Thiazepinen umsetzen (Abbildung 4).³⁵⁾

Für organische Leuchtdioden sind elektronenreiche kondensierte Heterocyklen 2,3,6,7-Tetraarylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurane ausgezeichnete Lochtransportmaterialien (Abbildung 5, links).³⁶⁾ Als ausgezeichneter Acceptor für Charge-Transfer-Komplexe hingegen erweist sich ein Bithienochinoid mit vier separierten, reversiblen Reduktionswellen zwischen +0,32 und -1,11 V (Abbildung 5, rechts).³⁷⁾

Thomas J. J. Müller,
Universität Düsseldorf
Thomas.J.Mueller@uni-duesseldorf.de

33) H. Ohno, Y. Ohta, S. Oishi, N. Fujii, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2345–2348.

34) J. Barluenga, A. Jiménez-Aquino, C. Valdés, F. Aznar, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1551–1554.

35) C. Ma, H. Ding, Y. Zhang, M. Bian, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7957–7961.

36) H. Tsuji, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11902–11903.

37) M. Kozaki, K. Sugimura, H. Ohnishi, K. Okada, *Org. Lett.* 2006, 8, 5235–5238.

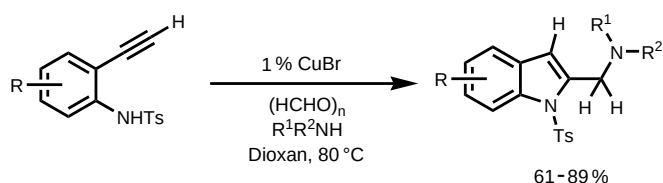


Abb. 2. Cyclisierende Dreikomponenten-Aminomethylierung von *ortho*-Alkynyl-N-tosylamiden zu Indolen.

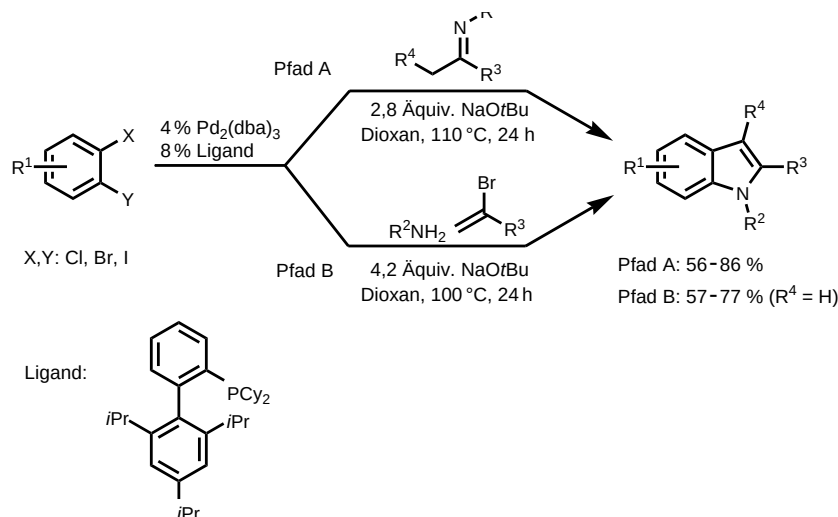


Abb. 3. Sequenziell Pd-katalysierte Zwei- und Dreikomponentensynthesen von Indolen.

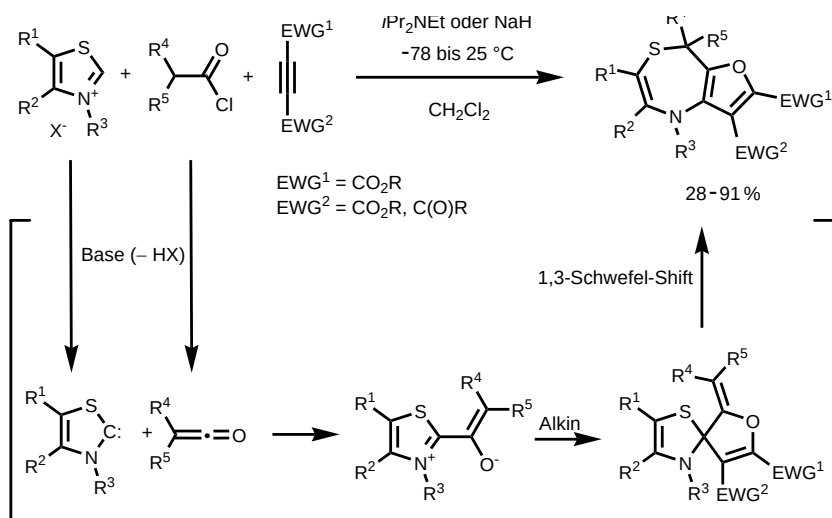
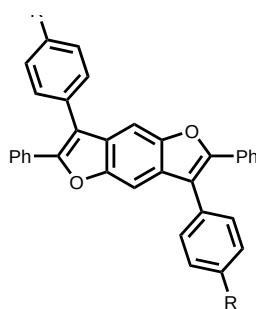
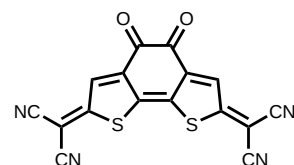


Abb. 4. Dreikomponentensynthese von furananelierten 1,4-Thiazepinen.



R = H, Me, 4-(Ph₂N)C₆H₄, 4-(p-Tol₂N)C₆H₄



Bithienochinoid

Abb. 5. 2,3,6,7-Tetraarylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurane als Donoren und ein neues Bithienochinoid als Akceptor für organische Materialien.

GDCh-Kurs

Moderne Synthesemethoden der Organischen Chemie für Fachkräfte aus Forschung und Entwicklung (052/08)

10. - 12. September 2008, Berlin

Leitung: Prof. Dr. Karola Rück-Braun

Highlights:

- Übergangsvermittelte Reaktionen
- Funktionalisierte Organometallverbindungen
- Schutzgruppensynthesen
- Festphasensynthesen
- Asymmetrische Synthese

Anmeldung/Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.

Fortbildung

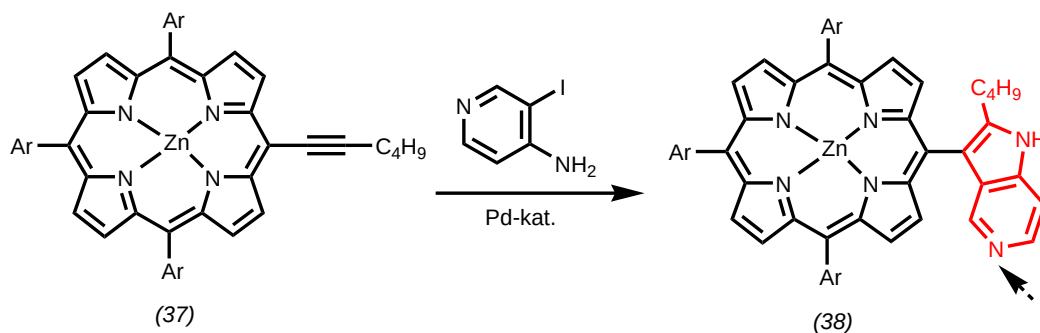
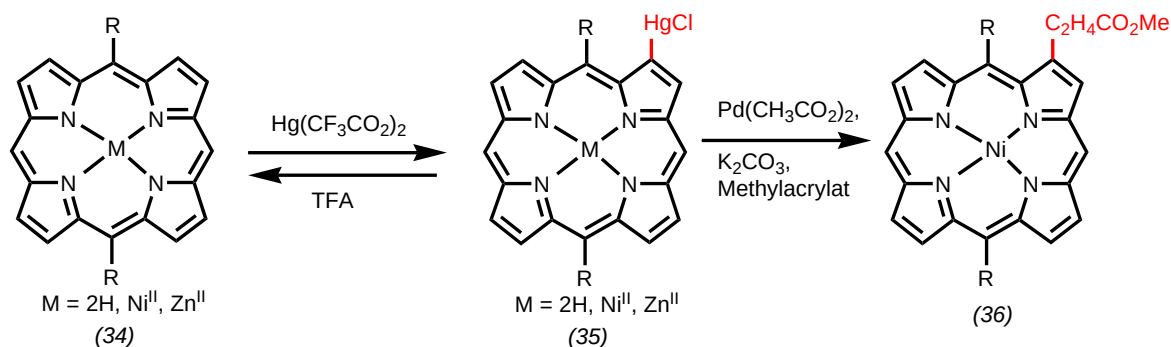
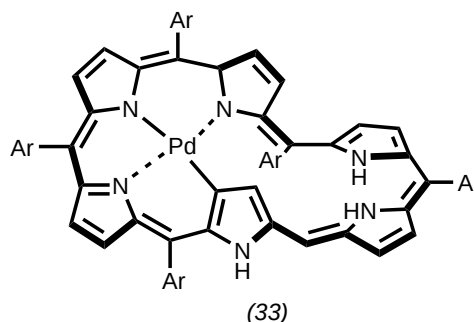
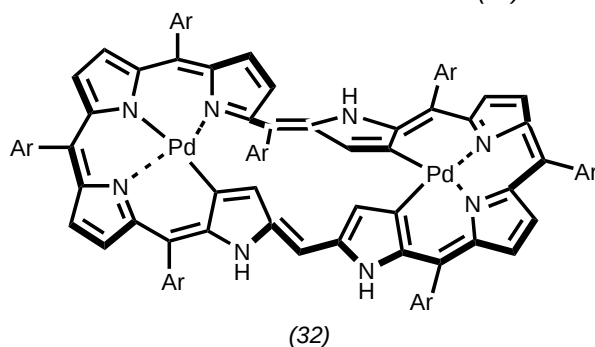
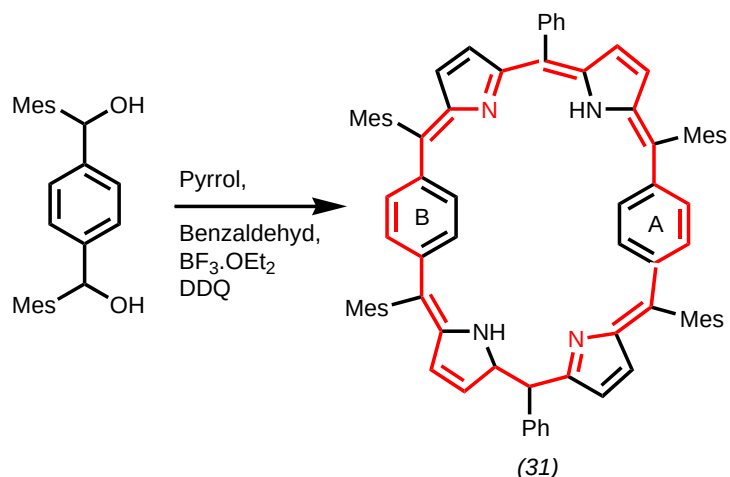
Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475

fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

Porphyrine und andere Pyrrolfarbstoffe

◆ Pyrrolverbindungen sind immer wieder für Überraschungen gut: Latoz-Grazynski und Mitarbeiter berichteten über die Synthese eines Benzihexaphyrins (31), eines neuen Vertreters der Gruppe von expandierten Polypyrrolsystemen.³⁸⁾ Diese 28- π -Elektronenverbindung (4n) zeigt im Kristall eine Möbiusbandgeometrie, wobei die Phenylringe A und D nicht äquivalent sind. In Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zeigt das Molekül mit der Form einer 8 einen dynamischen Wechsel zwischen Hückel- und Möbiustopologie.³⁹⁾ Ausgehend von Untersuchungen zur Metallierung des [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) wurde eine allgemeine Methode zur Darstellung von Möbiusaromaten vorgestellt.⁴⁰⁾ Metallierung mit Gruppe-10-Salzen lieferte beispielsweise Verbindung (32) mit einer verzerrten einseitigen Möbiusgeometrie. Dieses Reaktionskonzept liefert außerdem mit Octaphyrin, Heptaphyrin und Hexaphyrin (33) die entsprechenden konformationell fixierten Möbiusaromaten.

Wohin – meso oder β ? Metallkatalysierte Reaktionen eröffnen



neue Möglichkeiten. Arnold und Sugiura zeigten, dass Mercurierung regioselektiv an den β -Positionen und dort an der sterisch gehinderten β^B -Position (35) erfolgt. Damit sind regioselektive Mizoroki-Heck-Reaktionen an Porphyrinen möglich (36).⁴¹⁾ Die alternative β^A -Position ist durch Ir-katalysierte Boronierung funktionalisierbar.⁴²⁾ Osuka berichtete über Larocks Pd-katalysierte [3+2] Annulierung von Hexynylporphyrinen (37), eine neue Möglichkeit zur meso-Funktionalisierung, die in Lösung durch Koordination der Pyridingruppe (38) an das Zinkatom axial koordinierte Dimere liefert.⁴³⁾

Mathias O. Senge
Trinity College Dublin/Irland
sengem@tcd.ie

38) M. Stepień, L. Latos-Grazynski, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* 2007, 119, 8015–8019.

39) Siehe auch: R. Herges, *Nature* 2007, 450, 36–37.

40) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* 2008, 120, 693–696.

41) K.-i. Sugiura, A. Kato, K. Iwasaki, H. Mizasaka, M. Yamashita, S. Hino, D. P. Arnold, *Chem. Commun.* 2007, 2046–2047.

42) H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8264–8265.

43) C. Maeda, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.* 2007, 9, 2493–2496.

Reaktionsmechanismen (ohne metallorganische Chemie)

◆ Die oft bei Diels-Alder-Reaktionen beobachtete *endo*-Selektivität (Alder-Stein-Regel) lässt sich, den klassischen Arbeiten von Woodward und Hoffmann folgend, durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen (SOW) im Übergangszustand der Cyclisierung erklären. Ausgerechnet das von Woodward und Hoffmann der Anschaulichkeit halber gewählte Beispiel der [4+2]-Addition von *s-cis*- an *s-trans*-Butadien ist in dieser Hinsicht allerdings eine Ausnahme. Quantenchemischen Rechnungen zufolge führen SOW in diesem Fall nur dann zu einer *endo*-Präferenz, wenn auch das Dieno-

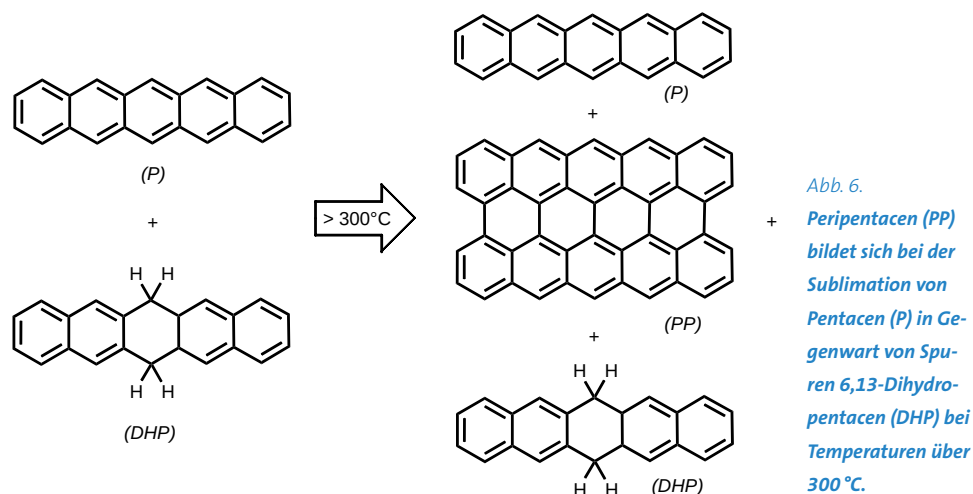


Abb. 6.
Peripentacen (PP) bildet sich bei der Sublimation von Pentacen (P) in Gegenwart von Spuren 6,13-Dihydropentacen (DHP) bei Temperaturen über 300 °C.

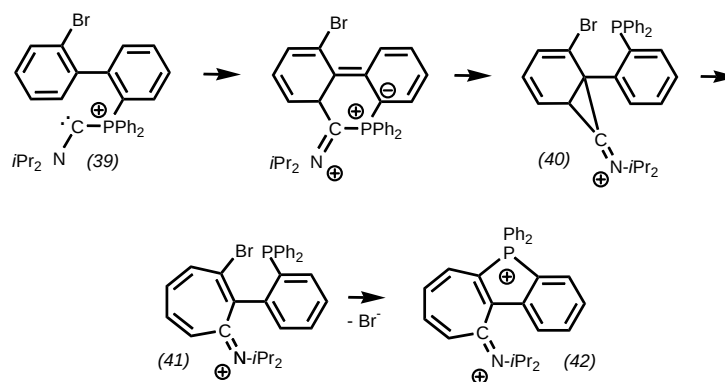
phil in *syn*-Konformation vorliegt.⁴⁴⁾

Energetik und Mechanismus des thermischen Auf- und Abbaus von ein- und mehrkernigen Aromaten bleiben ein brennendes Thema. Die Pyrolyse von Benzol liefert durch sukzessive Wasserstoffabspaltung zunächst Phenylradikale und *ortho*-Didehydrobenzol. Letzteres zerfällt in einer [4+2]-Cycloreversion zu Acetylen und Diacetylen.⁴⁵⁾ Bemerkenswert ist, dass bei hoher Temperatur (etwa in Automotoren) alkylierte Benzole unter Abspaltung der Alkylketten ebenfalls auf diesem Wege fragmentieren können, während bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt die stabileren Benzylradikale entstehen.

Die Bildung von Peripentacen (PP) bei der Sublimation ($T > 300^\circ\text{C}$) von Pentacen (P) in Gegenwart von Spuren 6,13-Dihydropentacen (DHP) schließt DFT-Rechnungen und kinetischer Analyse zufolge eine Reihe von Wasserstofftransferschritten ein und besitzt ins-

gesamt eine Barriere von nur $36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abbildung 6).⁴⁶⁾ Da der Prozess autokatalytisch verläuft, genügen bereits geringe Mengen DHP, um das für Halbleiteranwendungen in Reinstform benötigte Pentacen unbrauchbar zu machen. Allerdings kommt die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von 300°C zum Erliegen. Sie könnte sich sogar als synthetisch nützlicher Weg zum Aufbau höherer Graphene erweisen.

Struktur und Reaktivität von Arylnitreniumionen, RNH^+ , sind weitaus weniger gut untersucht als die ihrer konjugierten Basen. Die Protonierung von Singulett-Arylnitrenen scheitert oft an der geringen Lebensdauer dieser Intermediate, die schnell über Azirine zu Ketenimininen (Dehydroazepinen) umlagern oder durch Intersystem Crossing in den Triplettgrundzustand fallen. Die Protonierung gelingt jedoch bei sorgfältiger Wahl von Solvens und Temperatur und ist durch ultraschnelle Spektroskopie zu verfolgen. Komplementär dazu entstehen Aryl-



nitreniumionen durch Bestrahlung von Arylaziden in HCl-dotierten Argon-Matrizes.⁴⁷⁾

Das persistente Amino-phosphoniocarbon (39) ist nur bei Temperaturen unterhalb -30°C stabil und geht bei Raumtemperatur rasch in das tricyclische Dikation (42) über. Dessen Bildung deutet auf eine Umlagerung der intermediären Norcaradien-Iminium-Zwischenstufe (40) in das Aminotropylium-System (41) hin.⁴⁸⁾

Michael Winkler
Universität Würzburg
winkler@chemie.uni-wuerzburg.de

- 44) C. S. Wannere, A. Paul, R. Herges, K. N. Houk, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, J. Comp. Chem. 2007, 28, 344–361.
45) X. Zhang, A. T. Maccarone, M. R. Nimlos, S. Kato, V. M. Bierbaum, G. B. Ellison, B. Ruscic, A. C. Simmonett, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 2007, 126, 044312/1–044312/20.
46) B. H. Northrop, J. E. Norton, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6536–6546.
47) J. Wang, G. Burdzinski, Z. Zhu, M. S. Platz, C. Carra, T. Bally, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8380–8388.
48) J. Vignolle, B. Donnadieu, D. Bourissou, G. Bertrand, Tetrahedron Lett. 2007, 48, 685–687.

Green Chemistry

◆ Ein Trend in der Green Chemistry sind Roh- und Treibstoffe aus Biomasse. Insbesondere Kohlenhydrate aus Pflanzenabfällen wie Lignocellulose werden zunehmend zu ernstzunehmenden nachhaltigen Kohlenstoffquellen. Eine Übersicht geben Dumesic et al.⁴⁹⁾

Bei den ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) konzentriert sich die Forschung auf die Entwicklung von grüneren Alternativen,^{50,51)} die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden und/oder biologisch abbaubar sind – zu einer Zeit, da die Toxizität gängiger IL-Kationen immer offensichtlicher wird.⁵²⁾ Zudem werden IL verstärkt nicht mehr nur als moderne Lösemittel betrachtet, sondern auch als reaktive Medien, die zu ihren physikalischen Eigenschaften chemische und neuerdings auch biologische Funktionen (beispiels-

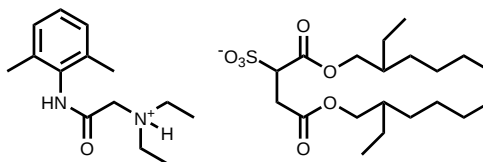


Abb. 7. Ionische Flüssigkeit der dritten Generation: Lidocain-docusat ist ein bei Raumtemperatur ionisch-flüssiges Schmerzmittel.

weise als Pharmazeutika) erfüllen (Abbildung 7).⁵³⁾

„The best solvent is no solvent“: Bolm et al. verwirklichten eine äußerst effizient lösungsmittelfreie, prolinkatalysierte Aldolreaktionen – durch einfaches Verreiben mit einer Kugelmühle.⁵⁴⁾

Schließlich brachte Chemical Reviews im Jahr 2007 einen Themenband zur Green Chemistry heraus, der hier als weiterführende Lektüre empfohlen sei.⁵⁵⁾

Ralf Giernoth
Universität zu Köln
Ralf.Giernoth@uni-koeln.de

- 49) J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, Angew. Chem. 2006, 119, 7298–7318.
50) Y. Fukura, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, Green Chem. 2007, 9, 1155–1157.
51) G. Imperato, B. König, C. Chiappe, Eur. J. Org. Chem. 2007, 1049–1058.
52) S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Bösch, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Green Chem. 2007, 9, 1170–1179.
53) W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Griesel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis Jr., R. D. Rogers, New J. Chem., 2007, 31, 1429–1436.
54) B. Rodriguez, A. Bruckmann, C. Bolm, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4710–4722.
55) Themenheft Green Chemistry: Chem. Rev. 2007, 107, 2167–2820.

Grund- und Feinchemikalien

◆ Nickel(II)-katalysierte Oxidationen mit NaOCl: Bei der Reaktion von Ni^{II} -Salzen mit wässriger Chlorbleichlaugung entsteht eine Suspension aus schwerlöslichen Nanopartikeln (Nickeloxidhydroxid), mit der sich viele organische Substrate oxidieren lassen.⁵⁶⁾ Katalytische Mengen (2,5 Mol-%) $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ oder NiCl_2 reichen aus, um in Kombination mit Natriumhypochlorit primäre Alkohole (43) in Carbonsäuren (44), sekundäre Alkohole (45) in Ketone (46) und α,β -ungesättigte Säuren (47) in Epoxysäuren (48) zu überführen (Abbildung 8). Die Oxidationsprodukte entstehen in hohen Ausbeuten, ein organisches Lösungsmittel ist in vielen Fällen nicht notwendig.

Mit dem bimetalischen, Al und Co enthaltenden Porphyrinkomplex $[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (CITPP = meso-tetra-(4-Chlorphenyl)porphyrinato) kann Kohlenmonoxid in aktivierte C-O-Bindungen eingeschoben werden.⁵⁷⁾ Bei der Carbonylierung von Epoxiden (49) entstehen zunächst β -Lactone (50), die zu Bernsteinsäureanhydriden (51) weiterreagieren (Abbildung 9). Der Katalysator akzeptiert eine Vielzahl funktioneller Gruppen; aus op-

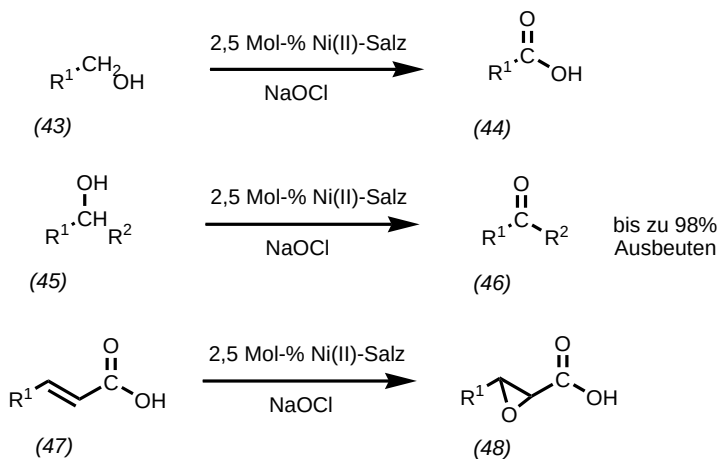


Abb. 8. Oxidationen mit Ni^{II} /NaOCl.

tisch aktiven Epoxiden entstehen optisch aktive Anhydride.

Fast zeitgleich fanden Zhou und List, dass sich enolisierbare α -Arylaldehyde (52) in einer dynamisch kinetischen Racematspaltung durch asymmetrische Hydrierung in die korrespondierenden optisch aktiven Alkohole (53) überführen lassen (Abbildung 10).^{58,59}

Kalium-*tert.*-butanolat sorgt für eine Racemisierung, die enantioselektive Hydrierung übernimmt das aus den Ketonhydrierungen bekannte Noyori-System [RuCl₂(Diphosphin)(Diamin)]. Das Katalysatorsystem ist so reaktiv, dass selbst bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 5000 noch Vollumsatz ohne Beeinträchtigung der Stereoselektivität erzielt wird.

Klaus Ditrich
BASF, Ludwigshafen
klaus.ditrich@basf.com

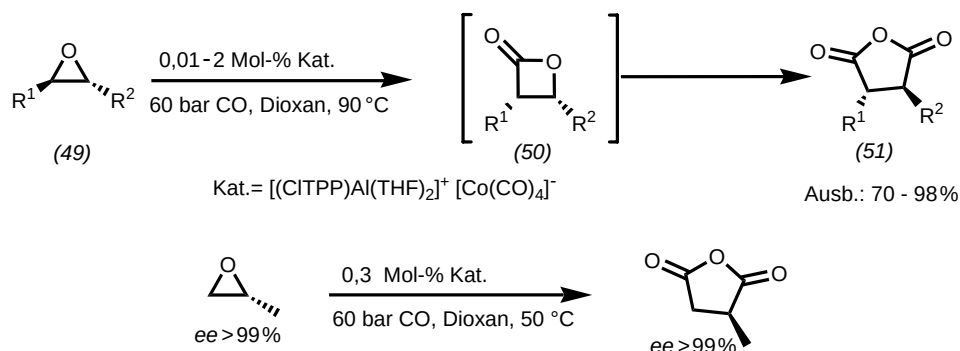
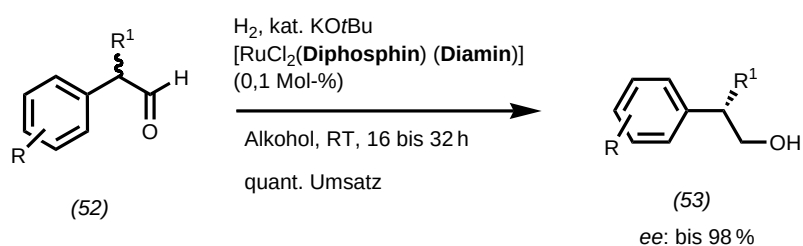


Abb. 9. Doppelte Carbonylierung von Epoxiden.



Diphosphin: (R)-Xylyl-BINAP

Diamin:

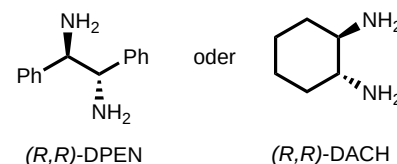


Abb. 10. Asymmetrische Hydrierung von α -Arylaldehyden.

- 56) J. M. Grill, J. W. Ogle, S. A. Miller, J. Org. Chem. 2006, 71, 9291–9296.
- 57) J. M. Rowley, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4948–4960.
- 58) J.-H. Xie, Z.-T. Zhou, W.-L. Kong, Q.-L. Zhou, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1868–1869.
- 59) X. Li, B. List, Chem. Commun. 2007, 1739–1741.

Ihr Werkzeug für einen effizienteren Zugriff auf das Wissen der Chemie

GDCh

RÖMPP Online
www.roempp.com

- 60.000 Stichwörter
- 200.000 Querverweise
- 10.000 Strukturformeln und Grafiken

Sonder-Konditionen für GDCh-Mitglieder

€ 139/69 * statt € 279
www.gdch.de

* für studentische GDCh-Mitglieder

Metallfreie Synthesemethoden

◆ In der Organokatalyse mit Aminen beruhte die Aktivierung von Aldehyden (Abbildung 11a) bislang auf der reversiblen Bildung von Iminiumionen (54) (Absenkung des LUMO) oder Enaminen (55) (Anhebung des

HOMO). Sibi und MacMillan erkannten unabhängig voneinander, dass eine grundsätzlich neuartige Aktivierung dann erreicht wird, wenn intermediär erzeugtes (55) durch ein Metallsalz zum Radikalkation (56) oxidiert wird.^{60,61} Das SOMO des dadurch aktivierten Aldehyds steht für

enantioselektive Radikalreaktionen zur Verfügung. Sibi wandte dieses Konzept auf eine C–O-Bindungsknüpfung mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) (59) an (Abbildung 11b);⁶⁰ MacMillan verwirklichte hingegen C–C-Bindungsknüpfungen mit Allyl- (61) oder Enolsilanen als Somophilen (Abbildung 11c).⁶¹ MacMillans Imidazolidinone (58) erwiesen sich bei beiden als erste Wahl.

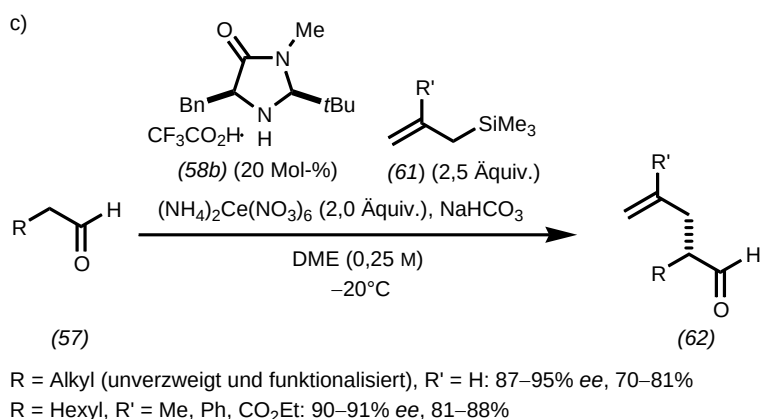
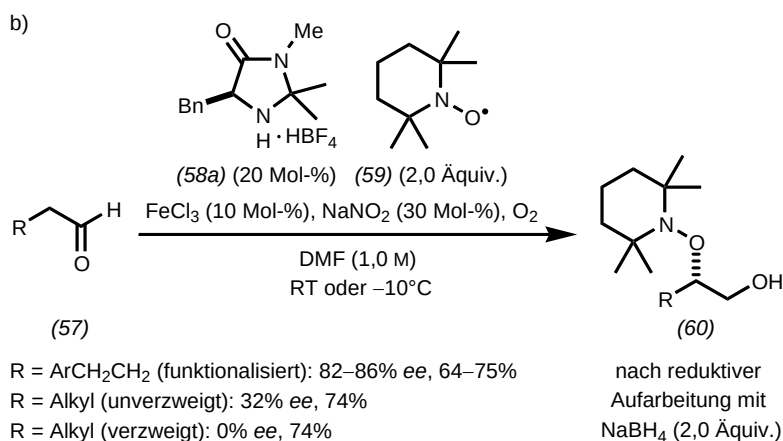
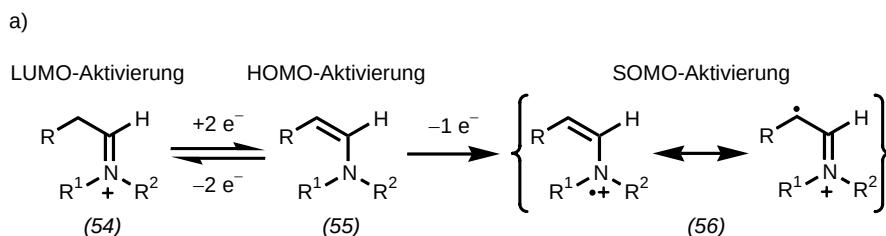
In mehreren Arbeiten wurden erhebliche Fortschritte in R₃P-katalysierten Reaktionen erzielt; stellvertretend sei auf den Beitrag zur asymmetrischen [3+2]-Cycloaddition von Fu hingewiesen.⁶² Genau dafür beschrieb Miller eine niedermolekulare P-enhaltende α-Aminosäure (65) (Abbildung 12);⁶³ entscheidend für die Wirksamkeit dieser Aminosäure scheint die zur Bildung einer H-Brücke befähigte N–H-Bindung zu sein.

Zuletzt sei noch eine Arbeit von Stephan erwähnt, der metallfreie Hydrierungen mit frustrierten Lewis-Paaren, Mischungen aus R₃P und BR₃, als Katalysatoren verwirklichte.⁶⁴

Martin Oestreich

Universität Münster

martin.oestreich@uni-muenster.de



60) M. P. Sibi, M. Hasegawa, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4124–4125.

61) a) T. D. Beeson, A. Mastracchio, J.-B. Hong, K. Ashton, D. W. C. MacMillan, Science 2007, 316, 582–585; b) H.-Y. Jang, J.-B. Hong, D. W. C. MacMillan, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7004–7005.

62) J. E. Wilson, G. C. Fu, Angew. Chem. 2006, 118, 1454–1457.

63) B. J. Cowen, S. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 10988–10989.

64) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, Angew. Chem. 2007, 119, 8196–8199.

Abb. 11. a) Konzept der SOMO-Aktivierung in der Organokatalyse. b) Enantioselective α-Oxyaminierung von Aldehyden nach Sibi.⁶⁰ c) Enantioselective α-Allylierung von Aldehyden nach MacMillan.^{61a)}

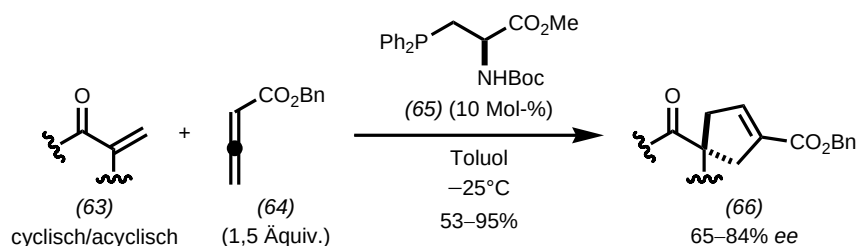


Abb. 12. Phosphinkatalysierte enantioselective [3+2]-Cycloaddition nach Miller.⁶³⁾

Enzymreaktionen

◆ Chemoenzymatische Methoden dienen sowohl der Darstellung hoch komplexer Einzelverbindungen als auch einem flexiblen Zugang zu analogen pharmakologisch bedeutsamen Substanzen.

Zhang et al. isolierten eine Mycarosyltransferase (EryBV) aus

S. erythraea und exprimierten sie in TK64-Zellen von *S. lividans*.⁶⁵⁾ Diese Glycosyltransferase ist in der Lage, sowohl D- als auch L-Zucker-Einheiten von Thymidindiphospho-Zuckern reversibel auf ein Erythromycin-Grundgerüst zu übertragen. Darüber hinaus katalysiert EryBV den Zuckeraustausch zwischen zwei unterschiedlichen Aglycons (Abbildung 13). Entsprechend lassen sich die für die antibiotische Wirksamkeit und für die Resistenzentwicklung entscheidenden Glycosylreste an eine zentrale Macrolid-Struktur fügen.

Eine chemoenzymatische Total-synthese von Enterocin mit 25% Ausbeute beschrieben Cheng et al. (Abbildung 14).⁶⁶⁾ Die Biosynthese des Polyketids ist in einem Gencluster aus 20 ORF (Open Reading frame)-(enc) von *S. maritimus* codiert. Die daraus heterolog exprimierten Proteine wurden gereinigt und in vitro zur linearen Synthese von Enterocin aus Malonsäure und Benzoesäure genutzt. Im Gesamt-ablauf entstehen unter Zuhilfenahme von neun rekombinanten und drei kommerziell erhältlichen Enzymen sowie sequenzieller Zugabe der Cofaktoren CoA, NADPH, SAM und ATP zehn C–C- und fünf C–O-Bindungen sowie sieben stereogene Zentren. Die Synthese verläuft biokatalytisch in einem Eintopfverfahren. Bemerkenswert ist die Rolle des Flavoproteins EncM, welches eine Favorskii-Umlagerung eines Polycarbonyl-Vorläufers zu dem trizyklischen Enterocin-Grundgerüst katalysiert. Die Reaktionssequenz ist die erste In-vitro-Nachahmung eines Synthesewegs zu einem vollständigen Polyketid.

Philippe Bisel, Michael Müller
Universität Freiburg
michael.mueller@pharmazie.uni-freiburg.de

65) C. Zhang, Q. Fu, C. Albermann, L. Li, J. S. Thorson, ChemBioChem 2007, 8, 385–390.

66) Q. Cheng, L. Xiang, M. Izumikawa, D. Meluzzi, B. S. Moore, Nature Chem. Biol. 2007, 3, 557–558.

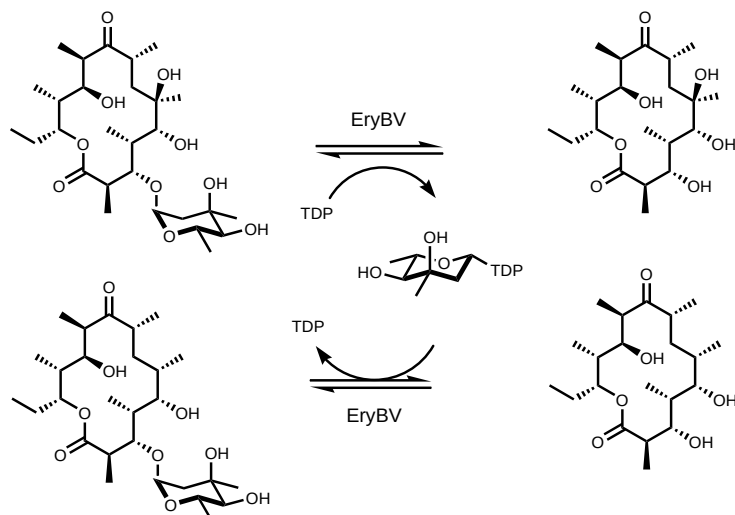


Abb. 13. EryBV-katalysierter Aglycon-Austausch.

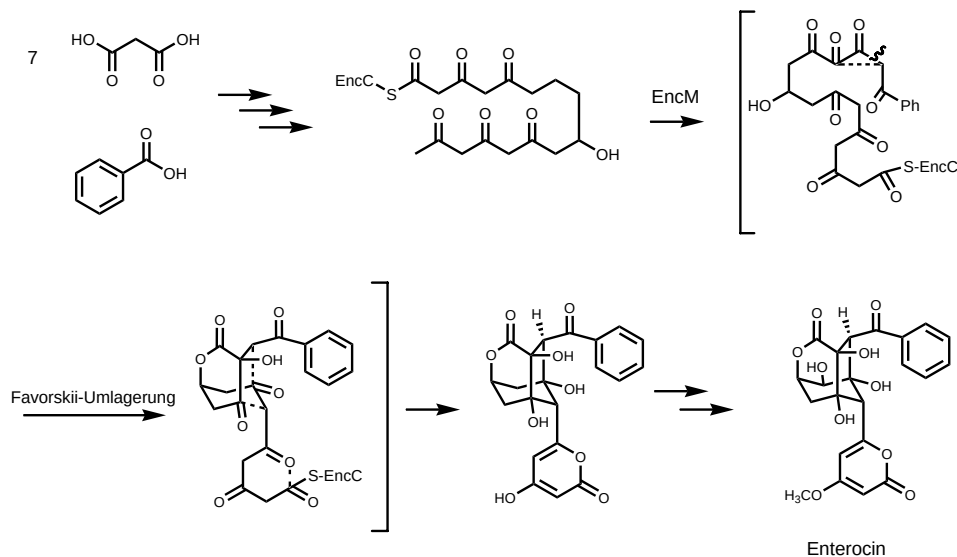
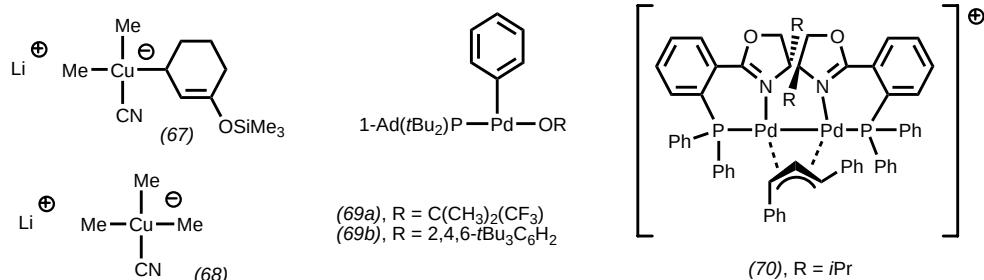


Abb. 14. Chemoenzymatische In-vitro-Total-synthese von Enterocin.

Metallorganik I: Strukturen und Mechanismen

◆ Zwei Studien aus der Organocupratchemie belegten die Existenz von diamagnetischen, Low-spin-Kupfer(III)-Intermediaten. Nach sukzessivem schnellem Einspritzen von Cyclohex-2-enon und Trimethylsilyl-cyanid zu Dimethylcupratsalzen bei

100°C im NMR-Spektrometer ließ sich ein diamagnetischer, anionischer Komplex (67) detektieren, dessen zentrales Kupfer(III)-Atom außer an die beiden Methylgruppen noch an Cyanid und einen σ -gebundenen allylischen Liganden koordiniert.⁶⁷⁾ Gschwind und Mitarbeiter setzten CuCN mit MeLi und MeI in Et₂O über ein Methylcuprat zum



$\text{Me}_3\text{Cu}^{\text{III}}\text{CN}$ -Anion (68) um. Die pseudo-quadratisch-planare Struktur erschließt sich aus dem 2:1-Intensitätsverhältnis der *cis*- und *trans*-Methylprotonen.⁶⁸⁾

Die Isolation von Arylpalladium(II)-Alkoxiden (69) führte zur Untersuchung der reduktiven Ethereliminierung, eines Schlüsselschrittes der C-O-Bindungsbildung aus Arylhalogeniden und Alkoxiden.⁶⁹⁾ Die wie erwartet T-förmige Struktur wurde bereits an entsprechenden Amidokomplexen gefunden, die allerdings schneller reduktiv eliminieren.

Bei einer palladiumkatalysierten allylischen Substitution tritt der orangerote, allylverbrückte Dipalladium(I)-Komplex (70) auch ohne weitere Verbrückung auf. Das wenig elektrophile Kation steht in einem reversiblen Sackgassen-Gleichgewicht zwischen Palladium(0)-Spezies und einem farblosen, reaktiven Palladium(II)-Allylkomplex.⁷⁰⁾

Der aktivierende Einfluss chelatisierender Alkohole und Ether auf das Einelektronen-Reduktionsreagenz SmI_2 beruht darauf, dass gering konzentrierte Additive Koordinationsstellen für das Substrat schaffen.⁷¹⁾ Das Sättigen des Metalldikations mit Additiv führt hingegen zu einer Deaktivierung. Alkohole zeigen eine höhere Bindungsstärke an Samarium(II) als davon abgeleitete Methylether.

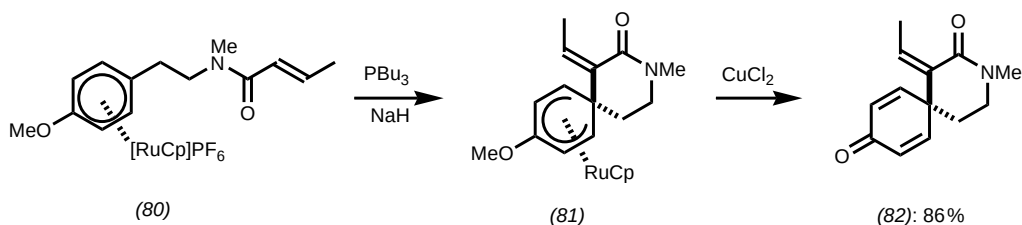
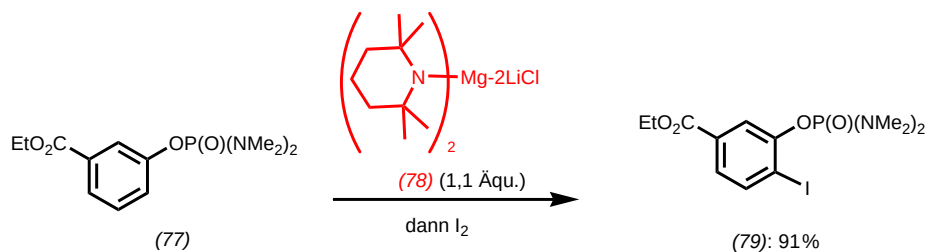
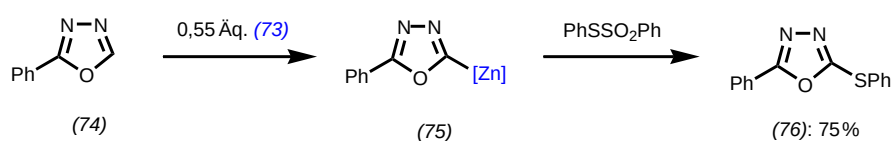
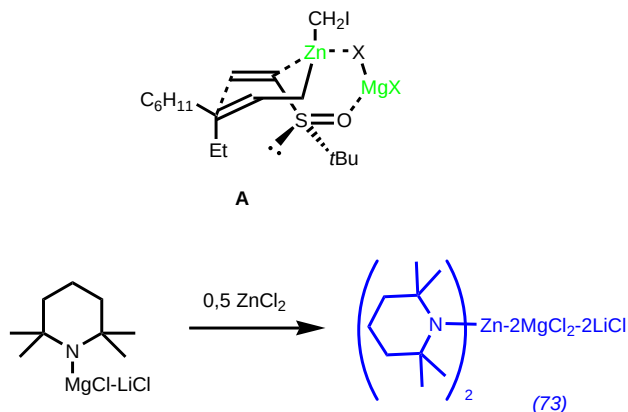
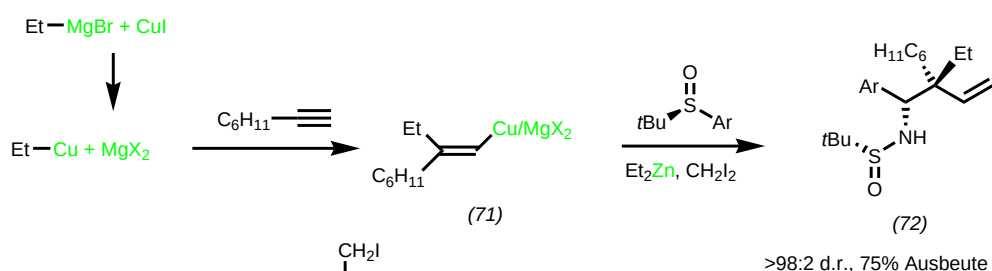
Bernd F. Straub
Universität Heidelberg
straub@oci.uni-heidelberg.de

Metallorganik II: Synthese

◆ Marek und Knochel beschrieben eine Eintopfsynthese zum stereoselektiven Aufbau von Homoalkylaminen mit stereogenen, quartären Zentren.⁷²⁾ Eine regioselektive Carbocuprierung mit einem Grignardreagenz, Kupferiodid und einem Acetylen, gefolgt von der Umsetzung mit Diethylzink und Diiodmethan liefert eine Allylzink-Verbindung (71). Diese koordiniert unter Mithilfe des Magnesiumsalzes ein

N-*tert*.-Butylsulfinylimin und durchläuft den Übergangszustand A zum Produkt (72).

Knochel und Wunderlich beschrieben die aus der Umsetzung von Magnesium-tetramethylpiperazid mit Zinkchlorid entstandene Zinkkomplexbase (73).⁷³⁾ Die Verwendung von (73) erlaubt eine direkte Metallierung verschiedener Aromaten und Heteroaromaten, wobei auch empfindliche Substrate wie (74) toleriert werden. Die intermediären Zinkaryle (75) lassen sich



67) S. H. Bertz, S. Cope, M. Murphy, C. A. Ogle, B. J. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7208–7209.

68) T. Gärtner, W. Henze, R. M. Gschwind, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11362–11363.

69) J. P. Stambuli, Z. Weng, C. D. Incavito, J. F. Hartwig, Angew. Chem. 2007, 119, 7818–7821.

70) C. Markert, M. Neuburger, K. Kulicke, M. Meuwly, A. Pfaltz, Angew. Chem. 2007, 119, 5996–5999.

71) J. A. Teprovich, Jr., M. N. Balili, T. Pintauer, R. A. Flowers, II, Angew. Chem. 2007, 119, 8308–8311.

entweder mit gängigen Elektrophilen direkt zur Reaktion bringen oder alternativ für Transmetallierungen und Kreuzkupplungen einsetzen.

Zudem erweiterte Knochel die Bandbreite von hoch regioselektiven magnesiumvermittelten Arenfunktionalisierungen.⁷⁴⁾ Mit der Base (78) gelangen derartige Umsetzungen glatt und in hoher Ausbeute.

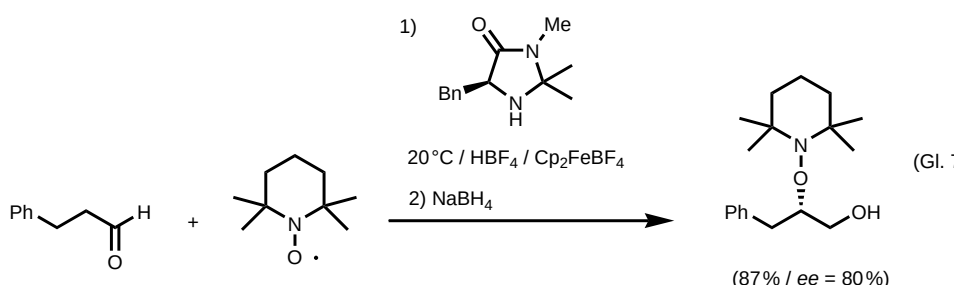
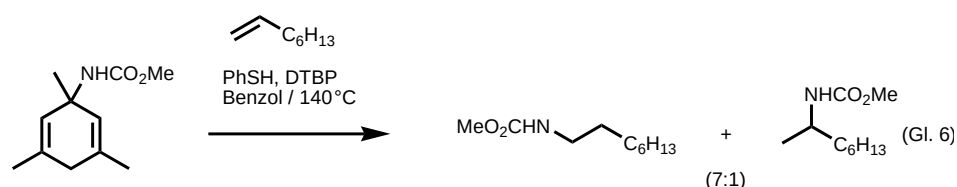
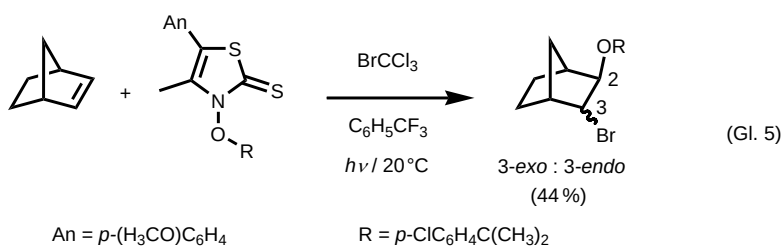
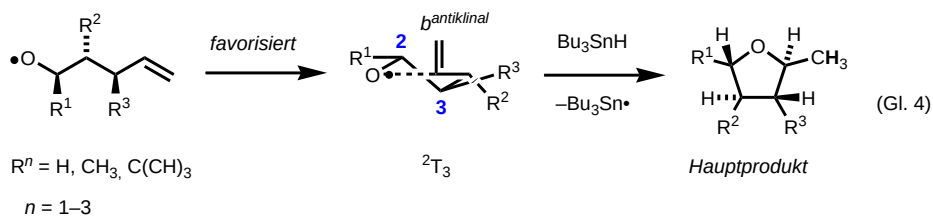
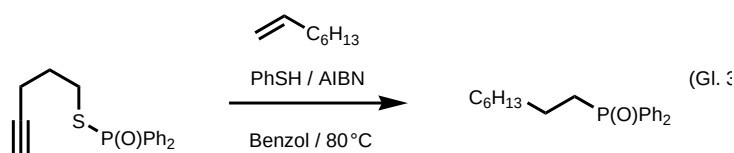
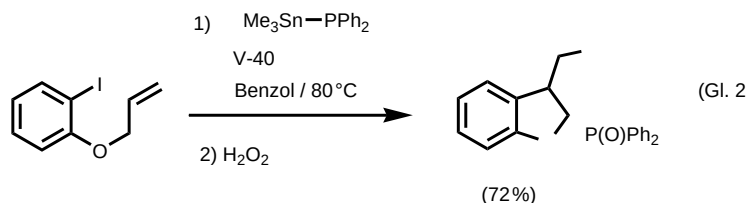
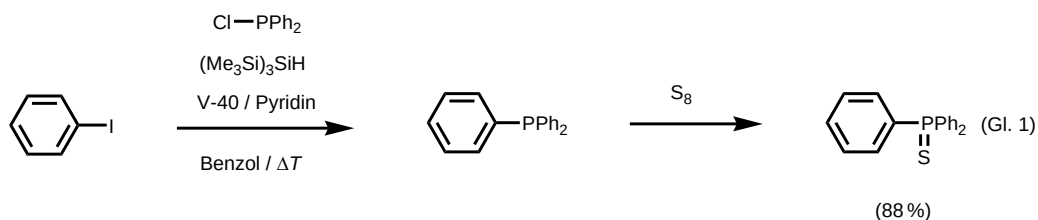
Auch bei Übergangsmetall-Aren-Komplexen wurde 2007 eine neue Reaktivität entdeckt: Pigge beschrieb eine Morita-Baylis-Hillman-Cyclisierung an einem Ruthenium-Aren-Komplex (80), die zum entsprechenden Spiro-Komplex (81) führt. Abschließende oxidative De-komplexierung liefert Dienon (82).⁷⁵⁾

Kilian Muniz
Universität Strasbourg
muniz@chimie.u-strasbg.fr

wurde eine Alternative zur Seite gestellt, das der Fünfringnatur von Zwischenstufen in 5-*exo*-trig-Reaktionen und hierfür relevanten Sub-

stituenteneffekten präziser Rechnung trägt (Gleichung 4).⁸³⁾

Synthetische Neuerungen erschienen beispielsweise bei der in-



72) G. Kolodney, G. Sklute, S. Perrone, P. Knochel, I. Marek, Angew. Chem. 2007, 119, 9451–9454.

73) S. H. Wunderlich, P. Knochel, Angew. Chem. 2007, 119, 7829–7832.

74) G. C. Clososki, C. J. Rohbogner, P. Knochel, Angew. Chem. 2007, 119, 7825–7828.

75) F. C. Pigge, R. Dhanya, E. R. Hoefgen, Angew. Chem. 2007, 119, 2945–2948.

Radikalchemie

◆ Zahlenmäßig dominierten im letzten Jahr Berichte über Neuentwicklungen von Abfangreaktionen gegenüber Studien zur Radikal-erzeugung. Synthesen mit Trialkylboran⁷⁶⁾ oder Tris(trimethylsilyl)silan-Luft-Gemischen jeweils im Reaktionsmedium Wasser lieferten wertvolle Beiträge zur nachhaltigen Chemie.⁷⁷⁾ Die Anzahl von Arbeiten über phosphorzentrierte Radikale nahm aufgrund des hohen präparativen Potenzials des Heteroelements stark zu (Gleichungen 1–3).^{78–80)}

Die Rolle von Peroxylradikalen in Autoxidationen ließ sich mit einem breiteren Reaktionsmodell genauer erfassen.⁸¹⁾ Deutlich aktivere Antioxidantien als Vitamin E rückten in präparativ erreichbare Dimensionen.⁸²⁾ Dem Beckwith-Houk-Modell

termolekularen Sauerstoffradikal- (Gleichung 5)⁸⁴⁾ und N-Radikal-addition an Alkene (Gleichung 6)⁸⁵⁾, der Organokatalyse (Gleichung 7)⁸⁶⁾ und der N-Heterocyclen-Synthese.⁸⁷⁾

Heinrich Heydt, Jens Hartung
Technische Universität Kaiserslautern
hartung@chemie.uni-kl.de

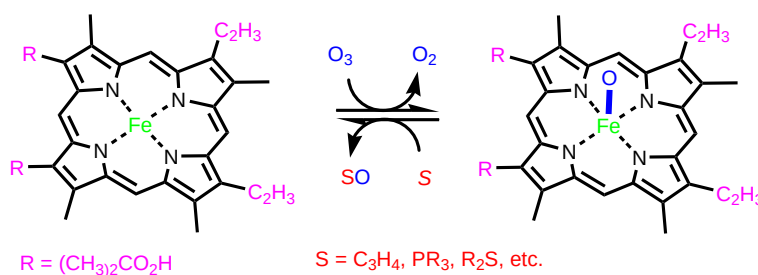


Abb. 15. Das kationische Eisenprotoporphyrin IX, (PP-IX)Fe⁺, (links) lässt sich mit Ozon in das Oxid (PP-IX)FeO⁺ (rechts) überführen.

Massenspektrometrie in der organischen Chemie

◆ Die Massenspektrometrie (MS) wird zunehmend vom analytischen Werkzeug zu einer Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der kondensierten Phase. So beleuchteten Marquez et al. durch Untersuchungen von Reaktionslösungen mit Elektrosprayionisation (ESI) den Mechanismus der organokatalytischen Halogenierung von Aldehyden.⁸⁸⁾ Ein lang ausstehender Brückenschlag zwischen der Chemie kleiner Übergangsmetalloxid-Kationen⁸⁹⁾ und der Biochemie gelang Crestoni und Fornarini mit der Untersuchung von „nacktem“ Häm in der Gasphase.⁹⁰⁾ Das mit ESI erzeugte kationische Eisenprotoporphyrin IX, (PP-IX)Fe⁺, lässt sich mit Ozon in das Oxid (PP-IX)FeO⁺ überführen, das seinerseits als Oxidationsmittel dienen kann (Abbildung 15).

Bemerkenswert sind Kombinationen von MS mit spektroskopischen Verfahren. Chiavarino et al. charakterisierten den isolierten Meisenheimer-Komplex (83)[−] durch sein Infrarot-Spektrum mit Infrared Multi-Photon-induced Dissociation (IRMPD).⁹¹⁾ Ebenfalls durch IRMPD zeigten Bush et al., dass schon ein Wassermolekül die zwitterionische Form (84)⁺ von Li⁺-kationisiertem Arginin stabilisiert. Sie setzen damit einen Schlusspunkt unter die langjährige Debatte über die Existenz isolierter Zwitterionen.⁹²⁾ Ausgehend vom Stoddartschen Tetrapyrroliumsalz überführten Roithová et al. das vergleichsweise kleine organische Tetrakation (85)⁴⁺ intakt in die Gasphase und charakterisierten es mit IRMPD.⁹³⁾ Die bimolekularen Reaktionen organischer Polykationen ent-

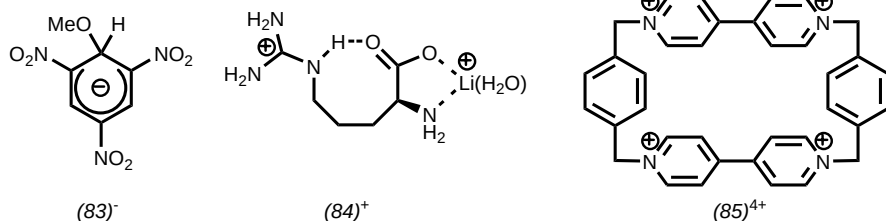
wickelten sich ebenso spannend.⁹⁴⁾ Volný et al. zeigten Raman-Spektren von Biomolekülen, die mit ESI in die Gasphase überführt und anschließend auf einer Silbermatrix abgeschieden wurden, wobei allerdings die Massenselektion (noch) aussteht.⁹⁵⁾

Methodisch ist ein Übersichtsartikel von Levsen et al. zur Even-Electron-Regel bemerkenswert, in dem die zunächst überraschend erscheinenden Verluste offenschaliger Fragmente aus geschlossenschaligen Ionen an mehr als 100 Modellverbindungen diskutiert werden,⁹⁶⁾ wobei auch heute noch neue Beispiele hinzukommen.⁹⁷⁾ Schließlich gelang es Zocher et al., nicht nur relative, sondern auch absolute Bindungsenergien diastereomerer Bisoxazolin-Kupfer(I)-Kationen zu bestimmen. Dies bietet neue Perspektiven für massenspektrometrische Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese.⁹⁸⁾ Bei den Ionisierungsmethoden hat ESI seinen Siegeszug fortgesetzt – alle der angeführten Originalarbeiten beruhen auf dieser Methode.

Detlef Schröder,
Institute of Organic Chemistry
and Biochemistry, Prag
detlef.schroeder@uochb.cas.cz

- 88) C. A. Marquez, F. Fabbretti, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 2007, 119, 7040–7042.
89) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2126–2150.
90) M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 9018–9020.
91) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, F. Lanucara, J. Lemaire, P. Maitre, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1995–1998.
92) M. F. Bush, J. S. Prell, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13544–13553.
93) J. Roithová, P. Milko, C. L. Ricketts, D. Schröder, T. Besson, V. Dekoj, M. Bělohradský, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 10141–10148.

GDCh-Kurs
Kundengewinnung und Kundenbindung für
leistungsstarke Anbieter
im Bereich der Chemischen Industrie
Fortbildungskurs in Anbindung analytica 2008 (885/08)
3. April 2008, Messe München
Leitung: Dr. Andreas Lotz
Highlights:
Gewinnung neuer Kunden
Nachhaltige Kundenbindung
Mehrwertstrategien im Verkauf
Der Kundenbeziehungs- und -bindungsprozess
Anmeldung/Information:
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fortbildung
Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475
fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung



94) J. Roithová, D. Schröder, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2341–2349.

95) M. Volný, A. Sengupta, C. B. Wilson, B. D. Swanson, E. J. Davis, F. Tureček, Anal. Chem. 2007, 79, 4543–4551.

96) K. Levsen, H.-M. Schiebel, J. K. Terlouw, K. J. Jobst, M. Elend, A. Preiß, H. Thiele, A. Ingendoh, J. Mass Spectrom. 2007, 42, 1024–1044.

97) D. Schröder, J. Roithová, P. Gruene, H. Schwarz, H. Mayr, K. Koszinowski, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 8925–8933.

98) E. Zocher, R. Dietiker, P. Chen, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2476–2481.

dergibt als das Lösungsmittel Wasser (Abbildung 16b).

Ruth Gschwind
Universität Regensburg
ruth.gschwind@
chemie.uni-regensburg.de

99) S. Sharif, E. Fogle, M. D. Toney, G. S. Denisov, I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, P. M. Tolstoy, M. C. Huot, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9558–9559.

100) S. Sharif, G. S. Denisov, M. D. Toney, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6313–6327.

101) S. Sharif, D. Schagen, M. D. Toney, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4440–4455.

NMR-Spektroskopie

Im letzten Jahr gelang es erstmals, Cu^{III}-Spezies NMR-spektroskopisch nachzuweisen (siehe auch Metallorganik I: Strukturen und Mechanismen).

Als zweites Highlight und Krönung langjähriger Forschung an Wasserstoffbrückensystemen konnten Limbach und Mitarbeiter im aktiven Zentrum einer Aspartat-Aminotransferase die Lage des Protons in der mechanistisch entscheidenden Wasserstoffbrücke feststellen (Abbildung 16a).⁹⁹⁾ Spektroskopische und theoretische Untersuchungen der Wasserstoffbrücken in Modellsystemen des Cofaktors Pyridoxal-5'-Phosphat (PLP) in Lösung¹⁰⁰⁾ und im Festkörper¹⁰¹⁾ ergaben, dass sich ¹⁵N-chemische Verschiebungen dazu eignen, die OHN-Wasserstoffbrückengeometrien abzuschätzen. Vergleichende ¹⁵N-Spektren von PLP im Enzym und von Modellsystemen zeigen ein protoniertes Pyridin-N in einer kooperativ verstärkten Wasserstoffbrücke. Für biomimetische Modelle ist interessant, dass eine Kombination aus organischen Solventien und einzelnen H-Brückenbildenden Molekülen die Umgebung im aktiven Zentrum dieses Enzyms besser wie-

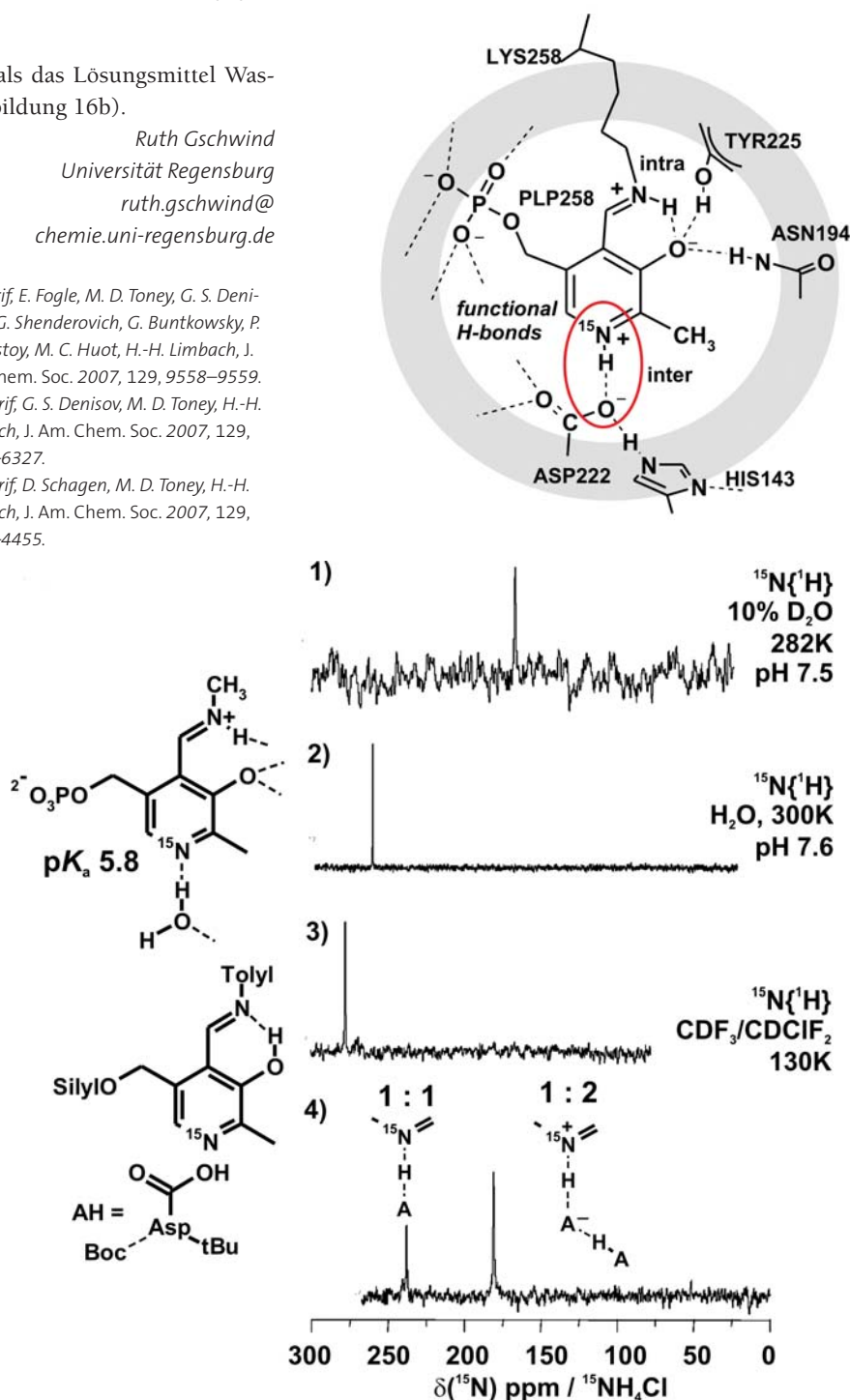


Abb. 16. a) Wasserstoffbrückennetzwerk des Cofaktors Pyridoxal-5'-Phosphat (PLP) im aktiven Zentrum einer E. coli-Aspartat-Aminotransferase; b) durch gezielte ¹⁵N-Markierung des PLP kann in ¹⁵N-NMR-Spektren selektiv die funktionelle intermolekulare Wasserstoffbrücke im Enzym (Spektrum 1) detektiert werden und deren ¹⁵N-chemische Verschiebung mit Aldimin-Modellsystemen verglichen werden. Die entsprechenden Aldiminspektren in H₂O (Spektrum 2), in CDF₃/CDCIF₂ (Spektrum 3) und in CDF₃/CDCIF₂ plus Zugabe von Asp-Derivaten (Spektrum 4) zeigen, dass polar aprotische Lösungsmittel in Kombination mit H-Brückenbildnern zur Simulation kooperativer H-Brückennetze die Umgebung im aktiven Zentrum dieses Enzyms besser simulieren als Wasser.⁹⁹⁾

Computational Organic Chemistry

◆ Während präparative Arbeiten Rechnungen in der Mehrzahl aller Fälle lediglich dazu nutzen experimentelle Ergebnisse im Nachhinein zu unterstützen und zu interpretieren, gibt es immer wieder Ansätze, Rechnungen bereits zur Syntheseplanung einzusetzen. So weisen Goodman und Soccoro mit gewichtigen Beispielen darauf hin, dass fehlerhafte experimentelle Daten die Syntheseplanung besonders erschweren.¹⁰²⁾ Rechnungen hingegen weisen zwar Fehler auf, doch bewegen sich diese meist in abschätzbaren Grenzen – die generelle Zuverlässigkeit solcher Daten sollte also stärker in die Syntheseplanung einbezogen werden. Das Modell der Autoren verlässt sich auf einfache Reaktivitätsparameter, die nach einer heuristischen Analyse quantenmechanischen Rechnungen unterzogen werden.

Die Bestimmung solcher systematischer Fehler bei Isomerisierungsenergien war auch im letzten Jahr ein Thema, verbunden mit praktischen Hinweisen zu Energieberechnungen organischer Moleküle.¹⁰³⁾ In

der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist vom Einsatz kleiner Basissätze (z. B. 6–31G(d)) abzuraten – besonders in Verbindung mit dem Funktional B3LYP (das selbst oft nicht die erste Wahl ist). Aus methodischer Sicht verbessern störungstheoretisch korrigierte Funktionale Energieberechnungen deutlich.

Die Interpretation von NMR-Spektren komplexer Moleküle, insbesondere unter Zuhilfenahme der Kopplungskonstanten erleichtern Rechnungen auf DFT-Niveau erheblich, die mittlerweile sehr verlässlich sind; dies schließt auch die schwierige Analyse offenschaliger Spezies mit ein.¹⁰⁴⁾ Selbst schwache CH- π -Wechselwirkungen können so sicher analysiert und auf ihre strukturellen Konsequenzen hin interpretiert werden. Das Auftreten von Rot- und Blauverschiebungen in IR-Spektren und die damit einhergehende Änderung der X–H-Bindungslängen bei solchen und anderen Komplexen mit schwachen X–HY-Bindungen ließen sich mit einem gemeinsamen Modell erklären.¹⁰⁵⁾

Peter R. Schreiner

Justus-Liebig-Universität Gießen
prs@org.chemie.uni-giessen.de

niedrigen Aufwandsmengen auszeichnen, gewinnen daher an Bedeutung.

Bayer Crop Science führte 2007 zwei 4-Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase(4-HPPD)-Inhibitoren in den Herbizidmarkt ein. Tembotrione (86) verbessert in Kombination mit dem Safener Isoxadifen (90) die Produktsicherheit bei allen bekannten Maissorten.¹⁰⁷⁾ Gleichzeitig bekämpft das neue Herbizid mehrere Gräser und Unkräuter zuverlässig, darunter auch solche mit Glyphosat-, Acetolactat-synthetase(ALS)- oder Dicamba-Resistenz. Pyrasulfotole (87) ist der erste 4-HPPD-Inhibitor für Getreide.¹⁰⁸⁾ Die Verbindung erlaubt gemischt mit Bromoxynil die Bekämpfung aller relevanten dikotylen Unkräuter im Getreide in Nordamerika und Australien, auch solche mit ALS-Resistenz.

Bereits 2006 führte Dow Agro Sciences mit Aminopyralide (88)¹⁰⁹⁾ nach über 60 Jahren erstmals wieder ein pflanzenwachstumsregulatorisches Herbizid vom Auxin-Typ ein. Die Verbindung erlaubt die selektive Kontrolle vieler Unkräuter in monokotylen Kulturen und zeichnet sich gegenüber den Altprodukten wie 2,4-D und MCPA durch seine niedrigere Aufwandsmenge aus. Kumiai publizierte den Wirkstoff Pyroxasulfone (KIH-485) (89).¹¹⁰⁾ Dieses Herbizid unterbindet den Aufbau langkettiger Fettsäuren (Very Long Chain Fatty Acid Elongation, VLCFAE) und eignet sich bei guter Gräserwirkung im Voraufbau, insbesondere für Mais.

Metaflumizone (91), das Nihon Nohyaku und die BASF entwickelt haben, ist ein neuartiges Insektizid gegen beißende Insekten wie *Plutella spp.* in Kohl sowie gegen Termiten.¹¹¹⁾ Es zeigt keine Kreuzresistenz gegen bekannte Insektizidklassen und wird von der US Environmental Protection Agency (EPA) als Reduced-risk-Kandidat eingestuft.

Dow Agro Science führte mit Spinetoram (92, 93)¹¹²⁾ ein semi-synthetisches Insektizid ein, das sich vom Naturstoff Spinosyn ableitet. Es wirkt sehr gut gegen Lepidopteren und Thripse in Gemüse sowie gegen *Cydia pomonella* (Apfelwickler). Es wird als Gemisch des gesättigten

102) J. M. Goodman, I. M. Soccoro, J. Comp.-Aid. Mol. Des. 2007, 21, 351–357.

103) S. Grimme, M. Steinmetz, M. Korth, J. Org. Chem. 2007, 72, 2118–2126.

104) A. Bagno, G. Saielli, Theor. Chem. Acc. 2007, 117, 603–619.

105) J. Joseph, E. D. Jemmis, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4620–4632.

Highlights aus der Agrochemie

◆ Das Jahr 2007 stand im Zeichen einer steigenden Nachfrage nach Energie aus nachwachsenden Rohstoffen, den Biofuels. Deren Produktion konkurriert bei weltweit begrenzten Anbauflächen mit der Nahrungs- und Futtermittelproduktion. Dies hat für mehrere Nahrungsmittel zu teilweise drastischen Preissprüngen geführt.¹⁰⁶⁾ Ertragssteigerungen durch den Einsatz hocheffizienter Wirkstoffe, die sich durch höhere Selektivitäten, komplementäre Resistenzprofile oder Wirkung bei extrem



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Fortbildung Chemie

Ein unverzichtbarer Baustein Ihrer Karriere

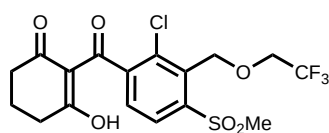


INFORMATIONSTAGE • SEMINARE • INHOUSE-KURSE

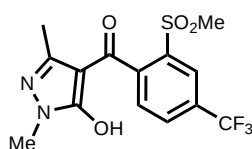
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fortbildung
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main

Telefon: 069 7917-364
Fax: 069 7917-475
E-mail: fb@gdch.de

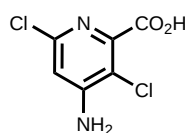
www.gdch.de/fortbildung



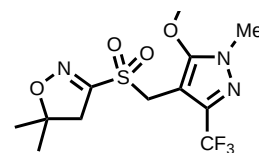
Tembotrione (86)
(4-HPPD-Inhibitor, Herbizid)



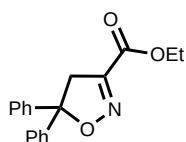
Pyrasulfotole (87)
(4-HPPD-Inhibitor, Herbizid)



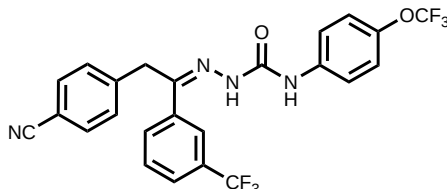
Aminopyralide (88)
(Synthetisches Auxin, Herbizid)



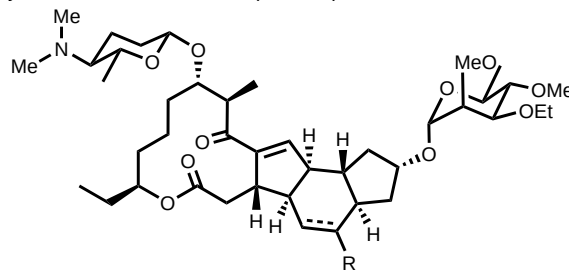
Pyroxasulfone (89)
(VLCFAE-Inhibitor, Herbizid)



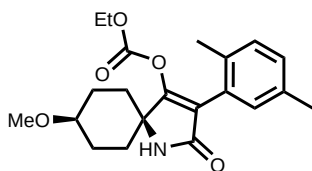
Isoxadifen (90)
(Safener in Mais)



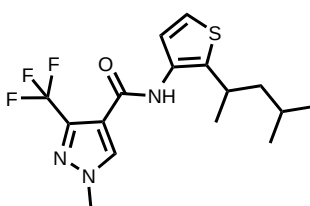
Metaflumizone (91)
(Insektizid)



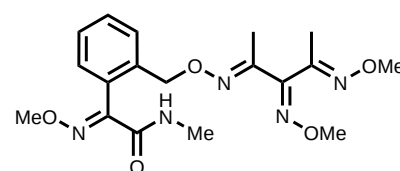
Spinetoram
(92): R = H, gesättigt, Spinosyn J
(93): R = Me, ungesättigt, Spinosyn L
(nAChR-Agonist, Insektizid)



Movento (94)
(ACCase-Inhibitor, Insektizid)



Penthiopyrad (95)
(SDH-Inhibitor, Fungizid)



Orysastobin (96)
(Complex-III-Inhibitor, Fungizid)

Spinosyn J (92) und des ungesättigten Spinosyn L (93) vermarktet. Wie Spinosyn wirkt es als Agonist auf den nicotinergen Acetylcholin-Rezeptor (nAChR). Spinetoram ist ein Beispiel für die Nutzung natürlicher Prinzipien im Pflanzenschutz, aber auch dafür, dass höhere Selektivitäten und Wirkungen oft mit steigender struktureller Komplexität einhergehen.¹¹³⁾

Ein weiteres erfolgreiches Ketoeinol von Bayer Crop Science ist Movento (94).¹¹⁴⁾ Es ist das erste phloemmobile Insektizid mit breiter Wirkung gegen saugende Insekten, das auch den Neuzuwachs der Pflanze schützt. Neben Blattläusen erfasst es auch versteckt lebende Insekten wie Schild-, Schmier- und Wurzelläuse nach Blattbehandlung. Das Produkt stuft die EPA ebenfalls als Reduced-risk-Kandidat ein; es ist für das Integrated Pest Management (IPM) geeignet.

Nach der erfolgreichen Einführung des Fungizids Boscalid durch die BASF im Jahr 2003, beobachtete man verstärkte Aktivitäten bei Succinat-Dehydrogenase-Inhibitoren. Unter diesen ist Penthiopyrad (95) von Mitsui Chemicals am weitesten fortgeschritten und wird die-

ses Jahr in Japan eingeführt. Es zeichnet sich durch breitere fungizide Wirkung, insbesondere gegen Botrytis und Mehltau in Früchten und Gemüse sowie zusätzliche Aktivität gegen *Rhizoctonia spp.* aus.¹¹⁵⁾

Mit Orysastobin (96) bringt die BASF einen speziell für Reis entwickelten Komplex-III-Inhibitor auf den Markt. Es zeichnet sich durch eine sehr gute Wasserlöslichkeit (81 mg · L⁻¹) aus, die eine Aufnahme über die Wurzel erlaubt und hohe Xylemmobilität ermöglicht. Weitere Übersichten finden sich in Lit.¹¹⁶⁾

Andreas van Almsick,
Darren Mansfield
Thomas Bretschneider
Mazen Es-Sayed
Bayer Crop Science, Monheim
mazen.es-sayed@bayercrops-
science.com

106) Das Comeback der Bauern, *Die Zeit*, 2007, 41, 28.

107) www.laudis.at/produkt.htm

108) <http://agrartreute.com/index.php?reid=172828>

109) L. A. Brinkworth, S. A. Egerton, A. D. Bailey, U. Bernhard, *Dow AgroScience, Congress Proceedings – BCPC International Congress: Crop Science & Technology, Glasgow, United Kingdom, 2005.*

110) G. L. Steele, P. J. Porpiglia, J. M. Chandler, *Weed Technology* 2005, 19, 866–869.

111) S. F. McCann, D. Cordova, J. T. Andaloro, G. P. Lahm, *Modern Crop Protection Chemistry, Vol. 3*, Ed. Krämer W.; Schirmer U.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007, 1031–1047; BASF News Release: <http://corporate.basf.com/en/presse> August 30, 2005 press release (accessed January 2006)

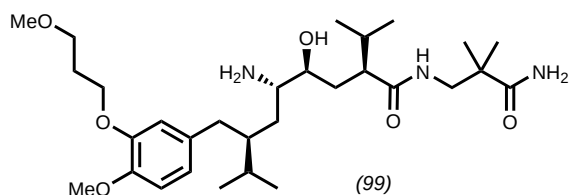
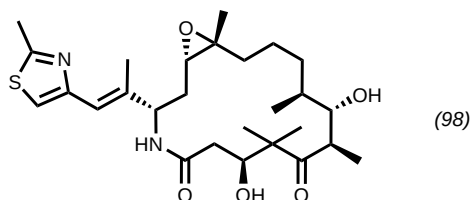
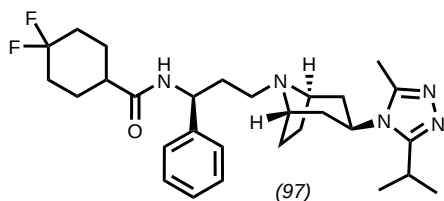
112) T. C. Sparks, G. D. Crouse, J. E. Dripps, P. B. Anzeveno, J. Martynow, J. Gifford, *Neural network-based QSAR and the discovery of the next generation spinosyn insecticide: Spinetoram (DE-175)*. 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, 2007; G. D. Crouse, J. E. Dripps, N. Orr, T. C. Sparks, C. Waldron, *Modern Crop Protection Chemistry, Vol. 3*, Ed. W. Krämer, U. Schirmer, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007, 1013–1031.

113) M. Es-Sayed, *Nachr. Chem.* 2007, 55, 277–288.

114) X. van Waetermeulen, E. Brück, A. Elbert, R. Fischer, S. Krueger, J. Kühnhold, R. Nauen, J.-F. Niebes, U. Reckmann, H.-J. Schnorbach, R. Steffens, XVI International Plant Protection Congress, Glasgow, 2007.

115) J. Reinheimer in *Modern Crop Protection Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: W. Krämer, U. Schirmer), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp. 496–504.

116) R. Stierl, T. Grote, M. Bross, S. Washioka, U. Schöfl, *Proceedings of the 15th International Plant Protection Congress, Beijing, China, 2004*, 166; H. Sauter in *Modern Crop Protection Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: W. Krämer, U. Schirmer), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp. 457–495.



Pharmazeutika

◆ Mit Maraviroc (Selzentri, (97)) setzte Pfizer ein neues Wirkprinzip gegen Aids in ein Medikament um.¹¹⁸⁾ Nachdem für die Therapie bisher je elf Reverse-Transkriptase- und Protease-Inhibitoren verwendet werden, die in den Lebenszyklus des HI-Virus eingreifen, verhindert dieser neue G-Protein-gekoppelte CCR5-Chemokin-Rezeptor-Inhibitor den Eintritt der M-tropen Stämme des HIV-1 in die Zelle. Eine Phenotypisierung soll die Behandlung von Patienten mit CXCR4-tropen Stämmen des HIV-1 ausschließen, die nicht mehr auf CCR5 für den Zelleintritt angewiesen sind. Der Einsatz des CCR5-Rezeptor-Inhibitors gegen rheumatoide Arthritis wird zur Zeit geprüft.

Die Epothilon-Technologie lizenzierte BMS 1997 von der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (heute Helmholtz-Zentrum für Infektionsforschung, Braunschweig) und entwickelte sie zur

Marktreife. Ixabepilone (Ixempra, (98)) ist als halbsynthetisches Lactam-Analogon von Epothilon B ein Tubulin-Inhibitor mit verbesserter Pharmakokinetik und Verträglichkeit und wurde 2007 gegen metastasierenden Brustkrebs zugelassen.¹¹⁹⁾ Wie Paclitaxel (Taxol) wirkt es über die Stabilisierung der Microtubuli und damit die Unterbrechung des Zellzyklus. Epothilon ist nicht wie Paclitaxel durch P-Glycoprotein-vermittelte Resistenz durch Efflux eingeschränkt. Die Verwendung bei weiteren Krebsarten ist in klinischer Erprobung.

Mit dem von Novartis/Speedel entwickelten Aliskiren (Rasilez, (99)) kommt ein neuartiger, langwirksamer Blutdrucksenker auf den Markt, der das Renin-Angiotensin-System durch Active-site-Hemmung des Renins auf der initialen Stufe hemmt. Der Weg zum Erfolg führte hier über die Optimierung der physikochemischen Eigenschaften: Eine moderate Lipophilie konnte mit sehr hoher Wasserlöslichkeit kombiniert werden, dies verbessert das pharmakokinetische Profil.¹²⁰⁾ Inwieweit dieser Mechanismus die etablierten Angiotensin-converting-Enzym-Inhibitoren und die Angiotensin-II-Rezeptor-Blocker vom Markt verdrängen kann, bleibt abzuwarten.

Roland Pfau, Henning Priepe
Boehringer-Ingelheim, Biberach
roland.pfau@boehringer-ingelheim.com,
henning.priepe@boehringer-ingelheim.com

118) J. Barretina Ginesta, J. Castañer, J. Bozzo, M. Bayés, *Drugs Fut.* 2005, 30, 469–477.

119) K.-H. Altmann, *Med. Chem. Bioact. Nat. Prod.* 2006, 1–34.

120) J. Maibaum, S. Stutz, R. Göschke, Y. Yamaguchi, F. Cumin, J. Rahuel, H.-P. Baum, N.-C. Cohen, C. R. Schnell, W. Fuhrer, M. G. Gruetter, W. Schilling, J. M. Wood, *J. Med. Chem.* 2007, 50, 4832–4844.

Festphasensynthese

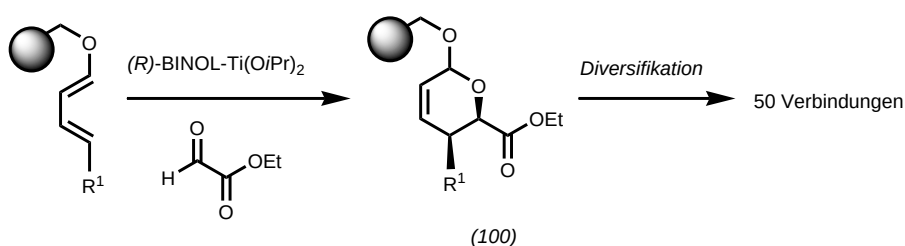
◆ Die wichtigsten methodischen Fortschritte bei der organischen Synthese an der festen Phase umfassen eine chemoselektive Reduktionsmethode von Nitroaromaten mit Na₂S und Dioctylviologen¹²¹⁾ sowie den eleganten Aufbau von aromatischen Verbindungen mit Ru-katalysierter [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Alkinen.¹²²⁾ Weiterhin verstärkt sich der Trend, der strukturellen Diversität der erzeugten Substanzbibliotheken größere Aufmerksamkeit zu schenken.¹²³⁾

Bei der Synthese komplexer Naturstoffbibliotheken sei auf die Synthese von hochsubstituierten Tetrahydropyranen mit Tandem-En-Reaktion/Sakurai-Cyclisierung,¹²⁴⁾ der Synthese des Depsipeptids Oxathiorcoralin¹²⁵⁾ und von α,β-ungesättigten δ-Lactonen (100)¹²⁶⁾ hingewiesen. Gerade die von Waldmann et al. mit enantioselektiver Oxa-Diels-Alder-Reaktion durchgeführte Synthese einer Lactonbibliothek zeigt, wie lohnend eine solche Anstrengung sein kann: Unter den nur 50 erzeugten Verbindungen waren mehrere Substanzen, die selektiv als Modulatoren der Zellzyklusprogression oder des zellulären Eintritts des VSV-Virus Aktivität zeigten. Auf dem sehr aktiv bearbeiteten Forschungsfeld der Synthese mit Flussreaktorsystemen stellte Ley Phosphine vor,¹²⁷⁾ die sich durch Funktionalisierung (Tags) leichter durch Scavenger-Harze aus dem Gemisch entfernen lassen.

Rolf Breinbauer
Technische Universität Graz
breinbauer@tugraz.at

121) V. Zimmermann, F. Avemaria, S. Bräse, *J. Comb. Chem.* 2007, 9, 200–203.

122) D. D. Young, L. Sripatha, A. Deiters, *J. Comb. Chem.* 2007, 9, 735–738.



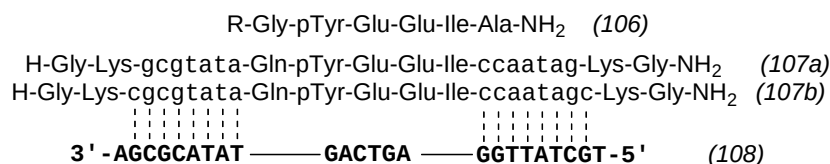
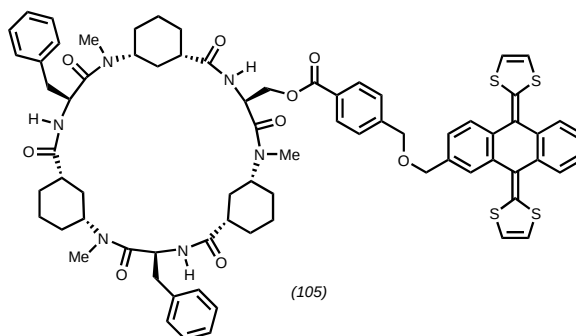
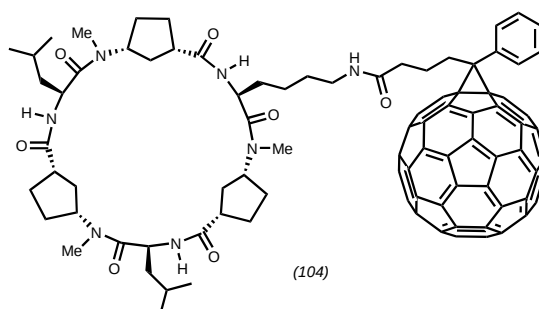
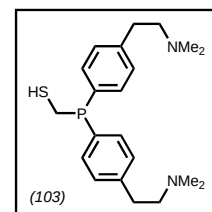
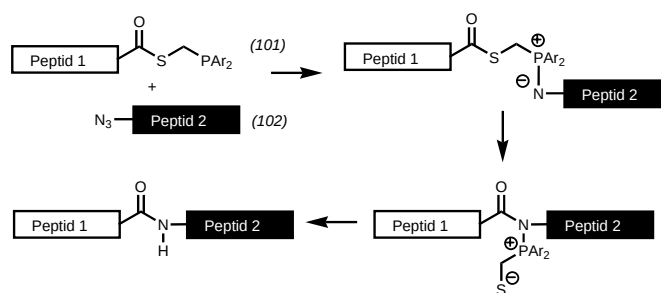
- 123) S. T. Le Quement, T. E. Nielsen, M. Meldal, *J. Comb. Chem.* 2007, 9, 1060–1072.
 124) S. Broussy, H. Waldmann, *J. Comb. Chem.* 2007, 9, 1138–1143.
 125) J. Tulla-Puche, N. Bayo-Puxan, J. A. Moreno, A. M. Francesch, C. Cuevas, M. Alvarez, F. Albericio, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5322–5323.
 126) T. Leßmann, M. G. Leuenberger, S. Menninger, M. Lopez-Canet, O. Müller, S. Hümmer, J. Bormann, K. Korn, E. Fava, M. Zerial, T. U. Mayer, H. Waldmann, *Chem. Biol.* 2007, 14, 443–451.
 127) C. D. Smith, I. R. Baxendale, G. K. Transmer, M. Baumann, S. C. Smith, R. A. Lewthwaite, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.* 2007, 5, 1562–1568.

Peptide

Die spurlose Staudinger-Ligation beruht auf azidosubstituierten Komponenten, die mit phosphorsubstituierten Thioestern unter Bildung einer Amidbindung reagieren.¹²⁸⁾ Die Reaktivität von (101) und (102) ist orthogonal zu fast allen in biologisch relevanten funktionellen Gruppen. Mit wasserlöslichen Phosphinothiolen wie (103) lässt sich die Staudinger-Ligation in wässriger Lösung durchführen und so in der expressed protein ligation, der Verknüpfung mit rekombinant erzeugten Fragmenten, einsetzen.¹²⁹⁾

Cyclische Peptide, die aufgrund alternierender Chiralität der Aminosäuren wasserstoffbrückenstabilisierte Nanoröhren bilden, eignen sich als starres Gerüst, um Elektronentransferprozesse zu studieren. *N*-Methylierung der Aminogruppe jeder zweiten Aminosäure verhindert, dass Wasserstoffbrücken in beide Richtungen entstehen und beschränkt die Aggregation auf die Bildung von Dimeren. Konjugate solcher cyclischen Peptide mit [60]Fulleren (104) einerseits und einem Derivat (105) des Tetrathiafulvalens (exTTF) andererseits bilden Heterodimere, in denen sich ein photoinduzierter Elektronentransfer zwischen exTTF und [60]Fulleren nachweisen lässt. Sie sind somit das Modell eines Photosystems mit einem artifiziellen Lichtsammelkomplex.¹³⁰⁾

Die Konformation des Peptidtops in einer PNA-Peptid-Chimäre



kann durch die Bindung von DNA gesteuert werden kann.¹³¹⁾ Die einen *O*-phosphorylierten Tyrosinrest enthaltende Peptidsequenz (106, R=H) wird in gestreckter Konformation von der SH2-Domäne der Tyrosinkinase Src erkannt. Die freie Chimäre (107b, *pna*-DNA) *pna*-DNA inhibiert die Bindung des fluoreszenzmarkierten Peptids (106, R=FAM) an Src-SH2 (IC₅₀=3,4 μM). In Gegenwart der DNA (108) steigt die Affinität signifikant (IC₅₀=0,5 μM). Der Zusatz des zu (108) komplementären DNA-Stranges zum Komplex (107a-8) setzt Chimäre (107a) frei; dies schaltet die Peptidsequenz wegen der dann nicht mehr gestreckten Konformation in einen niedriger affinen Zustand.

Norbert Sewald
 Universität Bielefeld
 norbert.sewald@uni-bielefeld.de

- 128) R. Breinbauer, M. Köhn, *Angew. Chem.* 2004, 116, 3168–3178.
 129) A. Tam, M. B. Soellner, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11421–11430.
 130) R. J. Brea, L. Castedo, J. R. Granja, M. Á. Herranz, L. Sánchez, N. Martín, W. Seitz, D. M. Guldi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2007, 104, 5291–5294.
 131) L. Röglin, M. R. Ahmadian, O. Seitz, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2759–2763.

Naturstoffe

◆ Chinesische Arbeitsgruppen beschäftigten sich 2007 besonders mit den Strukturen komplexer Terpenoide aus Pflanzen, etwa des selektiven Kaliumkanal-Blockers Chlorahololid A (109) aus *Chloranthus holostegius*.¹³²⁾ Es wurden auch wieder kompakte Moleküle publiziert, de-

ren Struktur wegen Protonenarmut nur durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, so bei dem Indolamin-2,3-Dioxygenase-Inhibitor Exiguamin A (110) aus dem Meeresschwamm *Neopetrosia exigua*.¹³³⁾ Das heterocyclische Polyketid Kibdelon A (113) aus dem australischen Boden-Actinomyceten *Kibdelosporangium* sp. wirkt in nano-

molarer Konzentration gegen mehrere Krebszelllinien sowie gegen Gram-positive Bakterien und Nematoden, nicht jedoch antifungal.¹³⁴⁾

In der Industrie sucht man nach Naturstoffbibliotheken. Wie wäre es mit der chemischen Funktionalisierung von Extrakten vor ihrer Auftrennung: Chemically engineered extracts? Furlan et al. behandelten den *n*-Butanol-Extrakt der Pflanze *Polygonum ferrugineum* mit Hydrazin-Hydrat und fanden die wahrscheinlich aus einem Flavon gebildete Verbindung (111) als Wirkstoff gegen *Candida albicans*.¹³⁵⁾

Kindler und Spiteller entdeckten einen neuen, von Pilzen beschrittenen Weg der Freisetzung von Blausäure zur Feindabwehr. Oxidation von Aleurodisconitril (112) aus der Orangefarbenen Mehlscheibe *Aleurodiscus amorphus* bildet ein Chinonmethid, gefolgt von einem Cyanid-Hydroxid-Austausch.¹³⁶⁾

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Naturstoffen, etwa des Alkaloids Schizozysin (114), gewinnt die VCD-Spektroskopie (vibrational circular dichroism) an Bedeutung.¹³⁷⁾ Am Beispiel von Chivosazol (115) aus dem Myxobakterium *Sorangium cellulosum* leiteten Kalesse, Müller et al. erstmals die Stereochemie eines Naturstoffs auch aus seinen Biosynthesegenen ab, hier der Zentralregion der Ketoreduktase-Domäne des Polyketid-Clusters.¹³⁸⁾ Beachtung unter Synthetikern fand 2007 die Revision der relativen Stereochemie von Palau'amin (116), die nun im Einklang mit der postulierten Biosynthese dimerer Pyrrol-Imidazol-Alkaloide steht. Die fünfgliedrigen Ringe C und E sind *trans*- und nicht *cis*-verknüpft.¹³⁹⁾

Thomas Lindel

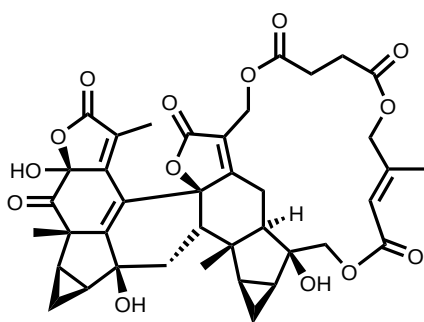
TU Braunschweig

th.lindel@tu-bs.de

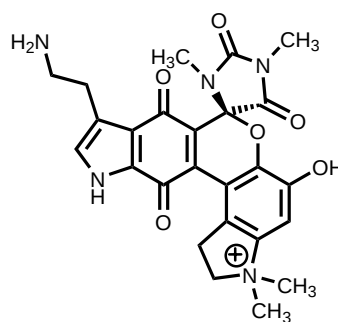
Delphine Jacquot

Merck, Darmstadt

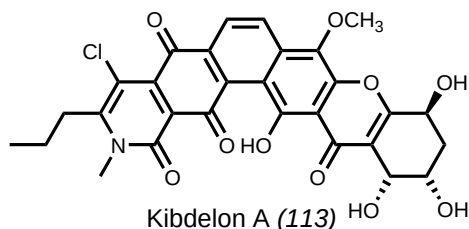
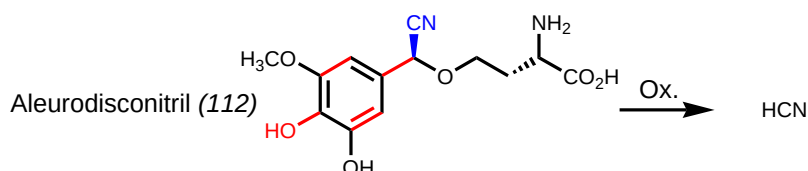
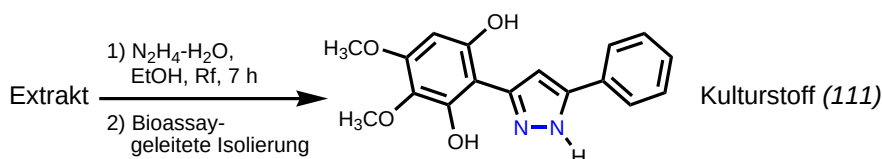
delphine.jacquot@merck.de



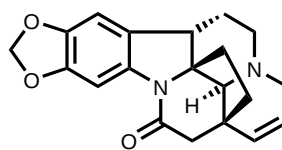
Chlorahololid B (109)



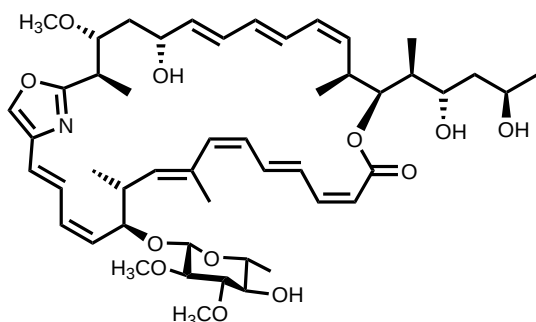
Exiguamin A (110, Kation)



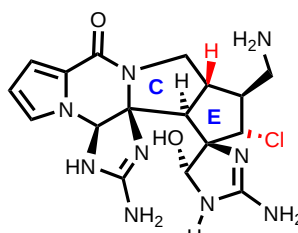
Kibdelon A (113)



Schizozysin (114): VCD



Chivosazol A (115)



Palau'amin (116)

132) S.-P. Yang, J.-M. Yue, et al., Org. Lett. 2007, 9, 903–906.

133) H. C. Brastianos, R. J. Andersen, et al., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16046–16047.

- 134) R. Ratnayake, R. J. Capon, et al., Chem. Eur. J. 2007, 13, 1610–1619.
- 135) S. N. López, I. A. Ramallo, M. G. Sierra, S. A. Zacchino, R. L. E. Furlan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2007, 104, 441–444.
- 136) B. L. J. Kindler, P. Spiteller, Angew. Chem. 2007, 119, 8222–8224.
- 137) P. J. Stephens, J.-J. Pan, F. J. Devlin, M. Urbanová, J. Hájíček, J. Org. Chem. 2007, 72, 2508–2524.
- 138) D. Janssen, D. Albert, R. Jansen, R. Müller, M. Kalesse, Angew. Chem. 2007, 109, 4985–4988.
- 139) a) A. Grube, M. Köck, Angew. Chem. 2007, 119, 2372–2376. b) M. S. Buchanan, A. R. Carroll, R. J. Quinn, Tetrahedron Lett. 2007, 48, 4573–4574. c) M. Köck, A. Grube, I. B. Seiple, P. S. Baran, Angew. Chem. 2007, 119, 6706–6714.

Naturstoff(total)synthese

◆ Knapp 40 Jahre nach der ersten Isolation und 20 Jahre nach der kompletten Strukturaufklärung gelang Ley et al. die erste Totalsynthese von Azadirachtin (117).¹⁴⁰⁾

Maßgeblich für den Erfolg war eine gut etablierte Relay-Route, die den Weg von Zielverbindung (117) zum Intermediat (118) und zurück ermöglichte.¹⁴¹⁾ Bislang scheiterten Synthesestudien speziell am selektiven Aufbau der C8–C14-Bindung und damit die Knüpfung der Pyran-Einheit an das Dekalinsystem. Schlüsselschritte für die letzten Stufen ausgehend vom Propargylenolether (119) waren eine Claisen-Umlagerung, eine 5-exo-trig-Radikalzyklisierung sowie eine abschließende Epoxydierung.

Im Gegensatz zu dieser Odyssee steht der zeitliche Aufwand zur Bereitstellung des Platensimycins (120) (Abbildung 17): Nur knapp ein Jahr nachdem die Struktur publiziert war, berichteten 2006 Nicolaou et al. über die erste Synthese von *rac*-(120).¹⁴²⁾ Obwohl Optimierungsversuche zunächst noch keine überzeugende Verbesserungen lieferten, gelang später der Gruppe die erste asymmetrische Synthese.^{143,144)} Als offensichtliches Schlüsselfragment wurde das tetrazyklische Fragment (121) identifiziert, welches die Gruppen um Snider, Yamamoto, Mulzer und Corey¹⁴⁸⁾ auf ihren Wegen zum Platensimycin ebenfalls erhielten.^{145–148)}

Jörg Pietruszka
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
j.pietruszka@fz-juelich.de

- 140) G. E. Veitch, E. Beckmann, B. J. Burke, A. Boyer, S. L. Maslen, S. V. Ley, Angew. Chem. 2007, 119, 7773–7776.
- 141) G. E. Veitch, E. Beckmann, B. J. Burke, A. Boyer, C. Ayats, S. V. Ley, Angew. Chem. 2007, 119, 7777–7779.
- 142) K. C. Nicolaou, A. Li, D. J. Edmonds, Angew. Chem. 2006, 118, 7244–7248.
- 143) K. C. Nicolaou, Y. F. Tang, J. H. Wang, Chem. Commun. 2007, 1922–1923.
- 144) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, A. Li, G. S. Tria, Angew. Chem. 2007, 119, 4016–4019.
- 145) Y. F. Zou, C. H. Chen, C. D. Taylor, B. M. Foxman, B. B. Snider, Org. Lett. 2007, 9, 1825–1828.
- 146) P. Li, J. N. Payette, H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9534–9535.
- 147) K. Tiefenbacher, J. Mulzer, Angew. Chem. 2007, 119, 8220–8221.
- 148) G. Lalic, E. J. Corey, Org. Lett. 2007, 9, 4921–4923.

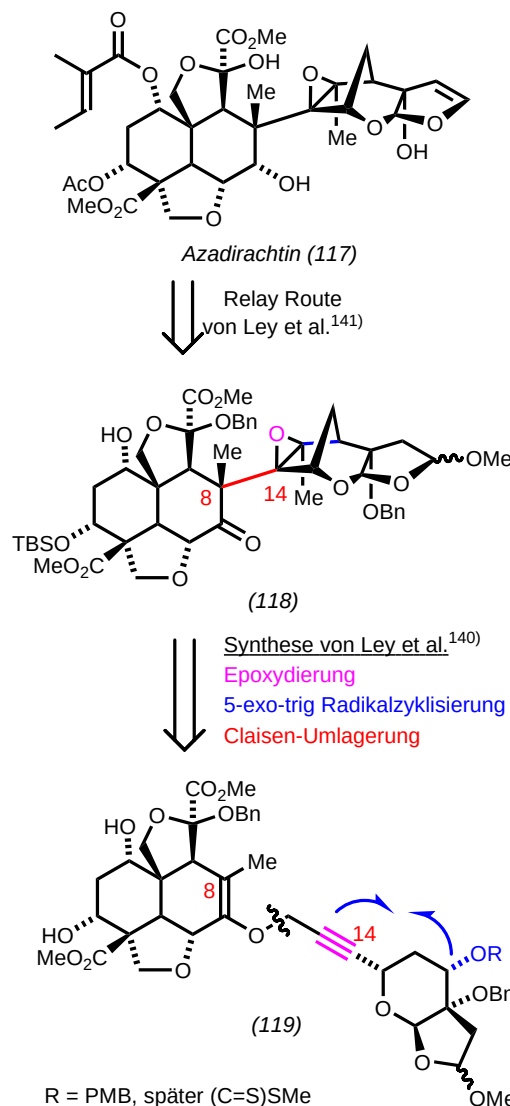


Abb. 17.
Wege zum
Platensimycin.

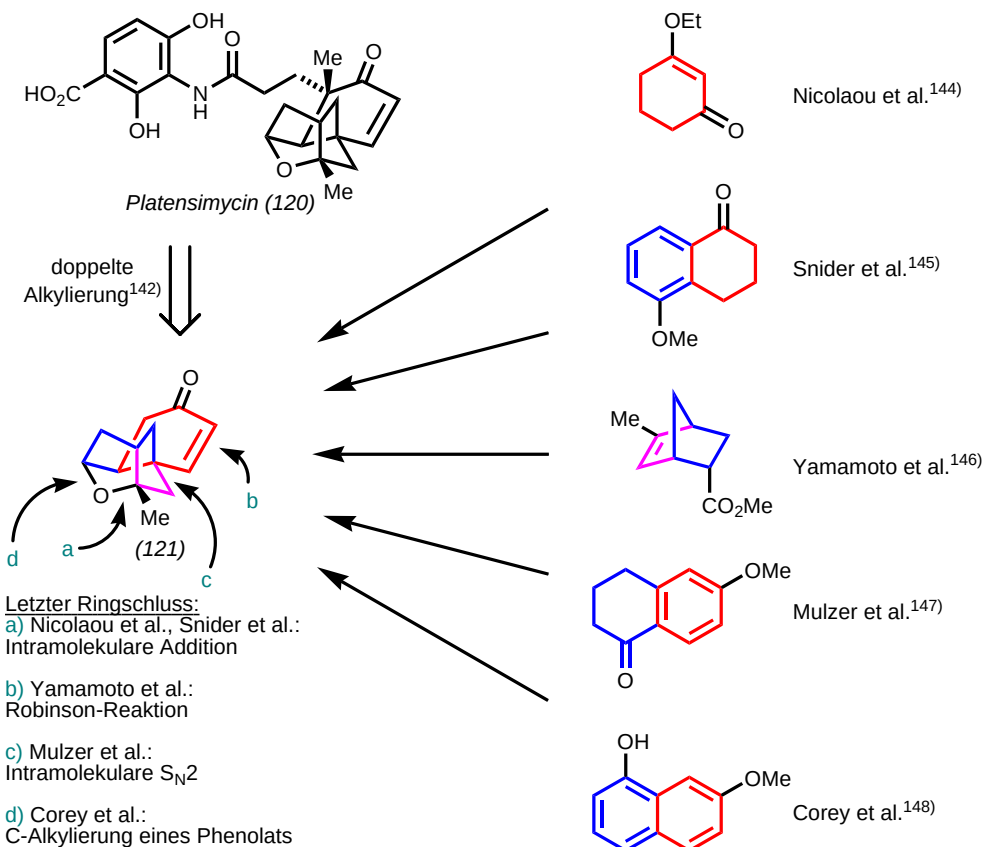
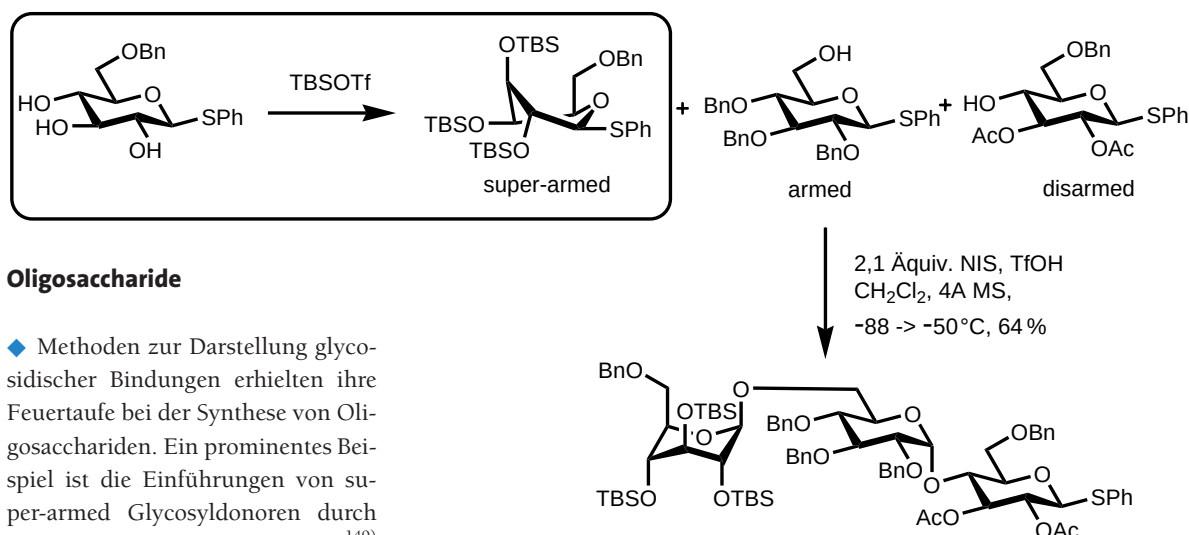


Abb. 18.
Super-armed
Glycosyl-Donor
in der Eintopf-Dar-
stellung eines Tri-
saccharid-Donoren.



Oligosaccharide

◆ Methoden zur Darstellung glycosidischer Bindungen erhielten ihre Feuertau bei der Synthese von Oligosacchariden. Ein prominentes Beispiel ist die Einführungen von super-armed Glycosyldonoren durch Jensen und Bols (Abbildung 18).¹⁴⁹⁾

Ausgehend von der Beobachtung, dass axiale Hydroxylgruppen nur etwa ein Drittel der elektronenziehenden Wirkung äquatorialer Alkohole besitzen, entwickelten sie Glycosyldonoren mit möglichst vielen axialen Gruppen. Mit sperrigen Silyl-ethern gelingt dies auch bei *gluco*-konfigurierten Hexosen, die dann in einer Eintopf-Reaktion in Gegenwart von normal aktivierten und deaktivierten Thioglycosiden für die Darstellung von Trisacchariddonoren eingesetzt werden können.

Eine weitere vielseitig anwendbare Methode zur Synthese von Oligosacchariden ist die 2004 vorgestellte Voraktivierung von Glycosyldonoren. Sie ermöglicht Eintopfreaktionen ohne zwischenzeitliche Modifikation oder Reinigung des entstehenden Oligosaccharides.¹⁵⁰⁾ Huang gelingt beispielsweise die Herstellung des linearen tumorassoziierten Antigens Globo-H mit nahezu stöchiometrischen Mengen der Einzelbausteine innerhalb von 7 h mit 47 %

isolierter Ausbeute (Abbildung 19).¹⁵¹⁾

Eine eindrucksvolle chemoenzymatische Synthese mit Sialyltransferasen zeigten Chen et al. Das über Huisgen-Chemie gewonnene triazolverknüpfte Disaccharid konnte in mehreren Zyklen enzymatisch gekoppelt und chemisch geschützt werden. Auf diesem Wege ließen sich zudem Tetrasaccharide übertragen (Abbildung 20).¹⁵²⁾

Gerald Dräger

Leibniz Universität Hannover

Dräger@oci.uni-hannover.de

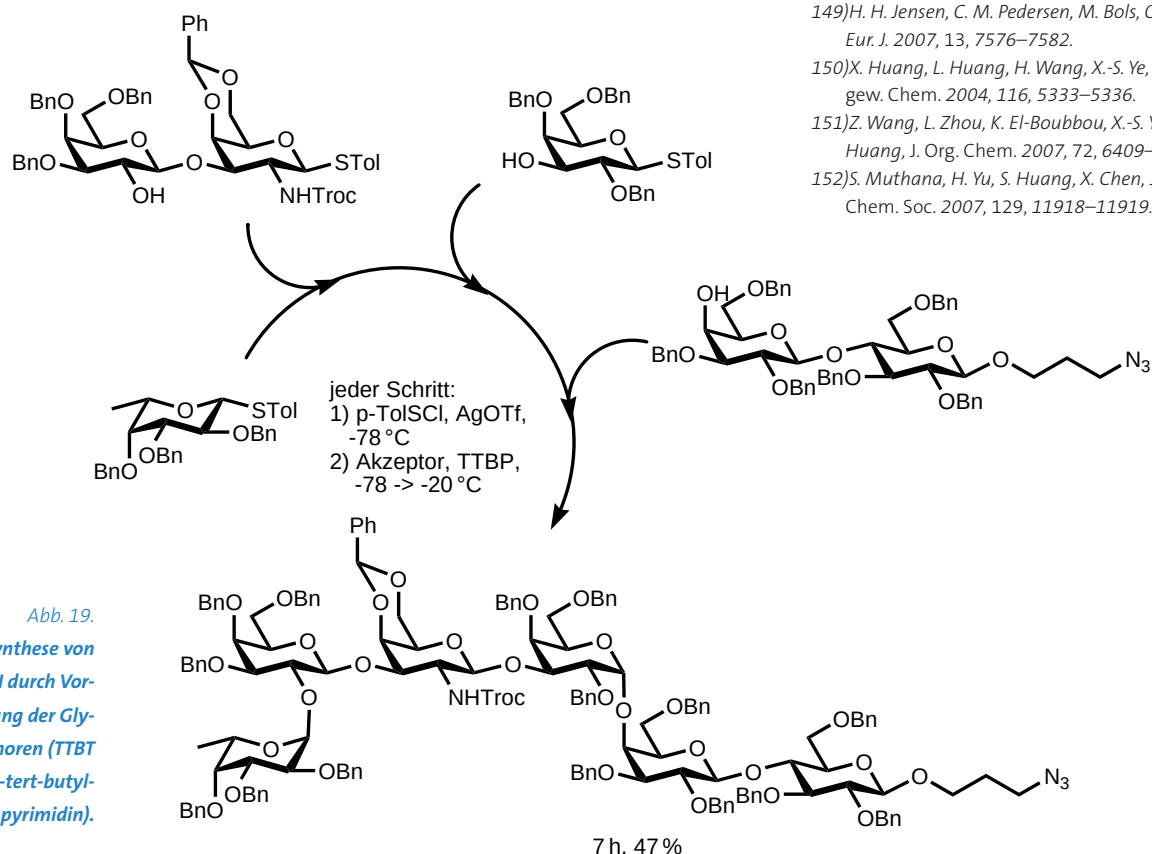


Abb. 19.
Eintopf-Synthese von
Globo-H durch Vor-
aktivierung der Gly-
cosyl-Donoren (TTBT
= 2,4,6-Tri-tert-butyl-
pyrimidin).

149) H. H. Jensen, C. M. Pedersen, M. Bols, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 7576–7582.

150) X. Huang, L. Huang, H. Wang, X.-S. Ye, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5333–5336.

151) Z. Wang, L. Zhou, K. El-Boubbou, X.-S. Ye, X. Huang, *J. Org. Chem.* 2007, 72, 6409–6420.

152) S. Muthana, H. Yu, S. Huang, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11918–11919.

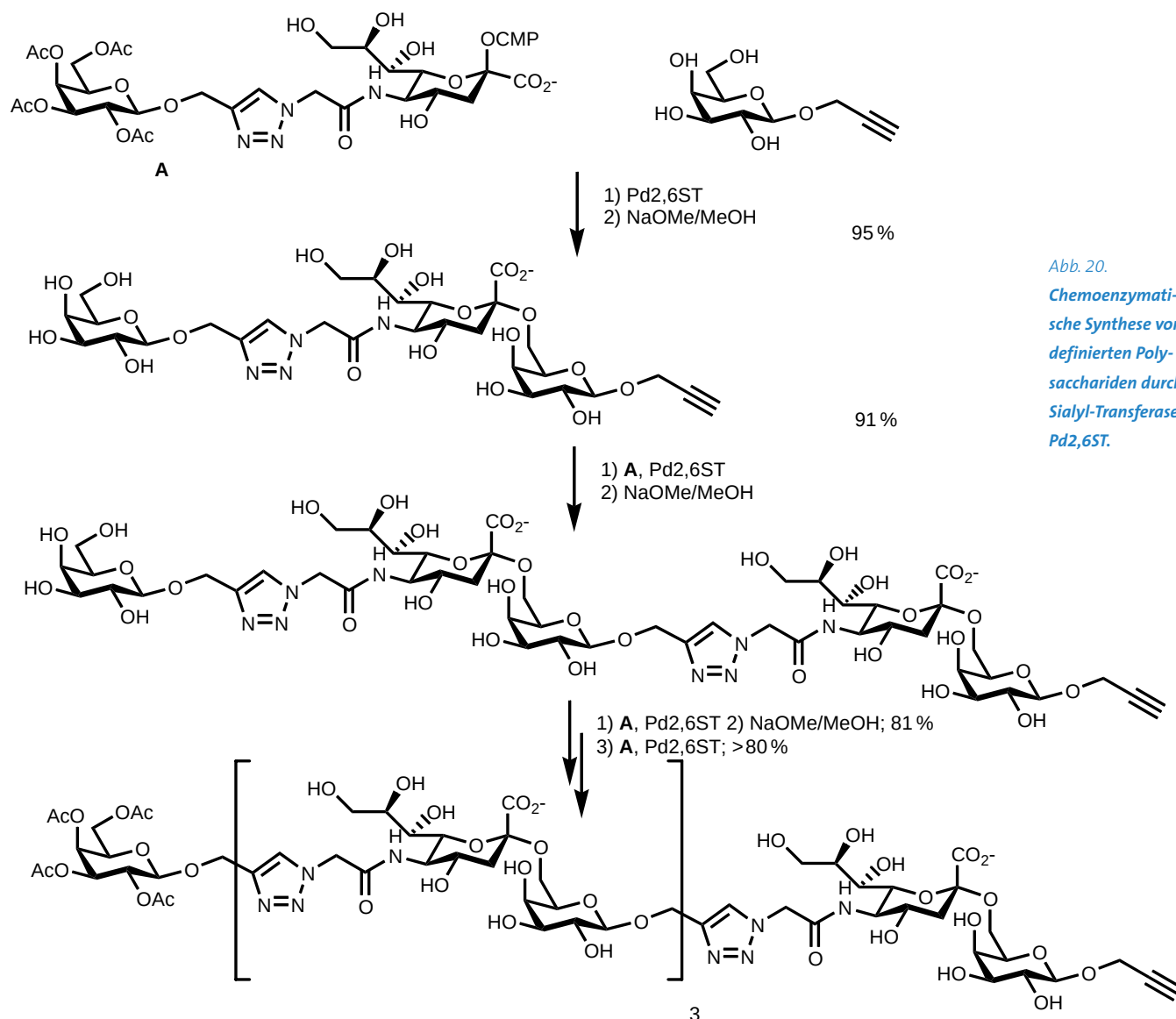


Abb. 20.
Chemoenzymatische Synthese von definierten Polysacchariden durch Sialyl-Transferase Pd₂,6ST.

Kohlenhydrate

◆ Neben Fortschritten bei der Oligosaccharidsynthese (siehe oben) entstanden im letzten Jahr eine Vielzahl interessanter Arbeiten zur Chemie kleinerer Kohlenhydratderivate. So erschienen mehrere Arbeiten zur Synthese des Neuraminsäureanalogons (–)-Oseltamivir (124): Von Wong und Mitarbeitern stammt eine Synthese von (124) und seiner Deri-

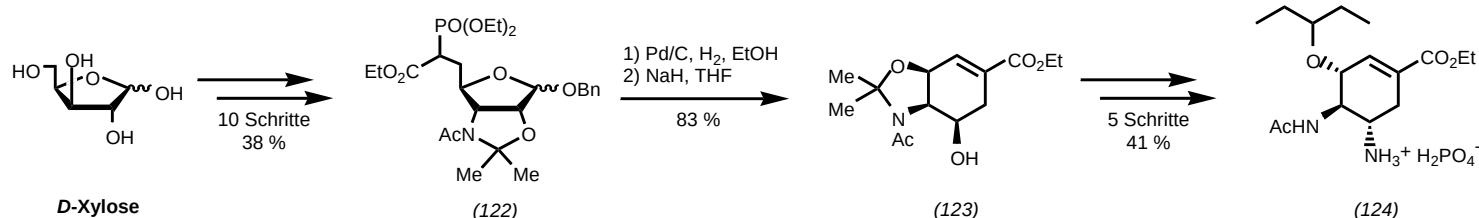
vate, die vom chiralen Startmaterial D-Xylose ausgeht (Abbildung 21).¹⁵³⁾ Das Intermediat (122) wird mit einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion in das für die Folgeaktionen erforderliche Cyclohexengerüst (123) überführt. Asymmetrische Synthesen von (124) erarbeiteten die Gruppen von Shibasaki und Fukuyama.^{154,155)}

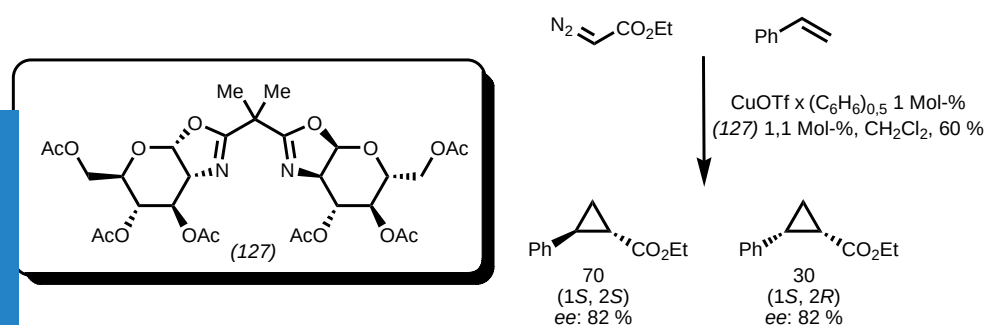
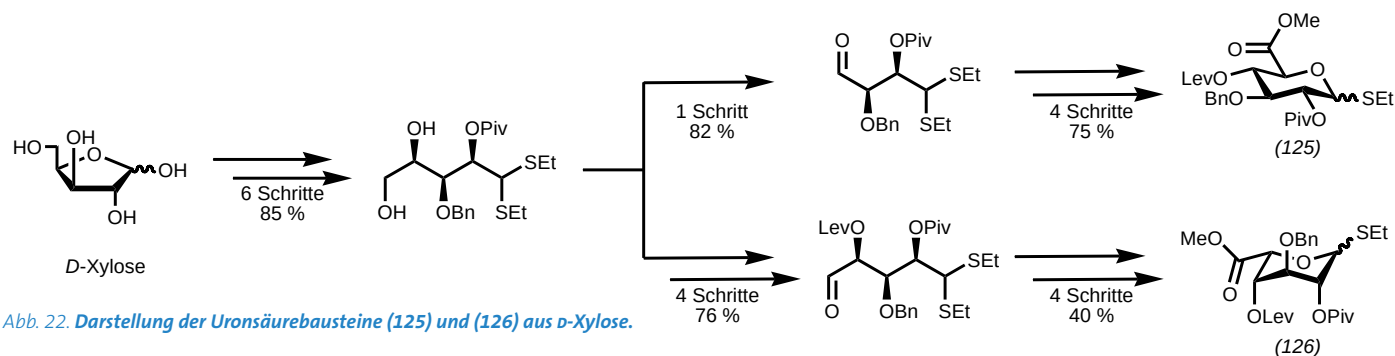
Ebenfalls ausgehend von D-Xylose stellte die Gruppe um Seeberger

einen effizienten Zugang zu den Uronsäurebausteinen D-gluco-(125) und L-ido-(126) (Abbildung 22) vor und beschrieb deren Einsatz zur Darstellung von Heparinfragmenten.¹⁵⁶⁾ Der Schlüsselschritt beider Reaktionssequenzen war jeweils die diastereoselektive Verlängerung der einfach geschützten Dialdehyde.

Aus der Gruppe von Boysen stammt ein Beitrag zur Synthese chiraler Liganden auf Kohlenhydratba-

Abb. 21.
Synthese von (–)-Oseltamivir (124) nach Wong.





Enzymmechanismen, Enzymmodelle und neue Proteine

◆ Mit der gerichteten molekularen Evolution lassen sich Proteine mit veränderten Funktionen gewinnen. Nach 126 Evolutionszyklen wurde eine Variante der Cre Rekombinase erzeugt, die eine deutlich veränderte DNA-Erkennungssequenz besitzt und integrierte provirale DNA aus dem Genom von HIV-infizierten humanen Zellen ausschneidet.¹⁵⁸⁾ Dieses Ergebnis könnte den Weg zu neuartigen antiretroviralen Therapien bereiten.

Nicht nur Rekombinasen sondern auch Nukleasen und Methyltransferasen sind interessante DNA-modifizierende Enzyme für Genommanipulationen (Abbildung 24). Nuklease-induzierte DNA-Doppelstrangbrüche können den Einbau von Fremd-DNA durch homologe Rekombination er-

sis. So wurde das Bisoxazolin (127) in wenigen Schritten aus D-Glucosaminhydrochlorid aufgebaut (Abbildung 23).¹⁵⁷⁾ Dieser Ligand wurde erfolgreich zu ersten metallkatalysierten, asymmetrischen Umwandlungen eingesetzt.

Moritz Bosse Biskup
Universität Karlsruhe (TH)
moritz.biskup@ioc.uka.de

153) J.-J. Shie, J.-M. Fang, S.-Y. Wang, K.-C. Tsai, Y.-S. E. Cheng, A.-S. Yang, S.-C. Hsiao, C.-Y.

Su, C.-H. Wong, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11892–11893.

154) T. Mita, N. Fukuda, F. X. Roca, M. Kanai, M. Shibasaki, Org. Lett. 2007, 9, 259–262.

155) N. Satoh, T. Akiba, S. Yokoshima, T. Fukuyama, Angew. Chem. 2007, 119, 5836–5838.

156) A. Adibekian, P. Bindschädler, M. S. M. Timmer, C. Noti, N. Schützenmeister, P. H. Seeberger, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4510–4522.

157) M. Irmak, A. Groschner, M. M. K. Boysen, Chem. Commun. 2007, 2, 177–179.

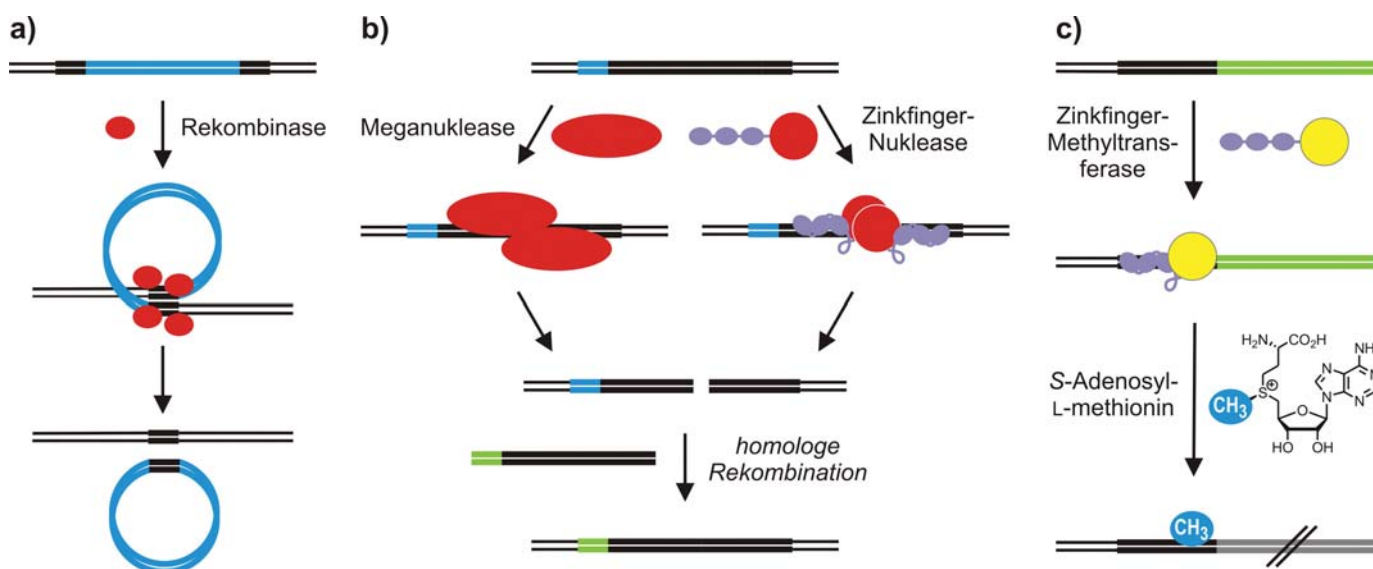


Abb. 24. Gezielte Genommanipulationen: a) Rekombinase zum Herausschneiden, b) Meganuklease oder Zinkfinger-Nuklease zum Ersetzen und c) Zinkfinger-Methyltransferase zum Abschalten von DNA-Sequenzen.

heblich verbessern, und Methylierungen von Promotorsequenzen können Gene abschalten. Zur Vermeidung toxischer Nebeneffekte müssen die Enzyme aber hochspezifisch wirken und sollten zur breiten Anwendbarkeit adressierbar sein. So ließ sich die DNA-Erkennung von Meganukleasen (Homing-Endonukleasen) umprogrammieren und die Spezifität von Zinkfinger-Nukleasen und Zinkfinger-Methyltransferasen deutlich verbessern.^{159–163} Diese neuen molekularen Werkzeuge lassen wichtige Anwendungen bei Funktionsuntersuchungen von Genen, der Herstellung von transgenen Organismen und in der Gentherapie erwarten.

Elmar Weinhold
RWTH Aachen University
elmar.weinhold@oc.rwth-aachen.de

Oligonucleotide

Die Modifikation von Oligonucleotiden mit teuren Sonden und Markern wird bevorzugt nach der abgeschlossenen automatisierten Festphasensynthese durchgeführt. Für diese postsynthetischen Modifikationen rücken zunehmend die Click-Reaktion und die Staudinger-Ligation in den Fokus, da beide chemoselektiv zwischen zwei funktionellen Gruppen ablaufen, die nicht zum Repertoire der natürlichen Biopolymere gehören.

Insbesondere zur Click-Reaktion finden sich aktuell einige interessante Beispiele: Die Brown et al. verwendeten diesen Reaktionstypus zur templatgestützten Ligation zweier Oligonucleotidstränge,¹⁶⁴ die Gruppe um Sprinzl stellte auf diese Weise Oligonucleotid-Protein-Konjugate her,¹⁶⁵ Pedersen und Mitarbeiter verknüpften damit interkalierende organische Fluorophore¹⁶⁶ und die Gruppe um Carell immobilisierte so Oligonucleotide auf Glasträgern.¹⁶⁷ Besonders erwähnenswert ist eine Arbeit, bei der die Cu^I-katalysierte Reaktion eines alkinmodifizierten Uridins (128) oder entsprechenden Cytidins als Bestandteil von Oligonucleotiden mit dem Farbstoffazid (129) zu Konjugaten führt, die bei der photographischen Detektion von DNA angewendet werden.¹⁶⁸ Dieser

Nachweis gelingt auf gewöhnlichem Photopapier mit geringsten Mengen an DNA (≤ 300 attomol) und erscheint damit geeignet, eine PCR-Vervielfältigung vor dem Nachweis überflüssig zu machen.

Ein bemerkenswertes Beispiel zur Staudinger-Ligation ist die von der Arbeitsgruppe Marx erarbeitete Methode, bei der ein 7-Deazaadenosin-Derivat (130), das in der 8-Position über einen Linker mit einer Azidgruppe funktionalisiert ist, durch DNA-Polymerase in Oligonucleotide eingebaut wird.¹⁶⁹ Entsprechend modifizierte Oligonucleotide lassen sich dann über die biokompatible Staudinger-Ligation mit einem Marker oder einer Sonde (131) verknüpfen.

Hans-Achim Wagenknecht
Universität Regensburg
achim.wagenknecht@chemie.uni-regensburg.de

158) I. Sarkar, I. Hauber, J. Hauber, F. Buchholz, *Science* 2007, 316, 1912–1915.

159) J. Arnould, C. Perez, J.-P. Cabaniols, J. Smith, A. Gouble, S. Grizot, J.-C. Epinat, A. Duclert, P. Duchateau, F. Pâques, *J. Mol. Biol.* 2007, 371, 49–65.

160) J. C. Miller, M. C. Holmes, J. Wang, D. Y. Guschin, Y.-L. Lee, I. Rupniewski, C. M. Beausejour, A. J. Waite, N. S. Wang, K. A. Kim, P. D. Gregory, C. O. Pabo, E. J. Rebar, *Nat. Biotechnol.* 2007, 25, 778–785.

161) M. Szczepek, V. Brondani, J. Büchel, L. Serrano, D. J. Segal, T. Cathomen, *Nat. Biotechnol.* 2007, 25, 786–793.

162) A. E. Smith, K. G. Ford, *Nucleic Acids Res.* 2007, 35, 740–754.

163) W. Nomura, C. F. Barbas, III, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8676–8677.

164) R. Kumar, A. El-Sagheer, J. Tumpene, P. Lincoln, L. M. Wilhelmsson, T. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 6859–6864.

165) M. Humenik, Y. Huang, Y. Wang, M. Sprinzl, *ChemBioChem* 2007, 8, 1103–1106.

166) I. Géci, V. V. Filichev, E. B. Pedersen, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6379–6386.

167) D. I. Rozkiewicz, J. Gierlich, G. A. Burley, K. Gutsmiedl, B. J. Ravoo, D. N. Reinholdt, *ChemBioChem* 2007, 8, 1997–2002.

168) D. M. Hammond, A. Manetto, J. Gierlich, V. A. Azov, P. M. E. Gramlich, G. A. Burley, M. Maul, T. Carell, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4262–4265.

169) S. H. Weisbrod, A. Marx, *Chem. Commun.* 2007, 1828–1830.

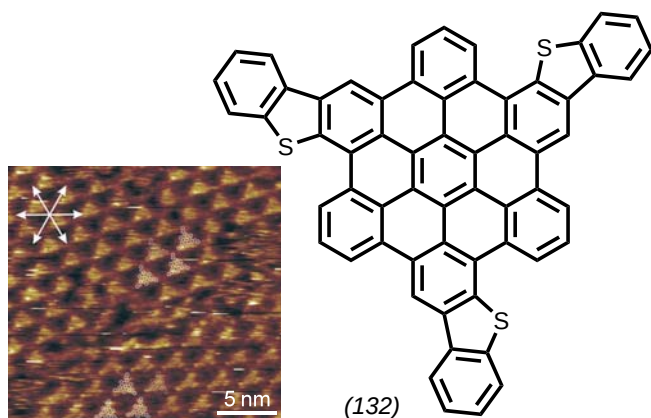


Abb. 25.

Der polycyclische Aromat (132) mit Dreifachsymmetrie ordnet sich auf HOPG in einem hexagonalen Muster an. Dabei liegen die Moleküle flach auf der Oberfläche.¹⁷⁰⁾ (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH)

Organische Nanostrukturen

◆ Müllen et al. berichteten über die Synthese großer polycyclischer Aromaten mit einer Dreifachsymmetrie und unterschiedlichen peripheren Substituenten.¹⁷⁰⁾ Je nach Art dieser Strukturen erfolgen auf hochgeordnetem Graphit (HOPG) mehrere unterschiedliche 2D-Anordnungen (Abbildung 25). Diese Strukturen sind Ausgangsmaterialien für diskotische Flüssigkristalle und molekulare Elektronik.

Über eine andere Art der strukturellen Anordnung berichteten Würthner et al.: Sie ordneten Chlorophyll und Chlorophyll-Zinkanalo-

ga auf HOPG zu gut definierten Strukturen mit π -stacking.¹⁷¹⁾ Dabei wurde das Zinkchlorin aus natürlichem Chlorophyll *a* hergestellt. Auch hier sind Anwendungen in der supramolekularen Elektronik denkbar.

Daneben standen schaltbare organische Nanostrukturen und Konstrukte im Fokus. Mayor und Mitarbeiter stellten ein kreuzförmiges Molekül vor, das durch den Einbau von Ligandenatomen je nach anliegendem Potenzial mit Goldelektroden in Wechselwirkung tritt. Dabei lässt sich in Abhängigkeit vom Potenzial die elektrische Leitfähigkeit der molekularen Verbindung schalten (Abbildung 26).¹⁷²⁾

Fujita et al. berichteten über die Herstellung eines photoschaltbaren molekularen Schlosses, das durch die photolabile Platin-Pyridin-Bindung beim Bestrahlen das Einfädeln von zwei Ringen ermöglicht.¹⁷³⁾ Auch andere Catenane wie das Handschellen-Catenan von Sauvage et al. wurden vorgestellt. Letzteres besteht aus einer zweikernigen Einheit mit rigidem Kern und zwei äußeren Makrocyclen, durch die ein großer Ring gefädelt wird (Abbildung 27).¹⁷⁴⁾



Abb. 27. Darstellung des handschellenförmigen Catenans von Sauvage und Mitarbeitern.¹⁷⁴⁾

(mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH)

Ein Beispiel für Sensoranwendungen von organischen, strukturierten Filmen präsentierten Zang et al.¹⁷⁵⁾ Sie wiesen mit einem Arylen-Ethynyl-Tetracyclus durch Fluoreszenz-
quenchen Explosivstoffe nach. Setaka, Kira und Mitarbeiter präsentierten ein nanoskopisches, molekulares Gyroskop mit einem Phenylen-Rotator und mit Silaoxaalkan-Flügeln. Die innere Rotation wiesen NMR- und UV-Spektren nach.¹⁷⁶⁾

Anke Krüger
Universität Kiel
akrueger@oc.uni-kiel.de

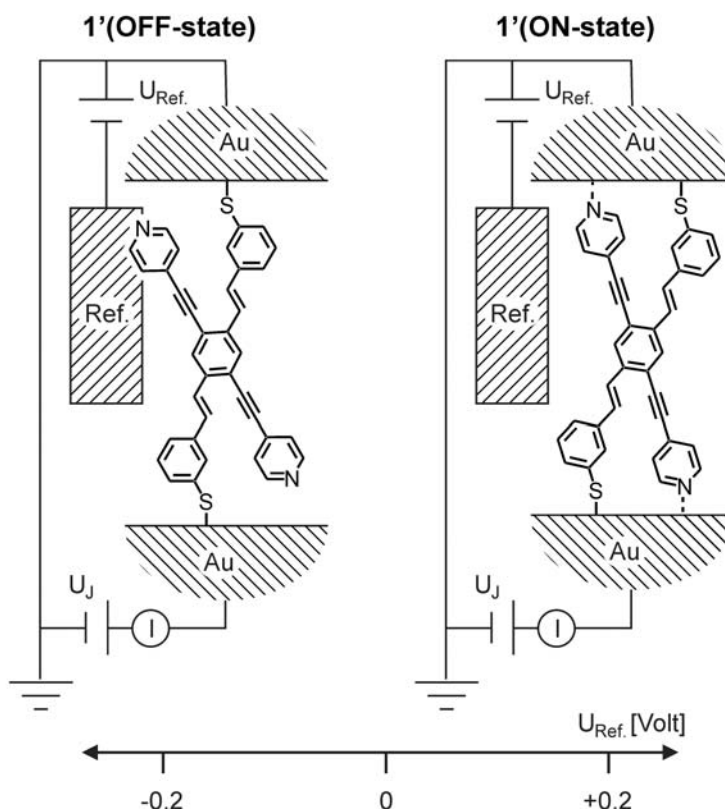


Abb. 26.

Durch Anlegen eines unterschiedlichen Elektrodenpotenzials lässt sich die Leitfähigkeit der molekularen Brücke schalten.¹⁷²⁾

(mit freundlicher Genehmigung der ACS)

- 170) X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2007, 119, 3093–3096.
171) V. Huber, M. Lysetska, F. Würthner, *Small* 2007, 3, 1007–1014.
172) S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. Gonzalez, C. Schönenberger, M. Calame, M. Mayor, *J. Org. Chem.* 2007, 72, 8337–8343.
173) K. Yamashita, M. Kawano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1850–1851.
174) J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 7584–7594.
175) T. Naddo, Y. Che, W. Zhang, K. Balakrishnan, X. Yang, M. Yen, J. Zhao, J. S. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 6978–6979.
176) W. Setaka, S. Ohmizu, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Lett.* 2007, 36, 1076–1077.



Stefan Bräse studierte Chemie an der Universität Göttingen (Armin de Meijere), war Postdoc in Uppsala (Jan Bäckvall) und La Jolla (K. C. Nicolaou), habilitierte sich an der RWTH Aachen (Dieter Enders) und ist seit 2001 Professor für Organische Chemie (erst in Bonn und seit 2003 in Karlsruhe). Seine Forschungsinteressen gelten der Festphasensynthese, der asymmetrischen Katalyse und Naturstoff-Totalsynthesen.