

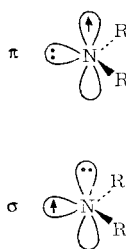
ANGEWANDTE CHEMIE

mit Nachrichten
aus Chemie
und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Inhalt - Aufsätze

Radikale mit einem ungepaarten Elektron am Stickstoff haben in jüngster Zeit zunehmende Bedeutung erlangt, vor allem für die Interpretation biologischer Prozesse und des photo- und strahlenchemischen Verhaltens von Stickstoffverbindungen. Es wird ein Überblick gegeben über die wichtigsten Verfahren zur Erzeugung solcher Radikale, ihre Reaktivität und ihre elektronischen Eigenschaften.

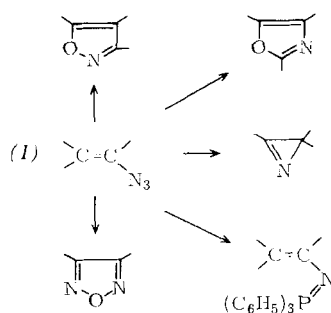


W. C. Danen und F. A. Neugebauer

Angew. Chem. 87, **823** (1975)

Aminyl-Radikale

Die Azidgruppe kann der Thermolyse und Photolyse unterworfen werden, sie kann mit Nucleophilen oder Elektrophilen reagieren und sie kann Cycloadditionen eingehen. Diese vielseitige Reaktivität wird durch eine benachbarte C=C-Doppelbindung noch gesteigert, die überdies intramolekulare Reaktionen ermöglicht. Vinylazide (I) haben daher in jüngster Zeit großes präparatives Interesse gefunden.



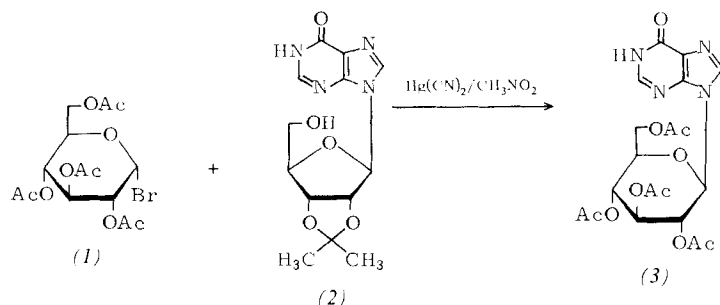
G. L'abbé

Angew. Chem. 87, **831** (1975)

Die Reaktionen der Vinylazide

Inhalt - Zuschriften

Ribonucleoside, d. h. Verbindungen vom Typ (2), übertragen ihren heterocyclischen Bestandteil vom Riboserest auf Glucose, wenn man sie in Gegenwart einer Quecksilber-Verbindung mit Acetobromglucose (1) umsetzt. Neben dem Glucanucleosid (3) entstehen Isomere, in denen der Glucoserest an andere Stickstoffatome des heterocyclischen Systems gebunden ist.

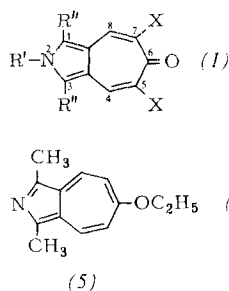


F. W. Lichtenthaler und K. Kitahara

Angew. Chem. 87, **839** (1975)

Austausch von Ribose gegen Glucose in Purin-Nucleosiden

Pyrrole mit ankondensiertem siebengliedrigem Ring, das heißt Verbindungen der Strukturen (1) und (2), sind synthetisiert worden. Sie dienen dem Studium der spektroskopischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens von Pyrrolen in Abhängigkeit von der Lage des π -Elektronensystems.

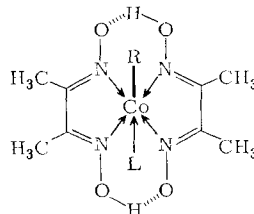


R. Kreher, G. Vogt und M.-L. Schultz

Angew. Chem. 87, **840** (1975)

Synthese von 2H-Cyclohepta[c]pyrrol-6-onen. Ein Weg zu 2-Aza-azulen

Mikroorganismen können 1,2-Diole zu Aldehyden dehydratisieren. Dabei spielt eine Alkylcobalt-Verbindung eine Rolle: enzymatische Homolyse der Co—C-Bindung erzeugt ein Radikal, das die Reaktion einleitet. Der Vorgang konnte jetzt ohne Enzym durch photolytische Spaltung der Co—C-Bindung im Reagensglas simuliert werden.

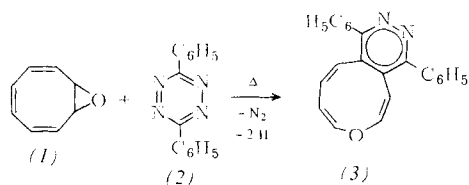


B. T. Golding, T. J. Kemp, E. Nocchi und W. P. Watson

Angew. Chem. 87, **841** (1975)

Durch Photolyse von Alkylcobaloximen induzierte Umwandlung von 1,2-Diolen in Aldehyde; ein Diol-Dehydratase-Modellsystem

Als „pericyclische Falle“ wirkt Diphenyltetrazin (2), wenn man es mit (1) umsetzt. Milde Oxidation des primären Cycloadduktes liefert das erste monoanellierte Oxonin (3), dessen neungliedriger Ring NMR-spektroskopisch keinen Ringstrom erkennen läßt.

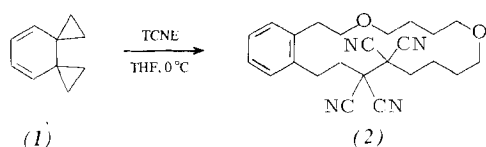


A. G. Anastassiou und S. J. Girgenti

Angew. Chem. 87, **842** (1975)

Thermische Cycloaddition von 3,6-Diphenyl-s-tetrazin und 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien; Aufbau des Oxonino[4,5-d]pyridazin-Gerüsts

Ein achtzehngliedriger Makrocyclus (2) bildet sich erstaunlich einfach, wenn man die Dispiroverbindung (1) bei 0°C zu einer Lösung von Tetracyanäthylen (TCNE) in Tetrahydrofuran (THF) tropft. Die Struktur des mit 34% Ausbeute gebildeten Produktes wurde röntgenanalytisch bewiesen.

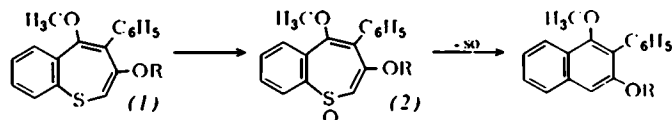


D. Kaufmann, A. de Meijere, B. Hingerty und W. Saenger

Angew. Chem. 87, **842** (1975)

Außergewöhnliche Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Dispiro[2.0.2.4]-deca-7,9-dien

Schwefelhaltige siebengliedrige Heterocyklen (1) sind seit einiger Zeit das Ziel intensiver präparativer Bemühungen. Jetzt gelang es erstmals, S-Oxide (2) dieser Verbindungen zu gewinnen. Sie sind instabiler als die Ausgangsstoffe (1) und bilden beim Erwärmen unter SO-Abspaltung die entsprechenden Naphthaline.

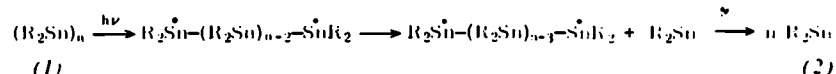


H. Hofmann und H. Gaube

Angew. Chem. 87, **843** (1975)

Die ersten 1-Benzothiepin-1-oxide

Carben-analoge Zinnverbindungen der Zusammensetzung R_2Sn können bei Raumtemperatur photolytisch aus Cyclopolystannanen (1) erzeugt werden. Die so gewonnenen Stannandiylen (2) sind vielseitige Reagentien und vermögen sich in zahlreiche Bindungen einzuschieben.

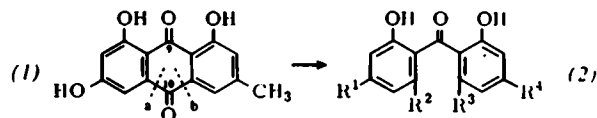


W. P. Neumann und A. Schwarz

Angew. Chem. 87, **844** (1975)

Ein neuer Weg zu Dialkylstannandiylen(-stannylenen) und deren präparative Anwendung

Emodin (1) ist eine Schlüsselverbindung für die Biosynthese biologisch aktiver Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen. Einige dieser Produkte entstehen durch oxidative Öffnung des mittleren Ringes im Anthrachinongerüst. Es gelang jetzt, in Anlehnung an diese biochemische Reaktion Emodin (1) im Reagensglas mit hohen Ausbeuten in Seco-anthrachinone (2) zu überführen.

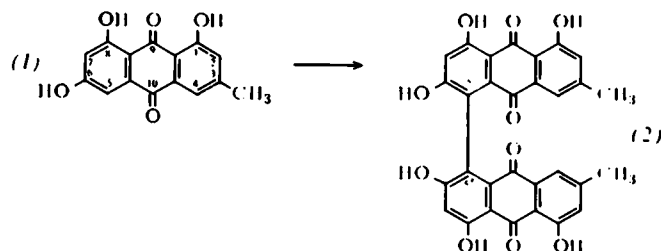


B. Franck und B. Berger-Loehr

Angew. Chem. 87, **845** (1975)

Seco-anthraquinone aus Emodin

Skyrin (2) ist das Hauptpigment eines toxischen Reispilzes und die biosynthetische Vorstufe von fast 40 strukturell miteinander verwandten Toxinen aus Schimmelpilzen und Flechten. Seine Synthese aus Emodin (1) durch oxidative Kondensation gelang jetzt im Reagensglas, womit gezeigt ist, daß der gleiche Reaktionsweg für die Biosynthese des Skyryns in Betracht gezogen werden kann.

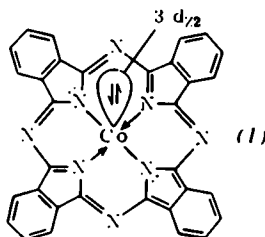


B. Franck, R. Chahin, H.-G. Eckert, R. Langenberg und V. Radtke

Angew. Chem. 87, **846** (1975)

Biomimetische Synthese des Skyryns

Zu den Supernucleophilen, das heißt zu Verbindungen, deren relative Nucleophilie größer als 10 ist, gehören die Kobalt(II)-phthalocyanin-Salze mit dem Anion (1), in dem das Zentralatom formal negativ geladen ist. Die Salze mit Lithium oder Natrium als Kation sind unter anderem in Methanol und Äthanol löslich.



H. Eckert und I. Ugi

Angew. Chem. 87, **847** (1975)

Kobalt(II)-phthalocyanin-Salze, in neutralem Medium stabile „supernucleophile“ Vitamin-B₁₂-Modellsubstanzen