

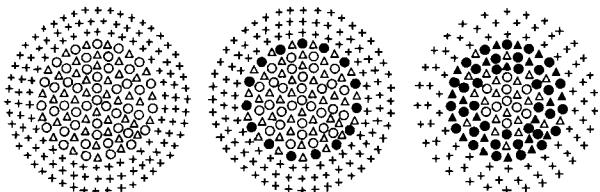
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

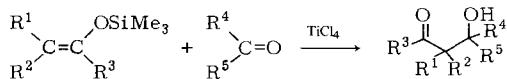
89/12
1977

Inhalt - Aufsätze

Der Einfluß von Mischungseffekten auf die Produktverteilung in kompetitiven Folge- und Parallelreaktionen kann bedeutend sein. Mit einem Mischungs-Reaktions-Modell wurden Kriterien entwickelt, die Aussagen über diesen Einfluß ermöglichen.



Vorteilhafte Synthesen in saurer Lösung gelingen unter Verwendung von TiCl_4 , u. a. Umwandlungen funktioneller Gruppen und CC-Verknüpfungen.

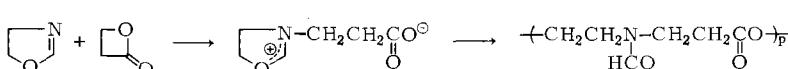


P. Rys

Angew. Chem. 89, 847 ... 857 (1977)

Diffusionsmaskierte Selektivität chemischer Reaktionen. Teil I: Mischungsmaskierte chemische Selektivität

Ein neuer Copolymerisationstyp beruht auf der spontanen Reaktion nucleophiler (M_N) und elektrophiler Monomere (M_E) zu Zwitterionen $^+ \text{M}_N - \text{M}_E^-$. Katalysatoren sind dabei nicht erforderlich.

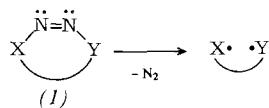


T. Mukaiyama

Angew. Chem. 89, 858 ... 866 (1977)

Titanetetrachlorid in der organischen Synthese [Neue synthetische Methoden (21)]

Die Abspaltung von N_2 aus cyclischen Azoverbindungen führt zu Primärfragmenten, denen viele Möglichkeiten zur Stabilisierung offenstehen. Auf diese Weise lassen sich z. B. kleine Carbo- und Heterocyclen sowie gespannte Bi- und Polycyclen synthetisieren.



T. Saegusa

Angew. Chem. 89, 867 ... 875 (1977)

Spontan ablaufende alternierende Copolymerisation über Zwitterion-Zwischenstufen

H. Meier und K.-P. Zeller

Angew. Chem. 89, 876 ... 890 (1977)

Thermische und photochemische Stickstoff-Cycloeliminierungen

Karten für den Informationsabruft am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

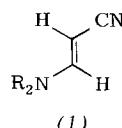
Die quantitative Bestimmung von ^{6}Li und ^{7}Li im Rheinwasser und die Bestimmung der Isotopenverteilung in einigen kommerziellen Li-Salzen gelang durch FD-Massenspektrometrie in Kombination mit einem Vielkanalanalysator. Erstaunlicherweise weicht die Isotopenverteilung in den Li-Salzen von der mittleren natürlichen Verteilung ab. Im Rheinwasser liegt dagegen die natürliche Verteilung vor; mit ^{6}Li -angereichertem LiF als Standard konnten hier ^{6}Li und ^{7}Li quantitativ nach der Isotopenverdünnungsmethode bestimmt werden (Gesamtfehler $\leq 5\%$).

W. D. Lehmann und H.-R. Schulten

Angew. Chem. 89, 890 ... 891 (1977)

Quantitative Spurenanalyse von Metallen mit Felddesorptions-Massenspektrometrie

Selektive elektrophile Reaktionen an der α - oder β -Position von β -(1-Pyrrolidinyl)acrylonitril (1), NR_2 = Pyrrolidinyl, gelingen in vielen Fällen durch Lithiierung von (1) bei -113 bzw. -76°C und anschließende Umsetzung mit dem Elektrophil.

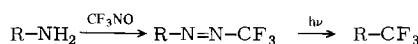


R. R. Schmidt und J. Talbiersky

Angew. Chem. 89, 891 ... 892 (1977)

Funktionelle Vinylcarbanionen – Deprotonierung des β -(1-Pyrrolidinyl)acrylonitrils

Für die Trifluormethylierung von Alkanen wurde jetzt die erste allgemeine Methode gefunden. Der CF_3 -Substituent bietet eine Möglichkeit, instabile Moleküle isolierbar zu machen; auch zeigen CF_3 -Derivate häufig erhöhte pharmakologische Aktivität.



P. Gölitz und A. de Meijere

Angew. Chem. 89, 892 ... 893 (1977)

Neue Methode zur Einführung von Trifluormethylgruppen

Radikalanion $\text{M}^{\bullet-}$ und Radikalkation $\text{M}^{\bullet+}$ sind bisher nur von wenigen Molekülen M bekannt. Ein neuer Typ solcher Moleküle sind methylthio-substituierte π -Systeme wie (1). Der Vergleich der berechneten Ladungsverteilungen für M, $\text{M}^{\bullet-}$ und $\text{M}^{\bullet+}$ mit den experimentellen Spindichten $p^{\bullet-}$ und $p^{\bullet+}$ ist von aktuellem Interesse.

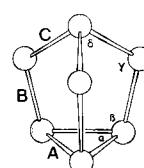


H. Bock und G. Brähler

Angew. Chem. 89, 893 ... 894 (1977)

Oxidation und Reduktion methylthio-substituierter π -Systeme und die Elektronenverteilung in ihren Radikalionen

Ein Cluster aus sieben Arsenatomen bildet das Anion As_7^{3-} . Es ist in $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ enthalten, das aus Ba und As bei 1000 bis 1100 K entsteht. Die Anionen P_7^{3-} und Sb_7^{3-} sind bereits bekannt.

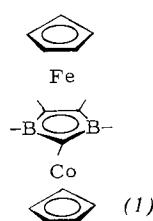


W. Schmettow und H. G. von Schnering

Angew. Chem. 89, 895 (1977)

$\text{Ba}_3\text{As}_{14}$, die erste Verbindung mit dem Cluster-Anion As_7^{3-}

Der erste Gemischtmetall-Tripeldecker-Sandwichkomplex (1), eine diamagnetische Verbindung, konnte jetzt synthetisiert werden. (1) entsteht durch simultane Umsetzung von 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$.

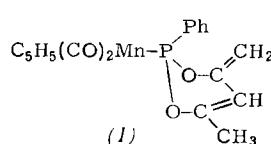


W. Siebert und M. Bochmann

Angew. Chem. 89, 895 ... 896 (1977)

$(\eta\text{-Cyclopentadienyl})\text{cobalt-}\mu\text{-}(\eta\text{-diboronyl})\text{-}(\eta\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}$ – ein Tripeldecker-Sandwichkomplex mit zwei verschiedenen Metallen

Im neuartigen Acetylacetonkomplex (1) ist der Ligand als Diendiolat koordiniert. Bisher waren nur Komplexe bekannt, die Acetylaceton als Enolat, β -Diketon, π -Liganden oder σ -Organylrest enthalten.

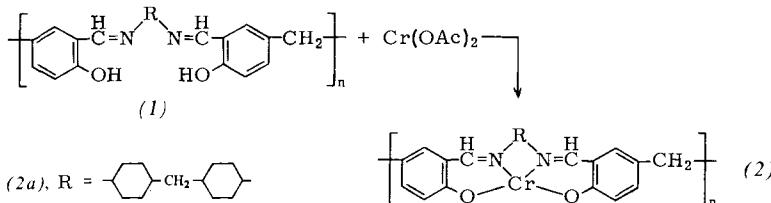


J. v. Seyerl, D. Neugebauer und G. Huttner

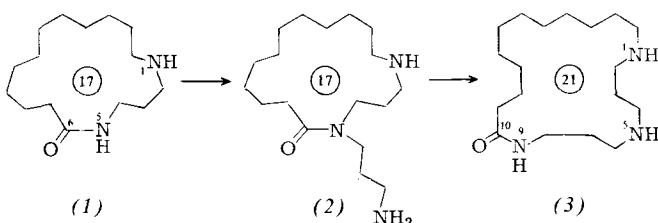
Angew. Chem. 89, 896 ... 897 (1977)

Eine neue Koordinierungsform des Acetylacetons

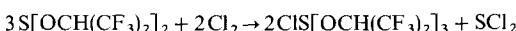
Sehr beständige Komplexe aus polymeren Schiffbasen und Chrom(II), Palladium(II) oder Platin(II) wurden jetzt synthetisiert. Ein Beispiel ist der Cr^{2+} -Komplex (2a). Er kann mit Molekülen wie CH_3OH , Pyridin oder Cyclohexan Additionsverbindungen bilden. Komplexe vom Typ (2) mit Pd^{2+} oder Pt^{2+} und $\text{R}=\text{z.B.}-(\text{CH}_2)_x-$, $x=2-8$, 10, 12, sind aus (1) mit K_2PdCl_4 bzw. K_2PtCl_4 in DMF/ NaOAc erhalten worden. Auch sie können organische Moleküle einlagern.



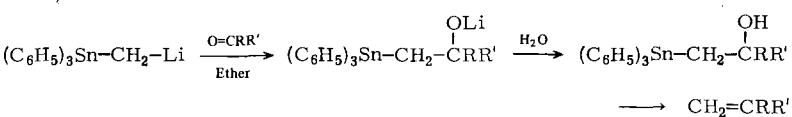
Große stickstoffhaltige Ringe sind durch die „Zip“-Reaktion in sehr guten Ausbeuten zugänglich. So kann das 17gliedrige Lactam (1) in Form seines Na-Salzes mit 1. Acrylonitril, 2. H_2/Pt in (2) übergeführt werden, das sich in Gegenwart von $\text{K}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ unter Ringerweiterung zu (3) umlagert. (1) wurde analog aus dem 13gliedrigen Lactam erhalten.



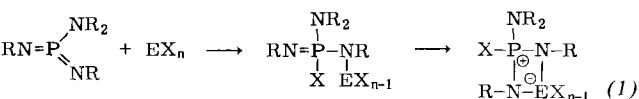
Alkoxyulfurane – Verbindungen mit einem tetrakoordinierten Schwefel(IV)-Atom – sind wichtige Zwischenstufen in der synthetischen organischen Chemie. Jetzt wurde das erste offenkettige Chlor-alkoxysulfuran dargestellt. Überraschenderweise kann es $\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ zu $\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_5$ alkoxylieren.



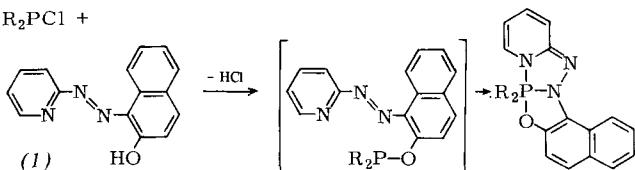
Eine modifizierte Alternative zur Wittig-Reaktion macht von (Triphenylstannylyl)methylolithium Gebrauch. Die Ausbeuten sind gut; der Alkohol braucht nicht isoliert zu werden.



Neuartige cyclische Zwitterionen vom Typ (1), $\text{R}=\text{SiMe}_3$, $\text{EX}_n=\text{SnCl}_2$, AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , NbCl_5 , haben viergliedrige Ringe mit positiv geladenem P- und negativ geladenem Metallatom. Die Struktur von (1), $\text{EX}_{n-1}=\text{TiCl}_3$, wurde röntgenographisch bestätigt.



Nicht nur mit Metall-Ionen, sondern auch mit Phosphor(III) setzt sich die Pyridyl-azo-Verbindung „PAN“ (1) um, ein Indikator für die komplexometrische Titration. Durch intramolekulare Redox-Reaktion entsteht ein bicyclisches Phosphoran.



W. Sawodny und M. Riederer

Angew. Chem. 89, 897 ... 898 (1977)

Additionsverbindungen mit polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexen

M. Riederer, E. Urban und W. Sawodny

Angew. Chem. 89, 898 ... 899 (1977)

Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit polymeren Schiffbase-Liganden

U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid †

Angew. Chem. 89, 899 ... 900 (1977)

Die „Zip“-Reaktion: Eine neue Methode zur Ringerweiterung; Synthese von 17- und 21gliedrigen Polyaminolactamen

G.-V. Röschenthaler

Angew. Chem. 89, 900 (1977)

Ein stabiles acyclisches Alkoxyhalogensulfuran: Chlor-tris(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethoxy)sulfuran

Th. Kauffmann, R. Kriegesmann und A. Woltermann

Angew. Chem. 89, 900 ... 901 (1977)

Carbonyl-Olefinierung mit (Triphenylstannyl)methylolithium

E. Niecke, R. Kröher und S. Pohl

Angew. Chem. 89, 902 ... 903 (1977)

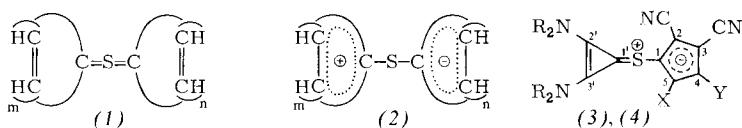
Viergliedrige Phosphor-Stickstoff-Metall-Heterocyclen mit zwitterionischer Struktur

A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier

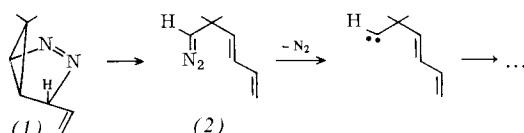
Angew. Chem. 89, 903 ... 904 (1977)

Intramolekulare oxidative Azopyridin-Addition an Phosphor(III)

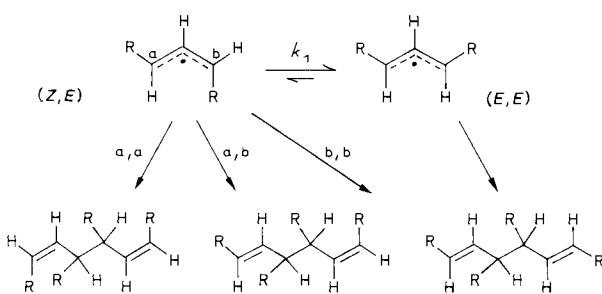
Werden Thiocarbonyl-ylide vom Typ (1) durch Beteiligung der Struktur (2) am Grundzustand stabilisiert? (3), X=CN, Y=H, und (4), X=H, Y=CN, bilden stabile Kristalle; ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren deuten auf delokalisierte negative Ladung und partiellen Doppelbindungscharakter der (C-1)-S-Bindung.



Der Zerfall der bicyclischen Pyrazoline vom Typ (1) ist geklärt: Er verläuft über Diazoverbindungen und Carbene. Wird eine Lösung von (1) direkt im NMR-Spektrometer mit UV-Licht bestrahlt, beobachtet man rasches Verschwinden der Signale von (1) und die Bildung von (2). Dies ist die erste NMR-spektroskopische Identifizierung einer so instabilen Diazoverbindung.

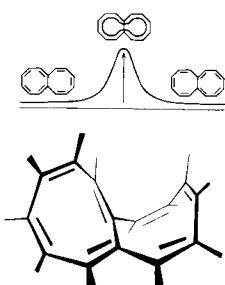


Das Radikal (*Z,E*)-1,3-Diphenylallyl hat eine sehr niedrige Rotationsbarriere, wie das Ausbeuteverhältnis der Dimere ergab. Das topologisch gleichartige Anion ist dagegen konfigurationsstabil.



Mehr als 20 Jahre nach Bis(η -benzol)chrom(0) konnte jetzt das höhere Homologe, das Naphthalinderivat (1), dargestellt werden. Die Synthese gelang durch Metallatom/Ligand-Kondensation bei -196°C . Neutrale Naphthalinkomplexe dieser Art waren bisher nicht bekannt.

Synthese, Struktur und Eigenschaften von Octalen werden erstmals beschrieben. Dieses [8]Annuleno[8]annulen, in vielstufiger Synthese aus einem Tetrahydronaphthalin erhalten, ist ein zitronengelber, sehr luftrömpfindlicher Kohlenwasserstoff. Ein unabhängiger Strukturbeweis gelang durch Kristallstrukturanalyse eines Triazolindion-Adduks. Das Studium der ^{13}C -NMR-Spektren bei $+120^\circ\text{C}$, $+25^\circ\text{C}$ und -150°C ergab, daß die Form mit zentraler Doppelbindung und die aromatische Form ausscheiden. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums weist auf voneinander unabhängige Inversionen des Cyclooctatetraen- und Cyclooctatrienfragments. Oberhalb ca. 80°C verschieben sich die peripheren π -Bindungen. Der Übergangszustand ist planar.



K. Nakasugi, K. Nishino, I. Murata, H. Ogoshi und Z. Yoshida

Angew. Chem. 89, 904 ... 905 (1977)

Stabile Thiocarbonyl-ylide

M. Schneider und B. Csacsko

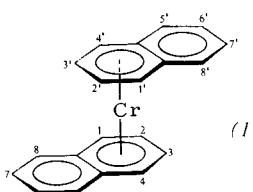
Angew. Chem. 89, 905 ... 907 (1977)

Bildung von Diazoverbindungen beim Zerfall von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen: [3+2]-Cycloreversionen

G. Boche und D. R. Schneider

Angew. Chem. 89, 907 ... 908 (1977)

Bildung des (*Z,E*)-1,3-Diphenylallyl-Radikals durch Elektronenübertragung aus dem (*Z,E*)-1,3-Diphenylallyl-Anion – Vergleich der Rotationsbarrieren von Radikal und Anion



Ch. Elschenbroich und R. Möckel

Angew. Chem. 89, 908 ... 909 (1977)

Bis(η^6 -naphthalin)chrom(0)

E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner und J. Lex

Angew. Chem. 89, 909 ... 910 (1977)

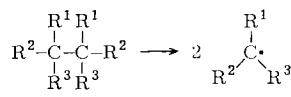
Octalen

J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues und E. Vogel

Angew. Chem. 89, 910 ... 912 (1977)

Konfiguration, Konformation und Dynamik von Octalen

Die quantitative Deutung der unterschiedlichen Stabilität der Alkane (zwischen 150 und 700°C) ist jetzt erstmals gelungen. Zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^+(300^\circ\text{C})$ der Thermoalyse vieler Alkane und ihren durch Kraftfeldberechnungen ermittelten Spannungsenergien besteht eine lineare Beziehung.

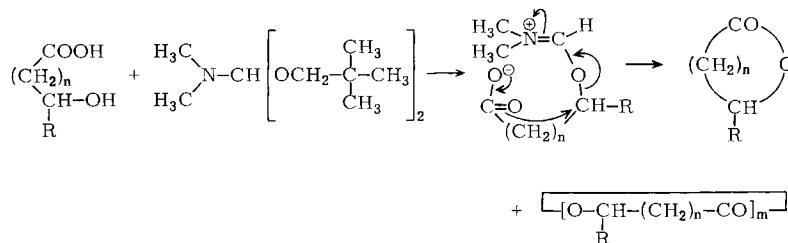


Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner und R. Winiker

Angew. Chem. 89, 913 ... 914 (1977)

Nachweis einer linearen Beziehung zwischen thermischer Stabilität und Spannungsenergie von Alkanen

Für die Totalsynthese von Makroliden und anderen Lactonen interessant ist eine neue Möglichkeit zum Ringschluß zwischen Hydroxy- und Carboxygruppe. Dabei werden ausschließlich flüchtige Reagenzien verwendet.

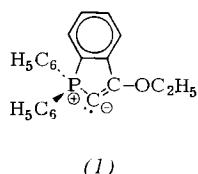


H. Vorbrüggen und K. Krolikiewicz

Angew. Chem. 89, 914 ... 915 (1977)

Eine neue Lactonsynthese

Das Strukturelement $\Rightarrow \overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{C} \swarrow$ als Teil eines Ringes ist in Verbindung (1) enthalten. Dieses erste cyclische Phosphaallenylid konnte jetzt synthetisiert und in kristalliner Form isoliert werden. Es ist bei Kühlung begrenzt haltbar.

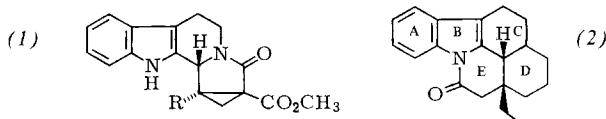


H. J. Bestmann, K. Roth und R. W. Saalfrank

Angew. Chem. 89, 915 ... 916 (1977)

Darstellung und Reaktionen eines cyclischen Phosphaallenylids

Die regioselektive Ringöffnung des Cyclopropanderivats (1), $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, ist der Schlüsselschritt bei der Synthese des Vincamin-Alkaloids Eburnamomin (2). Bei (2) repräsentiert die *cis*-D,C-Verknüpfung das entscheidende stereochemische Problem in dieser Serie.

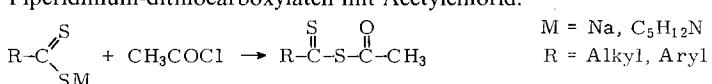


F. Klatte, U. Rosentreter und E. Winterfeldt

Angew. Chem. 89, 916 ... 917 (1977)

Einfache stereoselektive Synthese von Eburnamomin

Gemischte Thioanhydride aus Dithiocarbonsäuren und Essigsäure konnten jetzt erstmals erhalten werden. Ihre Synthese gelang durch Umsetzung von Na- oder Piperidinium-dithiocarboxylaten mit Acetylchlorid.

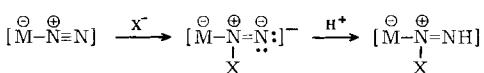


S. Kato, K. Sugino, M. Yamada, T. Katada und M. Mizuta

Angew. Chem. 89, 917 ... 918 (1977)

Isolierung von Acyl(thioacyl)sulfiden

An ein Übergangsmetall gebundener Stickstoff kann auf einem prinzipiell neuen Weg durch Basenaddition unter Erhaltung des N_2 -koordinierenden Zentrums reduziert werden; beide Reaktionsschritte lassen sich einzeln beobachten.

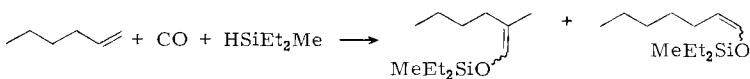


D. Sellmann und W. Weiss

Angew. Chem. 89, 918 ... 919 (1977)

Erste Reaktion des N_2 -Liganden mit Basen: Reduktion von koordiniertem Distickstoff durch nucleophilen Angriff

In Regio- und Stereoselektivität sowie der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren zeichnet sich eine enge Beziehung zwischen der Hydroformylierung von Olefinen und deren Reaktion mit Hydrosilanen und CO ab.



Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka und N. Sonoda

Angew. Chem. 89, 919 ... 920 (1977)

Katalysator-abhängige Produktverteilung bei der Reaktion von 1-Hexen mit einem Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Bemerkung zur Veröffentlichung
„Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins“

G. Zinner und H. Blaß

Angew. Chem. 89, 920 (1977)