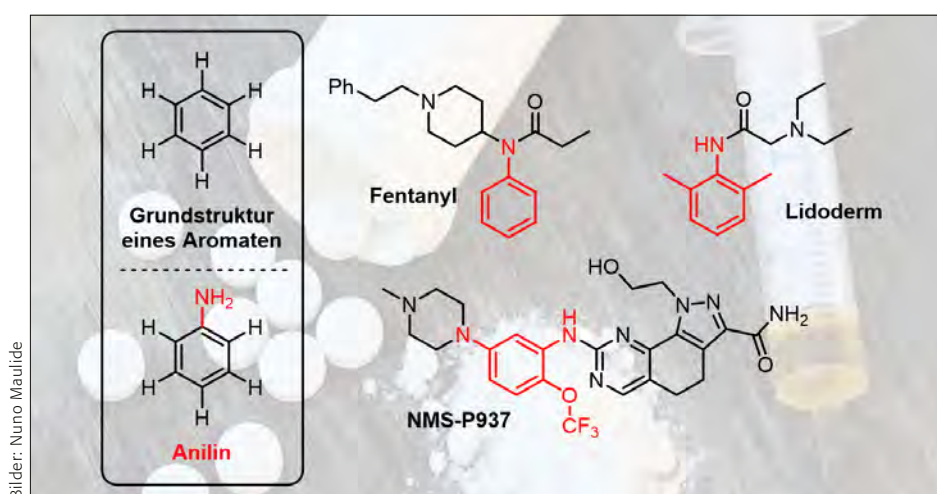


› Sigmatrope Umlagerungen

Wie man Stickstoff zwingt, sich zu binden

Stickstoff ist ein Schlüsselement allen Lebens. Egal ob in Aminosäuren oder Nikotin, vor allem Amine, kommen überall vor. Die Herstellung einer bestimmten Klasse dieser Amine ist allerdings schwierig, einerseits weil der zu bindende Kohlenstoff durch andere Atome blockiert werden kann, andererseits weil die Ausgangsmaterialien vergleichsweise unreaktiv sind. Eine Arbeitsgruppe an der Fakultät für Chemie der Universität Wien hat es nun geschafft, durch eine Umlagerung den Stickstoff quasi zu zwingen, sich zu binden.



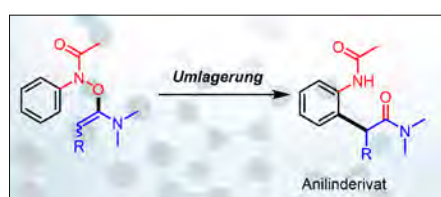
Bilder: Nuno Maulide

Aromatische Amine in der Pharmazie.

Gasförmiger Stickstoff ist einerseits essenziell für viele biologische Prozesse, andererseits sind chemische Verbindungen, in denen Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, in unserem Leben allgegenwärtig. Von spezieller Bedeutung sind Amine, bei denen eine Bindung zwischen einem Stickstoffatom und einem Kohlenstoffatom besteht. Unter diesen nehmen aromatische Amine eine Sonderstellung ein: Aniline. Aromatische Amine sind dabei besonders für die industrielle Synthese essenziell. Die Wichtigkeit von Anilin spiegelt sich beispielsweise im Namen des Chemieunternehmens BASF wider: Badische Anilin- und Soda-Fabrik. «Anilin ist auch heute noch ein integraler Bestandteil vieler Materialien, zum Beispiel von Polyurethanschaum, welcher etwa in den Isolatoren in Kühl- und Gefrierschränken verwendet wird», so der portugiesische Chemiker Nuno Maulide. Aniline sind auch bekannte Vorstufen für Farbstoffe, und spezielle Anilinderivate zählen zu den potentesten und erfolgreichsten pharmazeutischen Produkten.

Stickstoff-Kohlenstoff – aller Anfang ist schwer

Die Herstellung von Anilinen beschäftigt Chemiker schon seit langer Zeit. «Wenn wir es schaffen, Aniline mit unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichen Strukturen herzustellen, können wir die Eigenschaften verschiedener Materialien und Stoffe verändern», erklärt Saad Shaaban, Erstautor der Studie. «Das ist aber nicht leicht – besonders dann, wenn der Kohlenstoff, an den wir einen Stickstoff knüpfen wollen, von grossen Substituenten umgeben ist», ergänzt er. In diesen Fällen spricht man von sterischer Hinderung: «Wie in einer



Eine Umlagerung ermöglicht den Zugang zu neuen Strukturen.

voll besetzten Strassenbahn: Es ist schwierig, zu einem freien Sitzplatz hinzukommen, wenn rundherum alle anderen belegt sind. Genauso blockieren auch Atome und Moleküle bestimmte Stellen und erschweren so den Zugang», vergleicht Maulide. Mit einer neuen Methode haben es die Chemiker der Universität Wien geschafft, durch eine Umlagerung den Stickstoff quasi zu zwingen, sich mit dem Kohlenstoff eines Aromaten zu verknüpfen. «Wir haben eine Situation geschaffen, in der es für das Molekül keine andere Möglichkeit gibt, als das zu tun, was wir wollen», sagt Veronica Tona, Co-Autorin der Studie. Die neu entwickelte Methode macht die Synthese dieser aromatischen Amine relativ einfach. «So können wir hoffentlich unsere Methode auch in der Synthese weiterer komplexer aromatischer Amine anwenden, um deren biologische Aktivität zu evaluieren» so Maulide abschliessend.

Originalpublikation

Saad Shaaban, Veronica Tona, Bo Peng, Nuno Maulide, «Hydroxamic acids as chemoselective (ortho-amino)aryllating reagents via sigmatropic rearrangement», *Angewandte Chemie International Edition*, 2017; DOI: 10.1002/anie.201703667

Kontakt

Univ.-Prof. Dr. Nuno Maulide
 Universität Wien
 Institut für Organische Chemie
 Währinger Strasse 38
 A-1090 Wien
 Telefon +43 (0)1-4277-521 55
 nuno.maulide@univie.ac.at