

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/11
1977

Inhalt - Aufsätze

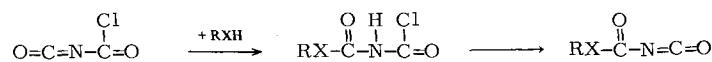
Kettenförmige Makromoleküle liegen in der Schmelze oder in verdünnter Lösung als Knäuel vor. Wenn mehrere Knäuel einander durchdringen, kann sich eine Kette um die andere schlingen und die Bewegungsmöglichkeiten einschränken. Die Verhakung beeinflußt u. a. das Relaxationsverhalten und bei konzentrierten Polymerlösungen auch den osmotischen Druck.

M. Hoffmann

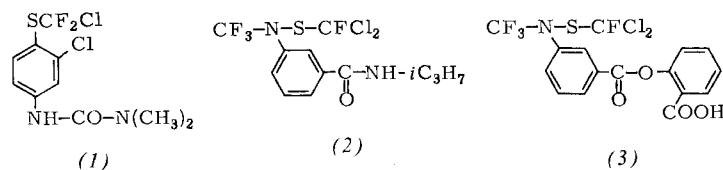
Angew. Chem. 89, 773 ... 788 (1977)

Die Verhakung der Fadenmoleküle und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Polymere

Ein sehr reaktives Derivat der Iminodicarbonsäure ist *N*-Chlorcarbonyl-isocyanat. Seine beiden funktionellen Gruppen sind im Ergebnis selektiven Umsetzungen zugänglich; außerdem geht die Verbindung unter milden Bedingungen Cyclisierungsreaktionen ein.



Herbizide, Fungizide und Bakterizide mit günstigen toxikologischen Eigenschaften, z. B. die Verbindungen (1)–(3), werden über fluorierte Isocyanate gewonnen, die aber nicht isoliert werden müssen.

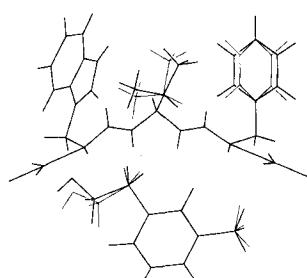


E. Kühle und E. Klauke

Angew. Chem. 89, 797 ... 804 (1977)

Fluorierte Isocyanate und deren Derivate als Zwischenprodukte für biologisch aktive Wirkstoffe

Einblicke in die Wirkungsweise von Arzneimitteln sind durch das Studium der Formänderungen von Pharmakamolekülen und Rezeptoren (Proteinen, Membranen usw.) zu gewinnen. Das statische Schlüssel-Schloß-Modell muß wahrscheinlich durch das Konzept der dynamischen Zustände ersetzt werden.



R. J. P. Williams

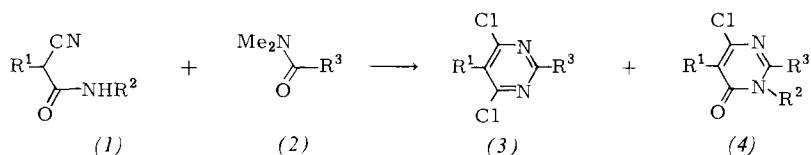
Angew. Chem. 89, 805 ... 816 (1977)

Flexible Pharmakamoleküle und dynamische Rezeptoren

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

Dichlorpyrimidine (3) und bei geeigneter Substitution auch Chlorpyrimidinone (4) lassen sich in Gegenwart von POCl_3 aus den Amiden (1) und (2) erhalten. Bei $\text{R}^3 = \text{Aryl}$ sind die Ausbeuten am höchsten.

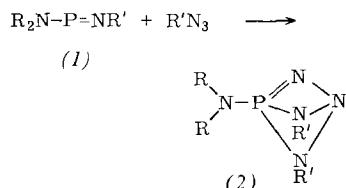


R. L. N. Harris und J. L. Huppertz

Angew. Chem. 89, 816 ... 817 (1977)

Neue Synthese von Pyrimidinen und Pyrimidinonen

Der erste PN-Bicyclus mit P=N-Bindung im Ring entsteht aus dem Phosphan (1), $\text{R} = \text{Isopropyl}$, $\text{R}' = \text{tert-Butyl}$, und tert-Butylazid . Das Cycloaddukt (2) ist kristallin und gegen Luftfeuchtigkeit praktisch unempfindlich.

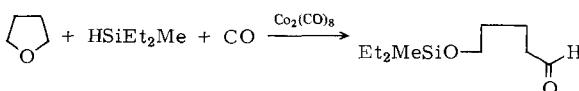


E. Niecke und H.-G. Schäfer

Angew. Chem. 89, 817 ... 818 (1977)

Ein imino-überbrücktes Triaza- λ^5 -phosphetin

Silyl-geschützte Hydroxylaldehyde sind auf dem unten skizzierten Weg zu erhalten. Die Hydroformylierung der cyclischen Ether ist wegen zahlreicher Nebenreaktionen nicht zur Synthese der Hydroxylaldehyde geeignet.



Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto und N. Sonoda

Angew. Chem. 89, 818 ... 819 (1977)

Durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktionen cyclischer Ether mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid

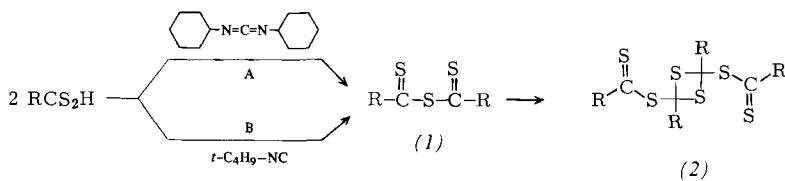
Zwei Porphyrinato-molybdän(IV)-Verbindungen ohne Mo=O-Bindung sind jetzt synthetisiert und vollständig charakterisiert worden. Die paramagnetischen Verbindungen sollten nützliche Ausgangsstoffe für die Synthese anderer Porphyrinkomplexe mit niedrigwertigem Mo sein.

T. Diebold, B. Chevrier und R. Weiss

Angew. Chem. 89, 819 ... 820 (1977)

Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV)
Synthese und Struktur

Aliphatische Bis(thioacyl)sulfide (1), die jetzt erstmals auf den unten skizzierten Wegen A und B erhalten werden konnten, sind vielseitige Reagenzien. Beispielsweise kann man mit ihnen Dithioester darstellen, auch von sterisch gehinderten Alkoholen. (1) mit $\text{R} = \text{Isopropyl}$ dimerisiert zum Dithietanderivat (2), das ebenso wie (1) eine Zwischenstufe der Cyclisierung von Dithiosäuren zu Hexathiaadamantanen sein könnte.



S. Kato, T. Takagi, T. Katada und M. Mizuta

Angew. Chem. 89, 820 (1977)

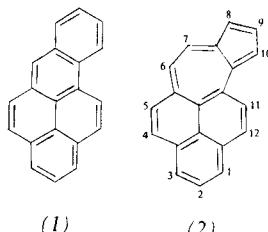
Neue aliphatische thioacylierende Reagenzien; *tert*-Butylester aliphatischer Dithiocarbonäsuren über Bis(thioacyl)sulfide

S. Kato, A. Hori, T. Takagi und M. Mizuta

Angew. Chem. 89, 820 ... 821 (1977)

(2,4-Diisopropyl-1,3-dithian-2,4-diyl)bis(dithioisobutyrat), ein dimeres Bis(thioacyl)sulfid

Einblicke in die Wirkungsweise des Carcinogens Benzo[*a*]pyren (1) könnten das Studium analoger Verbindungen ermöglichen. Für das Azulenophenalen (2), das jetzt synthetisiert wurde, ist eine beträchtliche biologische Aktivität zu erwarten.

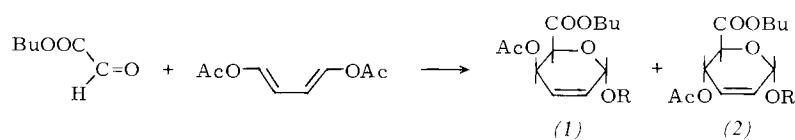


K. Nakasuji, E. Todo und I. Murata

Angew. Chem. 89, 821 ... 822 (1977)

Azuleno[4,5,6-cd]phenalen; ein neues nichtalternierendes Isomer von Benzo[*a*]pyren

Die ungesättigten Zuckerderivate (1) und (2), R = Ac, sind auf dem angegebenen Weg gut zugänglich. (1), R = Ac, kann mit Alkoholen bequem in die für Synthesen von modifizierten Zuckern und Oligosacchariden wertvollen, bisher nur mühsam erhältlichen α -Glykoside übergeführt werden.

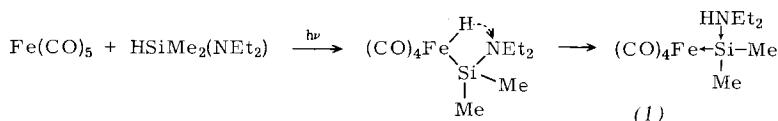


R. R. Schmidt und R. Angerbauer

Angew. Chem. 89, 822 ... 823 (1977)

Einfache de-novo-Synthese reaktiver Pseudoglykale (Hex-2-enopyranoside) – stereospezifische α -Glykosidverknüpfung

Versuchen zur Synthese monomerer Silylen-Komplexe war bisher nur wenig Erfolg beschieden. Jetzt konnten die ersten basestabilisierten Silyleneisen-Komplexe, z. B. (1), isoliert werden.

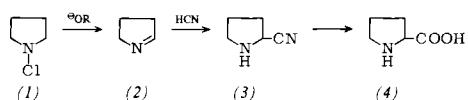


G. Schmid und E. Welz

Angew. Chem. 89, 823 ... 824 (1977)

Basenstabilisierte Silyleneisen-Komplexe

Racemisches Prolin war bisher synthetisch nur mit Hilfe aufwendiger Verfahren zugänglich. Ein einfacherer Weg liefert die Aminosäure ausgehend vom Pyrrolidin mit einer Gesamtausbeute von ca. 45 %.

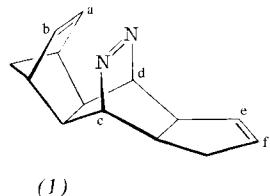


U. Schmidt und H. Poisel

Angew. Chem. 89, 824 ... 825 (1977)

Einfache Synthese des racemischen Promins

Eine $[\pi_{\text{d},\text{s}} + \pi_{\text{d},\text{s}}]$ -Photocyclisierung zwischen nicht aktivierten CC- und NN-Doppelbindungen wurde jetzt erstmals beim starren Molekül (1) beobachtet, das dabei in eine neuartige Käfigverbindung übergeht. In anderen Fällen scheiterte dieser Ringschluß an der rascheren N₂-Abspaltung.

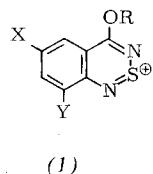


W. Berning und S. Hüning

Angew. Chem. 89, 825 ... 826 (1977)

Photochemische $[2+2]$ -Cycloaddition zwischen parallelen CC- und NN-Doppelbindungen

2,1,3-Benzothiadiazinium-Kationen vom Typ (1), die jetzt erstmals synthetisiert wurden, sind formal ein Bindeglied zwischen den rein anorganischen Kationen S₄N₃⁺, S₄N₄²⁺, S₅N₅⁺ und den organischen Thiapyrylium-Kationen. Die (N-1)=S-Bindung fungiert als Dienophil.

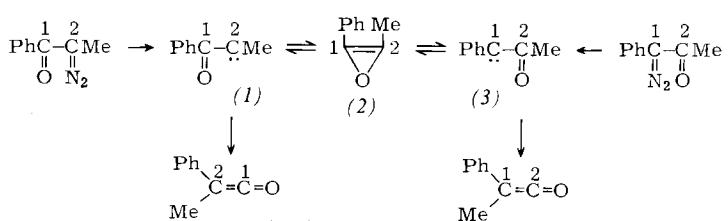


W. Kosbahn und H. Schäfer

Angew. Chem. 89, 826 (1977)

Ein neues heteroaromatices System: 2,1,3-Benzothiadiazinium-Derivate

Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen zwei isomeren Oxocarbenen wurde jetzt erstmals quantitativ von beiden ¹³C-markierten Diazoketonen ausgehend untersucht. Das Oxocarben (1) reagiert vorwiegend über das Oxiren (2) zu (3), während (3) vorwiegend direkt die Wolff-Umlagerung zum Keten eingeht.

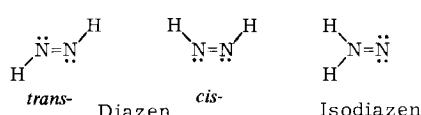


K.-P. Zeller

Angew. Chem. 89, 827 ... 828 (1977)

Zur α -Oxocarben-Oxiren-Isomerisierung: Photolyse von [1-¹³C]-2-Diazo-1-phenyl-1-propanon und [2-¹³C]-1-Diazo-1-phenyl-2-propanon

Die drei isomeren Formen von N_2H_2 wurden jetzt nachgewiesen und charakterisiert. Aus Na-, K- und gealtertem Cs-tosylhydrazid entsteht Diazen, aus frischem Cs-tosylhydrazid Isodiazen. Diazen enthält laut IR-Spektrum je nach den Bedingungen wechselnde Anteile der *cis*- und *trans*-Form.

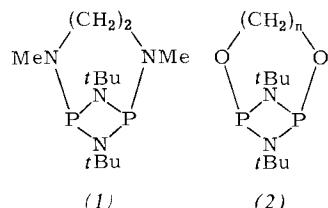


N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber

Angew. Chem. 89, 828...829 (1977)

cis- und *trans*-Diazen (Diimin)

Die geometrischen Isomere von PN-Vierringderivaten, z. B. $(MeO-PN-tBu)_2$, zeichnen sich u. a. durch außerordentlich große Unterschiede ihrer ^{31}P -NMR-Verschiebungen aus. Um deren Ursachen zu erforschen, wurden jetzt die neuartigen Heterocyclen (1) und (2), $n=2$ oder 3, synthetisiert.

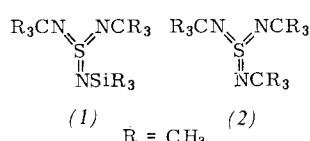


R. Keat und D. G. Thompson

Angew. Chem. 89, 829 (1977)

Synthese von überbrückten $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Diazadiphosphetidinen

„Ypsilon-triene“, Verbindungen mit dreifach koordiniertem Schwefel(vi), sind bisher nur selten beschrieben worden. Jetzt wurde gefunden, daß nicht nur die Trimethylsilyl-, sondern auch die *tert*-Butylgruppe die Koordinationszahl 3 stabilisiert. Im festen (2) ist das SN_3 -Gerüst planar.

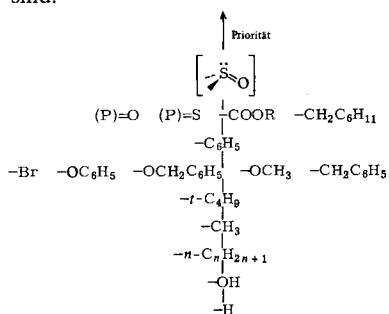


O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky und R. Mews

Angew. Chem. 89, 829...830 (1977)

Tris(*tert*-butylimino)schwefel(vi) und Bis(*tert*-butylimino)(silylimino)schwefel(vi) – Verbindungen mit „Ypsilon-trien“-Struktur

Die absolute Konfiguration von Molekülen mit einem Chiralitätszentrum läßt sich nach einem neuen empirischen Verfahren bestimmen: Nematische Phasen flüssig-kristalliner Verbindungen werden cholesterisch, wenn man die chirale „Gastsubstanz“ darin auflöst. Das Vorzeichen des gemessenen Reflexions-Cotton-Effektes gibt Auskunft darüber, ob die drei ranghöchsten Liganden $a > b > c$ (siehe Prioritätsliste) im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt dazu angeordnet sind.



E.-H. Korte, B. Schrader, S. Bualek und H. J. Krabbe

Angew. Chem. 89, 830...831 (1977)

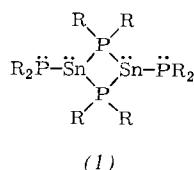
Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle

H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader und E.-H. Korte

Angew. Chem. 89, 831...832 (1977)

Zusammenhang zwischen Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle und deren absoluter Konfiguration

Die carbenanaloge Zinnverbindung $(tBu_2P)_2Sn$ ist das erste nur mit R_2P -Gruppen substituierte Stannylen und zugleich das erste kinetisch stabile P-Sn-Ylid. In Benzol (rote Lösung) liegen Dimere (1) vor ($R=tBu$).

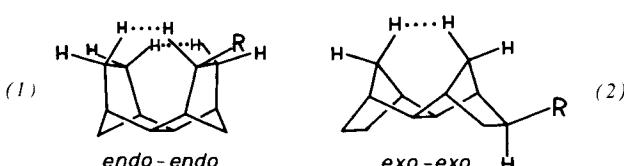


W.-W. du Mont und H.-J. Kroth

Angew. Chem. 89, 832...833 (1977)

Dimeres Bis(*di-tert*-butylphosphino)stanndiyli: ein cyclisches Phosphor-Zinn-Ylid

Kristallstrukturanalyse und Kraftfeldrechnung werden im Ergebnis für zwei polycyclische Kohlenwasserstoffe verglichen. Die beiden Isomere (1) und (2) zeigen extreme Bindungswinkel und Schwingungsfrequenzen, die von starken H...H-Abstoßungen herriühren.

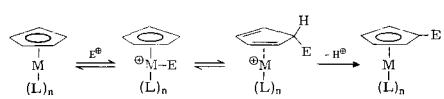


O. Ermer

Angew. Chem. 89, 833...835 (1977)

Struktur zweier stark gespannter Tetracyclodecane

Vom Mechanismus der elektrophilen Substitution an η -Cyclopentadienyl-Metallkomplexen gibt es kontroverse Vorstellungen. Die unten skizzierte Reaktionsfolge wurde jetzt am Beispiel des Halbsandwichkomplexes $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ bestätigt.

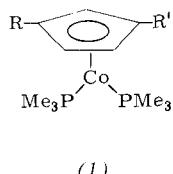


H. Werner und W. Hofmann

Angew. Chem. 89, 835 ... 836 (1977)

Eine ungewöhnlich einfache Möglichkeit der elektrophilen Substitution am Cyclopentadienylring in einem Halbsandwichkomplex

Die Drehbarkeit des Cyclopentadienylringes um die Metall-Ring-Bindung in Komplexen wie (1) hängt von den Substituenten R und R' ab. Bei (1a), $R=R'=tBu$, ließen sich die ersten starren Rotamere dieser Art nachweisen; (1b), $R=R'=iPr$, zeigt wohl aufgrund eines „Zahnradmechanismus“ ungehinderte Drehbarkeit.

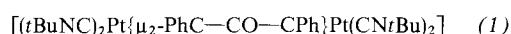


W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner

Angew. Chem. 89, 836 ... 838 (1977)

Nachweis starrer Rotamere in disubstituierten Cyclopentadienylcobalt-Komplexen

Der neuartige zweikernige Platinkomplex (1) ist durch ringgeöffnetes Diphenylcyclopropenon zweifach überbrückt. Sowohl die Spaltung der CC-Doppelbindung eines kleinen Rings durch einen Übergangsmetallkomplex als auch brückenbildende Liganden dieser Art (Röntgen-Strukturanalyse) waren vorher nicht bekannt.

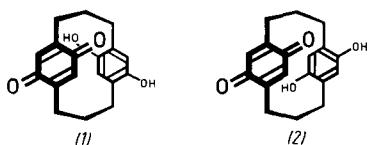


W. E. Carroll, M. Green, J. A. K. Howard, M. Pfeffer und F. G. A. Stone

Angew. Chem. 89, 838 ... 839 (1977)

Neuartige Umwandlung von Diphenylcyclopropenon: CC-Doppelbindungsspaltung bei der Reaktion mit Platinkomplexen

Als Modelle zur intramolekularen Simulation normaler Charge-Transfer-Wechselwirkungen eignen sich Donor-Acceptor-Cyclophane der [3.3]Paracyclophan-Reihe. Als erste ihrer Art konnten jetzt die diastereomeren [3.3]Paracyclophan-Chinhydrene (1) und (2) synthetisiert und charakterisiert werden.

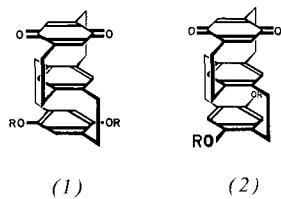


H. A. Staab und C. P. Herz

Angew. Chem. 89, 839 ... 840 (1977)

Diastereomere [3.3]Paracyclophan-Chinhydrene

[2.2]Paracyclophan-Chinhydrene mit eingeschobenen Benzolringen wurden jetzt erstmals in Form ihrer Methylether (1) und (2) synthetisiert. Ihrer breiten Charge-Transfer-Absorptionsbande muß ein intramolekularer CT-Übergang zugrundeliegen; die Ladung wird in „vertikaler Konjugation“ durch das π -Elektronensystem des Benzols übertragen. Eine Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption wie bei einfachen Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophanen ist allerdings kaum mehr nachweisbar.



H. A. Staab, U. Zapf und A. Gurke

Angew. Chem. 89, 841 ... 842 (1977)

Indirekt übertragene Charge-Transfer-Wechselwirkungen: Mehrschichtige [2.2]Paracyclophan-Chinhydrene

Neue Geräte und Chemikalien A-236

Rundschau 842

Bezugsquellen B-81

Neue Bücher 844

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