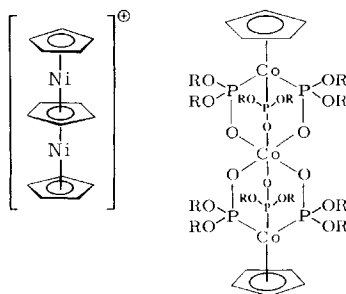


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Inhalt - Aufsätze

Ferrocen als Prototyp der Sandwichkomplexe wurde vor 25 Jahren erstmals synthetisiert. Inzwischen sind auch mehrkernige Komplexe mit sandwichartigem Aufbau zugänglich geworden. Die Tripeldeckersandwichkomplexe sind die bekanntesten davon.



H. Werner

Angew. Chem. 89, **1** ...10 (1977)

Neue Varietäten von Sandwichkomplexen

Anellierte und überbrückte Ringsysteme lassen sich durch intramolekulare Cycloadditionen aus 1,3-Dienen, Nitronen oder Azomethinimininen darstellen. Diese regio- und stereoselektiven Reaktionen haben hohen präparativen Wert.

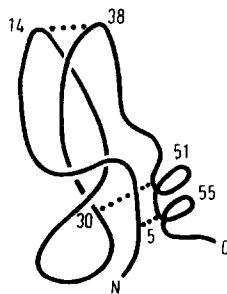


W. Oppolzer

Angew. Chem. 89, **10** ...24 (1977)

Intramolekulare [4+2]- und [3+2]-Cycloadditionen in der organischen Synthese [Neue synthetische Methoden (18)]

Die Raumstruktur von Proteinen hängt von der Sequenz der Aminosäuren ab. Aus den bekannten Proteinstrukturen ließen sich erste Ansätze für Faltungsregeln ableiten. Verfeinerte Regeln sollten schließlich auch Strukturbestimmungen an nicht kristallinen Proteinen ermöglichen.

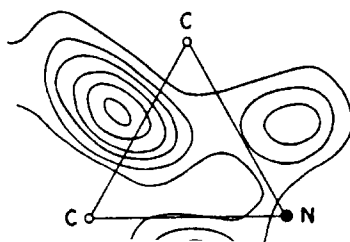


G. E. Schulz

Angew. Chem. 89, **24** ...33 (1977)

Regeln für Strukturen globulärer Proteine

Die Analyse von Ladungsdichten durch Röntgen- und Neutronenbeugung führt zu Informationen, die experimentell auf andere Weise nicht zugänglich sind. Untersucht wurden u. a. die Natur von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen, die Hybridisierung einsamer Elektronenpaare und die Bindungseigenschaften von Metallen.



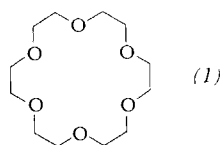
P. Coppens

Angew. Chem. 89, **33** ...42 (1977)

Experimentelle Elektronendichten und chemische Bindung

Inhalt - Zuschriften

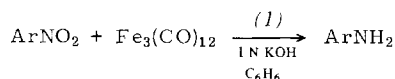
Die katalytische Wirkung des Kronenethers (1) bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in KOH könnte auf der Freisetzung des nicht-solvatisierten OH^- -Ions beruhen.



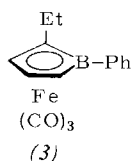
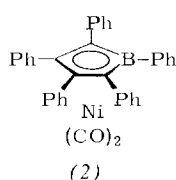
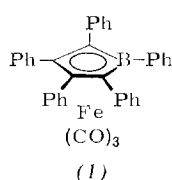
H. Alper, D. Des Roches und H. des Abbayes

Angew. Chem. 89, **43** (1977)

Durch Kronenether katalysierte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen



Borol-Komplexe vom nido-Typ sind die neuen Verbindungen (1) bis (3). Im Gegensatz zu unkomplexiertem Pentaphenylborol sind sie gegen Wasser beständig.

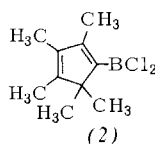
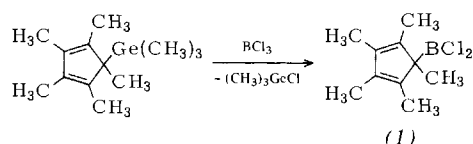


G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle und W. Oschmann

Angew. Chem. 89, **43**...44 (1977)

Zwei Wege zu komplexen Derivaten des Borols

Die ersten Cyclopentadienylborane mit dem Boratom in Allylstellung am Ring wurden jetzt dargestellt. Aus (1) und seinen Derivaten können die sonst stets bevorzugten Vinylisomere (2) nicht entstehen, weil die Aktivierungsenergie der 1,2-Methylverschiebung zu hoch ist.

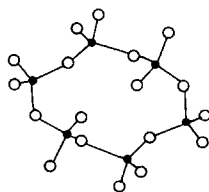


P. Jutzi und A. Seufert

Angew. Chem. 89, **44**...45 (1977)

Synthese und dynamisches Verhalten von Pentamethylcyclopentadienylboranen

Zwölfgliedrige Ringe aus alternierenden Eisen- und Sauerstoffatomen liegen in $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ vor. Fe ist nahezu tetraedisch von O umgeben, und längs [010] sind zwei Drittel der FeO_4 -Tetraeder im Sinne einer Dreierdoppelkette verknüpft.

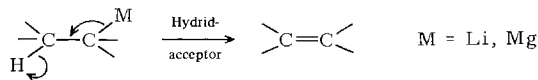


G. Brachtel und R. Hoppe

Angew. Chem. 89, **45**...46 (1977)

Das erste Oxoerrat(III) mit Ringstruktur: $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$

Als Hydridacceptoren, die die Eliminierung β -ständiger Wasserstoffatome aus Organolithium- und -magnesium-Verbindungen bewirken, eignen sich Triphenylmethyl-tetrafluoroborat, Tricyclohexylboran und Tri(sec-butyl)boran.

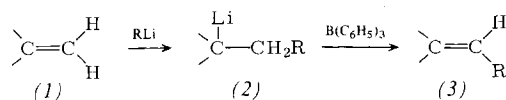


M. T. Reetz und W. Stephan

Angew. Chem. 89, **46** (1977)

Stereoselektive Hydrideliminierung aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen

Zur Kettenverlängerung von aktivierten terminalen Olefinen läßt sich die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) heranziehen. Sie gelingt auch mit R = tert-Butyl, Cyclopropyl und anderen sterisch anspruchsvollen Gruppen.

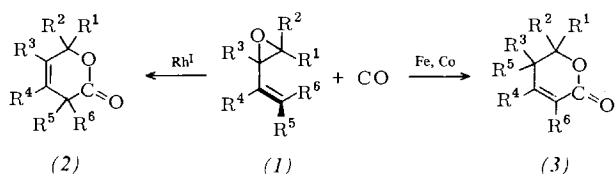


M. T. Reetz und D. Schinzer

Angew. Chem. 89, **46**...47 (1977)

Nucleophile Substitution von Vinyl-Wasserstoffatomen durch Carbanionen

Die Umwandlung von 1,3-Dienen in δ -Lactone (2) und (3) läßt sich bequem in zwei Stufen erreichen: Das Dien wird zu (1) epoxidiert, das man in Gegenwart von Übergangsmetallen mit CO umsetzt. Dies entspricht formal der – nicht direkt durchführbaren – Addition von CO₂.

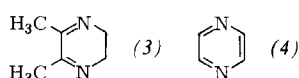
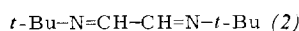
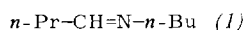


R. Aumann und H. Ring

Angew. Chem. 89, **47** ...48 (1977)

δ -Lactone durch Carbonylierung von Vinyloxiranen

Die Delokalisierung der π -Elektronen läßt sich aus der Differenz der berechneten und der gemessenen Hydrierungswärmen ableiten. Hydrierungswärmen von Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen wurden jetzt erstmals direkt gemessen, u. a. an den Iminen (1) bis (4).

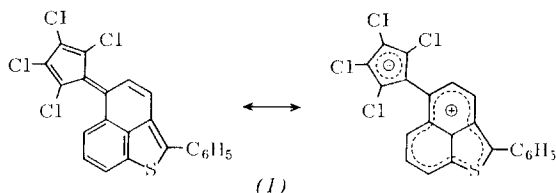


G. Häfelinger und L. Steinmann

Angew. Chem. 89, **48** (1977)

Hydrierungswärmen von Verbindungen mit isolierten und konjugierten C=N-Doppelbindungen

Mit Phenafulvenen und Phenafulvalenen iso- π -elektronisch sind die heterocyclischen Fulvene und Fulvalene, die jetzt dargestellt werden konnten. Ein Beispiel ist das tiefblaue, kristalline Fulvalen (1).

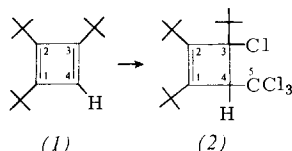


R. Neidlein und A. D. Kraemer

Angew. Chem. 89, **48** ...49 (1977)

Fulvene und Fulvalene eines heterocyclischen Systems mit 12 π -Elektronen – Pseudophenafulvene und Pentapseudophenafulvalene

Typisch für ein Triplett-Molekül sind einige Reaktionen des Tri-*tert*-butylcyclobutadiens (1): So addiert es u. a. Tetrahalogenmethane im Dunkeln bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Radikalbildnern. Dabei entsteht ausschließlich das Cyclobuten (2).

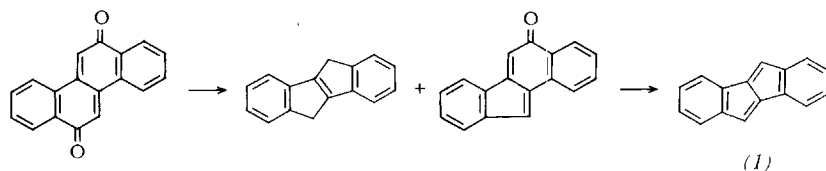


G. Maier und W. Sauer

Angew. Chem. 89, **49** ...50 (1977)

Diradikal-artiges Verhalten von Tri-*tert*-butylcyclobutadien

Polycyclische Kohlenwasserstoffe wie das schwer zugängliche Indeno[2,1-*a*]inden (1) lassen sich in einer Hochvakuum-Strömungsapparatur durch Kurzzeitpyrolyse bei 960°C gewinnen.

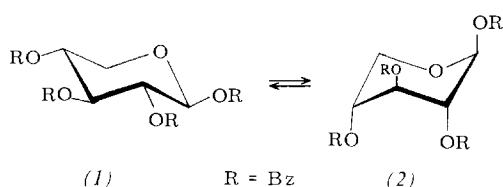


G. Schaden

Angew. Chem. 89, **50** ...51 (1977)

CO-Eliminierung aus cyclischen Carbonylverbindungen durch Kurzzeitpyrolyse

Eine ungewöhnliche Konformation hat das Tetrabenzoat (1) \rightleftharpoons (2) im Kristall: In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige Moleküle mit tetra-axialer Struktur (2) vor.

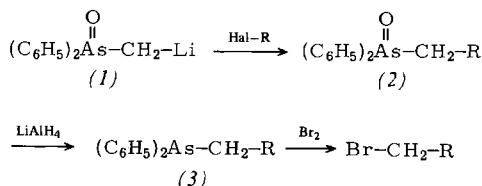


P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen

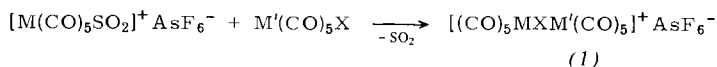
Angew. Chem. 89, **51** ...52 (1977)

Tetra-axiale Konformation der 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranose

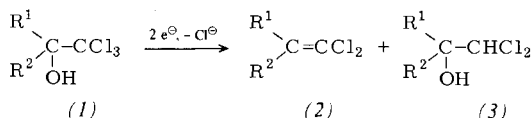
Zur CC-Verknüpfung mit Carbonylverbindungen und organischen Halogeniden kann die jetzt erstmals synthetisierte Arsenverbindung (1) dienen. Das Produkt, z. B. (2), läßt sich nach Reduktion zu (3) mit Brom zerlegen.



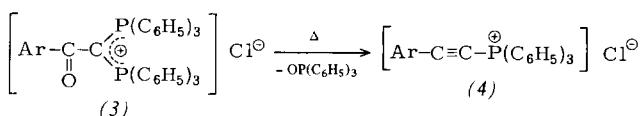
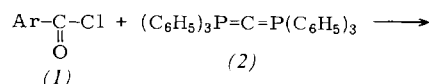
Kationische Carbonyl-Komplexe (1) mit einem Halogenatom als Brücke zwischen zwei Mangan- oder Rheniumatomen sind jetzt erstmals auf mehreren Wegen dargestellt worden. Sie sind bis über 100°C stabil.



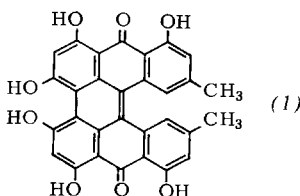
Dichloride (2) und/oder **Dichloralkohole** (3) entstehen je nach den Bedingungen bei der elektrochemischen Reduktion von Trichlorethanolen (1), die man ihrerseits leicht aus Ketonen oder Aldehyden und Chloroform erhalten kann.



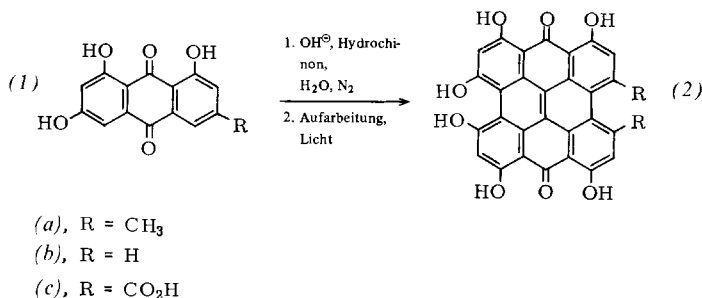
Phosphoniumsalze $[\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+\text{Ph}_3]\text{Cl}^-$ sind wegen ihrer CC-Dreifachbindung interessante Synthesebausteine. Durch die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) → (4) sind sie jetzt gut zugänglich geworden.



Der violette Pflanzenfarbstoff Protohypericin (1) läßt sich durch alkalische Dimerisierung von Emodin im Dunkeln erzeugen; bei Einwirkung von Licht und Sauerstoff geht er in Hypericin über. ¹H-NMR-Entkopplungsexperimente beweisen die Orientierung der beiden Emodin-Teile in (1).



Die alkalische Dimerisierung von Emodin (1a) führt zu Hypericin (2a) und nicht zu Isohypericin, wie früher angenommen wurde. Die analogen Verbindungen (1b) und (1c) reagieren in gleicher Weise zu (2b) und (2c).



Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann

Angew. Chem. 89, **52** ...53 (1977)

Lithiomethyl(diphenyl)arsanoxid, ein neues Reagens

R. Mews

Angew. Chem. 89, **53** ...54 (1977)

Darstellung halogen-verbrückter kationischer Zweikernkomplexe des Mangans und Rheniums

A. Merz

Angew. Chem. 89, **54** ...55 (1977)

Elektrochemische Reduktion von 2,2,2-Trichlorethanolen

H. J. Bestmann und W. Kloeters

Angew. Chem. 89, **55** (1977)

Einfache Synthese von (Arylethynyl)-triphenylphosphonium-Salzen

D. Spitzner

Angew. Chem. 89, **55** ...56 (1977)

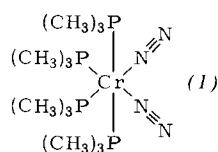
Synthese von Protohypericin aus Emodin

G. Rodewald, R. Arnold, J. Griesler und W. Steglich

Angew. Chem. 89, **56** ...57 (1977)

Synthese von Hypericin und verwandten meso-Naphthodianthronen durch alkalische Dimerisierung von Hydroxyanthrachinonen

Zwei Stickstoffmoleküle in *cis*-Stellung sind im oktaedrischen Komplex (1) mit einem Chromatom verbunden. (1) ist der erste Bis(distickstoff)-Komplex eines Metalls der ersten Übergangsreihe.

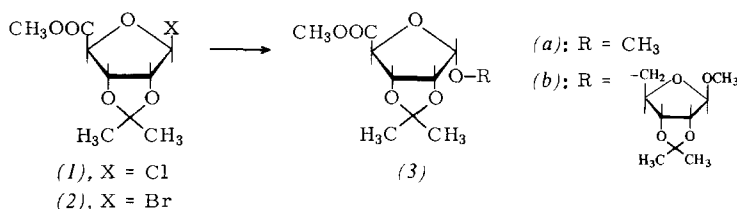


H. H. Karsch

Angew. Chem. 89, **57** ...58 (1977)

cis-Bis(distickstoff)tetrakis(trimethylphosphan)chrom

Die dirigierende Wirkung der Methoxycarbonylgruppe in den Halogenuronsäureestern (1) und (2) wird bei einer Glykosid-Synthese ausgenutzt: Beispielsweise ergeben sie das β -Methyl- und das (bisher nur mühevoll darstellbare) α -Methylglykosid (3a) im Verhältnis 1:8 bis 1:9. α -Verknüpfte Disaccharide wie (3b) und Trisaccharide sind auf diesem Weg ebenfalls gut zugänglich.

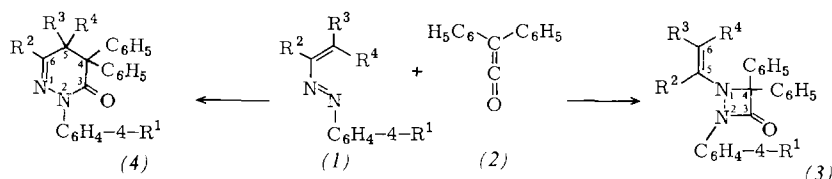


R. R. Schmidt und P. Hermentin

Angew. Chem. 89, **58** ...59 (1977)

α -Glykosidische Verknüpfung von D-Ribofuranose

N-Vinyl-1,2-diazetidione (3) sind jetzt erstmals synthetisiert worden. Anders als die sehr reaktionsträgen (E)-Azobenzole reagieren (E)-Arylazoalkene (1) leicht mit Diphenylketen (2) zu (3) und/oder den Pyridazinonen (4).

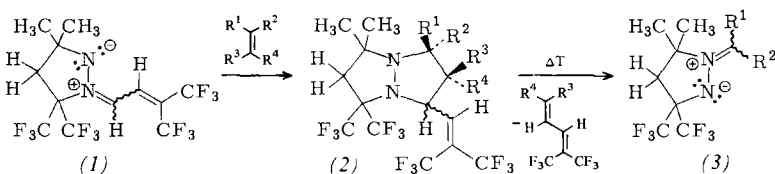


S. Sommer

Angew. Chem. 89, **59** ...60 (1977)

[2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen von Arylazoalkenen an Diphenylketen

Substituierte 1,3-Butadiene und Azomethinimine (3) sind die Produkte einer neuartigen Synthese, die aus der [3+2]-Cycloaddition (1) \rightarrow (2) und der anschließenden [3+2]-Cycloreversion (2) \rightarrow (3) besteht.

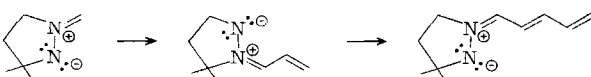


K. Burger, H. Schickaneder und C. Zettl

Angew. Chem. 89, **60** ...61 (1977)

Dipol-Metathese

Azomethinimine und Acetylene reagieren unter [3+2]-Cycloaddition zu einem Bicyclus, der durch elektrocyclische Ringöffnung erneut in ein Azomethinin, aber mit längerer Seitenkette, übergehen kann. Diese Reaktionsfolge läßt sich wiederholen und ermöglicht die Synthese von 1,x-Dipolen.



K. Burger, H. Schickaneder und C. Zettl

Angew. Chem. 89, **61** (1977)

Ein allgemeines Verfahren zur Erzeugung von konjugierten 1,x-Dipolen

Neue Geräte und Chemikalien A-4

Bezugsquellen B-1

Rundschau 62

Neue Bücher 63

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Januar-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Februar-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.