

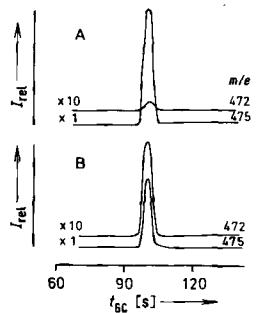
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/ 4
1978

Inhalt - Aufsätze

Zu den wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten massenspektrometrischer Nachweismethoden in Kombination mit chromatographischen Trennverfahren (GC-MS-Kopplung) gehören die Bestimmung der Pharmakokinetik von Arzneimitteln und aktiven Metaboliten, die Erforschung von Stoffwechselwegen und die Sicherung medizinischer Diagnosen. Mit stabilisotopen-markierten Verbindungen als Standard gelingen quantitative Analysen noch im Pikogramm-Bereich.

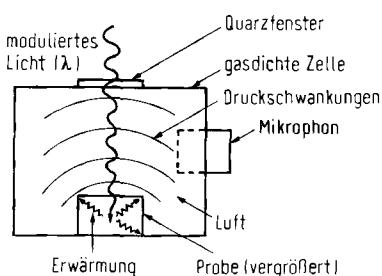


W. D. Lehmann und H.-R. Schulten

Angew. Chem. 90, 233 ... 250 (1978)

Quantitative Massenspektrometrie in Biochemie und Medizin

Ein neues zerstörungsfreies analytisches Verfahren ist die opto- oder photoakustische Spektroskopie. Sie liefert Informationen über die Elektronenanregungsspektren von auf konventionelle Weise kaum untersuchbaren Stoffen (Pulver, Gele, biologische Gewebe etc.). Das Verfahren, das die Fluoreszenzspektroskopie ergänzt, lässt sich auch auf stark lichtstreuende Proben anwenden.

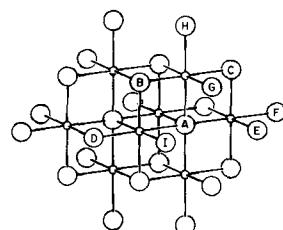


R. B. Somoano

Angew. Chem. 90, 250 ... 258 (1978)

Optoakustische Spektroskopie in kondensierten Phasen [Neue analytische Methoden (11)]

Für Strukturuntersuchungen an Sauerstoffverbindungen (Beispiel: β -Mo₈O₂₆⁴⁻) kann die ¹⁷O-NMR-Spektroskopie herangezogen werden, denn nichtäquivalente Sauerstoffatome zeigen große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Die Verfügbarkeit von ¹⁷O-anreichertem Material und von FT-NMR-Geräten lässt eine ausgiebige Anwendung dieser Technik erwarten.



W. G. Klemperer

Angew. Chem. 90, 258 ... 271 (1978)

¹⁷O-NMR-Spektroskopie zur Lösung chemischer Probleme

Ein spektroskopisches Verfahren, mit dem Phänomene der Solvation und der Ionenpaar-Bildung direkt untersucht werden können, ist die ²³Na-NMR-Spektroskopie. Die Entwicklung der FT-Technik hat sie zu einem wichtigen analytischen Werkzeug werden lassen. Natürlich vorkommendes Natrium besteht zu 100 % aus ²³Na; eine Anreicherung entfällt.

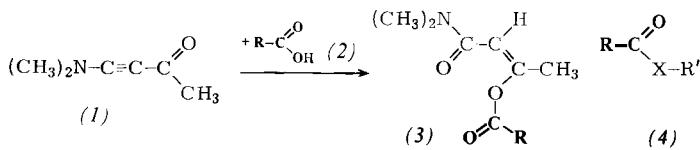
P. Laszlo

Angew. Chem. 90, 271 ... 283 (1978)

Kernresonanzspektroskopie mit Natrium-23

Inhalt - Zuschriften

Neue wirkungsvolle Acylierungsmittel sind die Enolester (3), die in selektiver Reaktion aus dem Keton (1) und Carbonsäuren (2) entstehen, welche OH-, NH₂- oder SH-Gruppen enthalten. Die stabilen Enolester (3) (Ausbeuten >90 %) gehen mit Alkalimetallthiolaten in guten Ausbeuten in Thiolester (4), X=S, über. Anwendungen bei der Makrolid- und Peptidsynthese zeichnen sich ab.

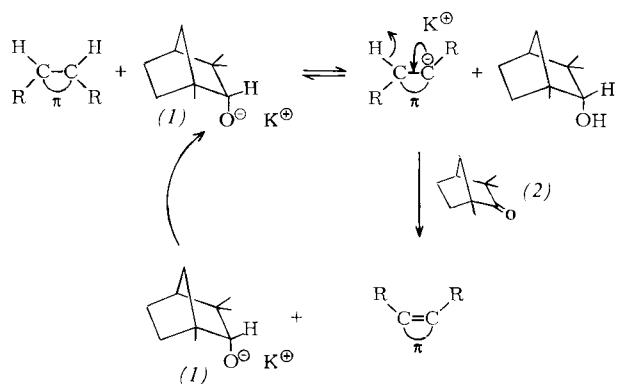


H.-J. Gais und T. Lied

Angew. Chem. 90, 283 ... 285 (1978)

Neues Verfahren zur selektiven Aktivierung von Amino-, Hydroxy- und Mercaptocarbonsäuren an der Carboxygruppe: Darstellung von Thiol- und Selenolestern

Die Aromatisierung von Dihydroarenen, die bisher in einigen Fällen (z. B. Synthese von 9,10-Dialkylanthracenen) nur auf Umwegen möglich war, gelingt mit Kaliumfencholat (1) als Base und Fenchon (2) als Hydridacceptor. Da (1) regeneriert wird, genügen katalytische Mengen.



M. T. Reetz und F. Eibach

Angew. Chem. 90, 285 ... 286 (1978)

Deprotonierung-Hydrideliminierung als Methode zur Dehydrierung

Die Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zeichnet sich dadurch aus, daß die Schweratome eine fast zentrosymmetrische Struktur aufbauen, die allein durch die Ausrichtung der Protonen signifikant azentrisch wird. Da überdies eine polare Achse vorhanden ist, sollte Ferroelektrizität möglich sein.

R. Kniep und M. Steffen

Angew. Chem. 90, 286 (1978)

Aluminium-tris(dihydrogenphosphat)

Mo-S-Verbindungen kommen in Redox-Enzymen vor, an deren Wirkung Elektronenübergänge $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}}$ beteiligt sind. Unter diesem Aspekt interessiert der neue Komplex (1), der durch Reduktion von Molybdat(vi) mit Polysulfid-Ionen in wässriger Lösung entsteht. In (1) hat Mo die ungewöhnliche Koordinationszahl 9.

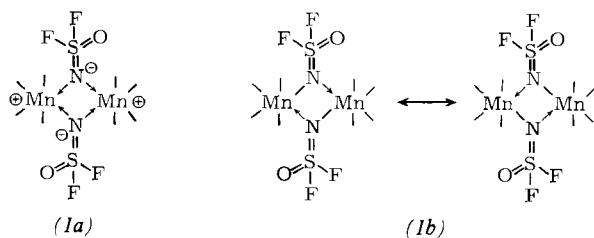


A. Müller, W.-O. Nolte und B. Krebs

Angew. Chem. 90, 286 ... 287 (1978)

$[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$, ein neuartiger Komplex mit nur S_2^{2-} -Liganden und einer Mo—Mo-Bindung

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Komplex (1) gibt es zwei Alternativen. Die experimentellen Befunde – auch die der Röntgen-Strukturanalyse – ermöglichen keine Entscheidung zwischen (1a) (Mn^{I} , NSOF_2 als Vierelektronendonator) und (1b) (Mn^{0} , NSOF_2 als Dreielektronendonator).

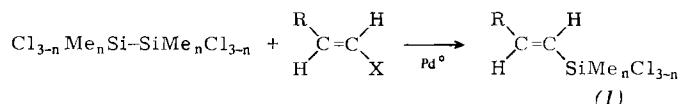


B. Buß, D. Altena, R. Mews und O. Glemser

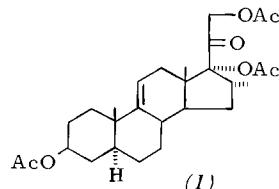
Angew. Chem. 90, 287 ... 288 (1978)

Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$, eines zweikernigen Übergangsmetallkomplexes mit Difluorooxoschwefelimidato-Brückengliganden

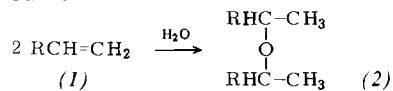
Einen bequemen Zugang zu Vinylsilanen (Silylethenen) (1) eröffnet die unten skizzierte homogenkatalysierte Reaktion. Mit *trans*-1,2-Dichlorethenen entstehen Vinylenbissilane. Diese Organosiliciumverbindungen und (1) interessieren als Reagentien der organischen Chemie und der Polymerchemie.



Die Einführung einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-11 des Steroidgerüsts gelingt durch 1. Chlorierung des gesättigten Steroids mit *N,N*-Dichlorurethan ($\text{EtO}-\text{CO}-\text{NCl}_2$) und 2. Dehydrochlorierung mit AgClO_4 . Die Produkte, z. B. (1), lassen sich leicht an C-11 funktionalisieren.

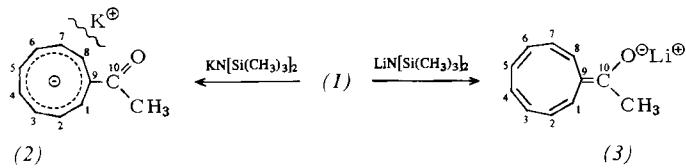


Das interlamellare Wasser in Montmorilloniten ist imstande, sich mit 1-Alkenen (1) zu sekundären Ethern (2) umzusetzen. Wirkungsvolle präparative Methoden für die Synthese der Ether (2) waren bisher nicht bekannt. Vor der Reaktion müssen die Kationen des Schichtsilikats ausgetauscht werden, vorzugsweise gegen Cu^{2+} .

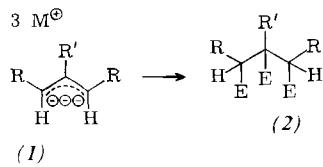


(a), $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$; (b), $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$; (c), $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

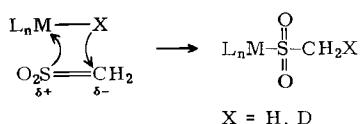
Daß die Aromatizität eines organischen Anions vom Ionenpaarcharakter abhängt, wurde jetzt erstmals am Beispiel der Anionen des 9-Acetylcyclononatetraens (1) gezeigt: (2) (in THF) enthält ein aromatisches, (3) (ebenfalls in THF) ein olefinisches Anion.



Alkalimetallsalze mit Di- und Triphenylallyl-Trianionen (1) wurden jetzt erstmals durch Elektronentransfer-Reaktionen synthetisiert. (1), $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, $\text{M} = \text{Cs}$, ist in THF sogar bei Raumtemperatur stabil. Die Struktur von (1) wurde u. a. durch Umsetzung mit Elektrophilen (H_2O , D_2O , Me_2SO_4 etc.) zu Kohlenwasserstoffen (2) bewiesen.



$\text{H}_2\text{C}=\text{SO}_2$ („Sulfen“) schiebt sich in die $\text{M}-\text{H}$ -Bindung ein, wie durch Experimente mit $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{D}$ bewiesen wurde. Die milden Bedingungen dieser Reaktion sollten die Synthese vieler (auch thermisch empfindlicher) Sulfinato-S-Komplexe ermöglichen.



H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato und Y. Nagai

Angew. Chem. 90, 288 ... 289 (1978)

Einstufige Synthese von Vinylsilanen und Vinylenbissilanen

Y. Mazur und Z. Cohen

Angew. Chem. 90, 289 (1978)

N,N-Dichlorurethan – ein selektives Chlorierungsreagens; Synthese von Corticoiden

J. M. Adams, J. A. Ballantine, S. H. Graham, R. J. Laub, J. H. Purnell, P. I. Reid, W. Y. M. Shaman und J. M. Thomas

Angew. Chem. 90, 290 (1978)

Organische Synthesen mit eingelagerten Reagentien in Schichtsilikaten: Umwandlung von Olefinen in sekundäre Ether bei tiefer Temperatur

G. Boche und F. Heidenhain

Angew. Chem. 90, 290 ... 291 (1978)

Alkalimetallsalze RC(O) -substituierter Cyclononatetraen-Anionen: Aromatische [9]Annulen-Anion- oder olefinische Nonafulven-Struktur als Funktion von Gegenion und Lösungsmittel

G. Boche und K. Buckl

Angew. Chem. 90, 291 ... 292 (1978)

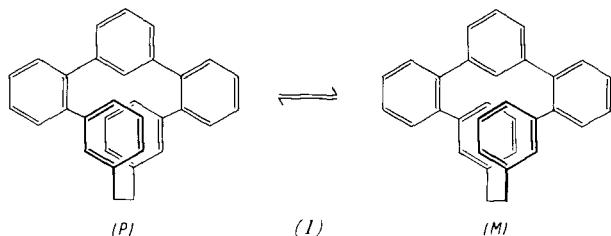
Reduktion von 1,3-Diphenylallyl-Anionen über Dianion-Radikale zu Trianionen mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium als Gegenionen

I.-P. Lorenz

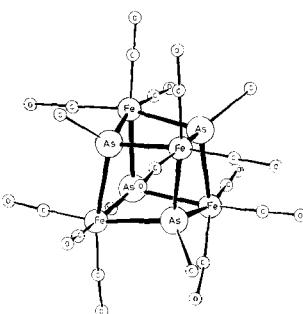
Angew. Chem. 90, 292 ... 293 (1978)

Nachweis der „Sulfen“-Einschiebung in die Metall-Wasserstoff-Bindung

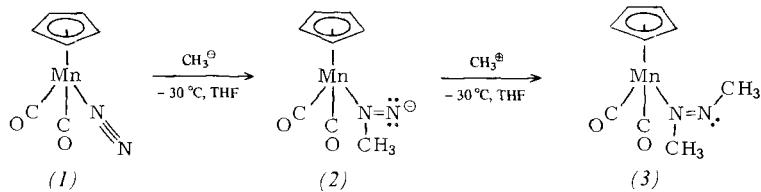
Eine **helicale Sequenz nicht anellierter aromatischer Ringe** liegt in Verbindung (1) vor, die jetzt synthetisiert werden konnte. Die Plus- \rightleftharpoons Minus-Umwandlung von (1) und einigen analogen Verbindungen mit anderen Brücken kann NMR-spektroskopisch untersucht werden.



Der **erste schwefelfreie Cuban-Komplex des Eisens** hat die Formel $[(CO)_3Fe-AsCH_3]_4$. Zu seiner Synthese wurde die Thermolabilität der As-H-Bindung in Komplexen ausgenutzt: $(CO)_4Fe \cdot CH_3AsH_2$ zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen rasch unter Bildung des Fe_4As_4 -Cubans.

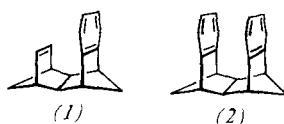
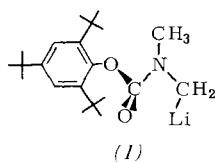


Die **Reduktion koordinativ gebundenen Distickstoffs** gelang jetzt auch durch nucleophile Addition von Methyl-Anionen. Das Reduktionsprodukt wurde mit Methyl-Kationen abgefangen. Im Prinzip ist somit die katalytische Synthese von Azomethan aus N_2 möglich.



Der **Synthesebaustein** $(CH_3)_2NCH_2^\ominus$ ist dank einer neuen, sterisch wirksamen Carbonylschutzgruppe gut zugänglich geworden. Das (1) zugrunde liegende *N,N*-Dimethylcarbamoyl reagiert mit *sec*-Butyllithium zu (1), in dem das Lithium durch Elektrophile ersetzt werden kann. Reduktion mit $LiAlH_4$ führt unter Abspaltung der Schutzgruppe zu Produkten vom Typ $(CH_3)_2NCH_2E$.

Eine „*through-space*“-Wechselwirkung wie in **Cyclophanen** tritt in Verbindung (2) auf, die jetzt in vielstufiger Reaktion aus (1) erhalten wurde. Das Moleköl vermindert die Benzol/Benzol-Kompression durch Winkelauflösung; die Ebenen der Benzolringe bilden einen Winkel von 18.6° .



Freie und in Schichtsilikaten eingelagerte Ionen R_3S^\oplus unterscheiden sich drastisch in ihrer Reaktivität. Während sich das freie *S*-Benzyltetrahydrothiophenium-Ion nicht mit Arenen umsetzt, reagiert das in Bentonit eingelagerte Ion mit Benzol, Toluol, Anisol, Chlorbenzol etc. zu (*o*- und *p*-substituierten) Aryl(phenyl)methanen. Die Reaktion findet innerhalb der Schichten statt, die Ausbeuten sind gut.

F. Vögtle und E. Hammerschmidt

Angew. Chem. 90, 293 ... 294 (1978)

Ein neues helicale Molekülgerüst

E. Röttinger und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 90, 294 ... 295 (1978)

Ein Arsinid als Cuban-Baustein: Synthese und Struktur von $[(CO)_3Fe-AsCH_3]_4$

D. Sellmann und W. Weiss

Angew. Chem. 90, 295 ... 296 (1978)

Konsekutiver nucleophiler und elektrophiler Angriff auf N_2 -Liganden: Synthese von Azomethan aus molekularem Stickstoff

D. Seebach und T. Hassel

Angew. Chem. 90, 296 ... 297 (1978)

2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy (TBPO) als sterisch wirksame Carbonylschutzgruppe – Ein neues nucleophiles Dimethylaminomethylierungsmittel

H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter

Angew. Chem. 90, 297 ... 305 (1978)

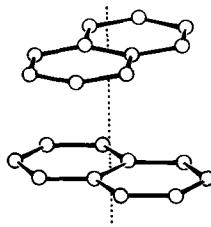
Eine ungewöhnliche Benzol/Benzol-„*through-space*“-Wechselwirkung

J. Gosselck und I. Stahl

Angew. Chem. 90, 305 (1978)

Reaktivität eines Sulfonium-Ions in Schichtsilikaten vom Montmorillonit-Typ

Exakt gestapelte Naphthalin-Einheiten liegen im Salz $(C_{10}H_8)_2PF_6$ vor, das elektrochemisch erzeugt wurde und das Bis(naphthalin)-Radikalkation enthält. Der Abstand zwischen den $C_{10}H_8$ -Einheiten (320 pm) ist der kürzeste, der bisher zwischen Arenringen gefunden wurde; er lässt auf ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen schließen.

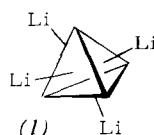


H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich und
U. Schubert

Angew. Chem. 90, 305 ... 306 (1978)

Hexafluorophosphat des Bis(naphthalin)-Radikalkations

Eine monomere Substanz mit der Summenformel C_4Li_4 wurde jetzt durch Bestrahlung von Dilithioacetylen in flüssigem NH_3 bei $-45^\circ C$ erhalten. ^{13}C -NMR-Spektrum und Felddesorptions-Massenspektrum sind mit der Vorstellung vereinbar, daß C_4Li_4 ein Derivat des lange gesuchten Tetrahedrangs ist. Nach ab-initio-MO-Berechnungen ist die flächenzentrierte Struktur (1) günstiger als andere Strukturen hoher Symmetrie.

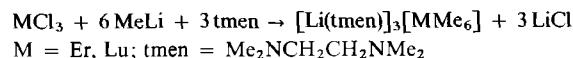


G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger und
P. von R. Schleyer

Angew. Chem. 90, 306 ... 307 (1978)

C₄Li₄, Tetralithiotetrahedran?

Die ersten peralkylierten Komplexe von Metallen der Lanthanoidreihe konnten jetzt synthetisiert werden. Die Verbindungen sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, zersetzen sich thermisch jedoch erst langsam beim Schmelzpunkt von 138–139 °C (M = Er) bzw. 141–142 °C (M = Lu).

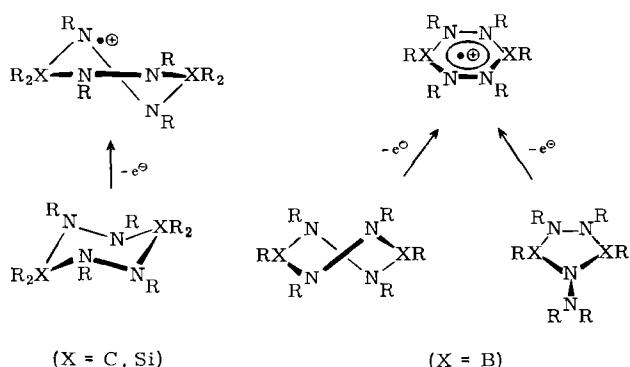


H. Schumann und J. Müller

Angew. Chem. 90, 307 ... 308 (1978)

Tris[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamin)lithium]-hexamethylerbat(III) und -lutetat(III)

Die Umwandlung substituierter Hydrazine in (stabile) Radikalkationen wurde PE- und ESR-spektroskopisch untersucht. Die PE-spektroskopisch meßbaren Ionisierungen in der Gasphase verlaufen so rasch, daß sich die Molekülstruktur nicht ändern kann, hingegen führt die Oxidation in Lösung zu (ESR-spektroskopisch untersuchten) Radikalkationen mit energetisch bevorzugter (durch Einebnung stabilisierter) Struktur.



H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth

Angew. Chem. 90, 308 ... 310 (1978)

Strukturänderungen während der Oxidation B-, C-, Si- oder P-substituierter Hydrazine

Neue Geräte und Chemikalien A-79

A-70

Rundschau 310

Bezugsquellen B-25

Neue Bücher 312

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

Konkordanz (März-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den März-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

Angew. Chem.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl.	Angew. Chem.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
90(1978)	17(1978)	90(1978)	17(1978)
151 H. Zollinger	141	214 R. Bauer und H. Wendt	202
161 G. Kaupp	150	215 E. Stöldt und R. Kreher	203
180 H. Yamamoto und H. Nozaki	169	216 W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Egglete und M. E. Loveitt	209
187 Y. Izumi, I. Chibata und T. Itoh	176	216 F. Gerson, W. Huber und K. Müllen	208
195 R. Mason und D. W. Meek	183	218 H. Bertram und K. Wieghardt	205
207 G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche	195	219 H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und D. Enders	206
208 W. Winter, A. Scheller, T. Butters und W. Holweger	196	220 R. R. Schmidt und J. Talbiersky	204
209 E. Niecke und D. A. Wildbredt	199	221 W. Malisch und R. Janta	211
210 U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid	200	223 W. Adam und I. Erden	210
211 U. Heimann und F. Vögtle	197	223 W. Adam und I. Erden	211
212 H. Sieger und F. Vögtle	198	224 H. Quast und C. A. Weise Vélez	213
213 D. Spitzner	197	226 R. Eisenbarth und W. Sundermeyer	212
		226 I. Ruppert und V. Bastian	214

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14036
Telex 465516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14031
Telex 465516 vchwh d

Adressenänderungen, Reklamationen: Bitte der Stelle mitteilen, die die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag.

Abbestellungen: Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres.

Anzeigen: Nach besonderem Tarif. – Kein Streuversand. – Beilagen nach Vereinbarung.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreis: Bezug durch den Verlag jährlich DM 260.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 24.—. In diesen Preisen sind 6% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. **Geschäftsstelle der GDCh:** Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. Telephon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

Bestellungen: Unmittelbar beim Verlag.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsviertel oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

For USA and Canada: Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. For subscribers in the USA and Canada: \$ 125.00 including postage. Application to mail at second-class postage rate pending at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010, Tel. 212-473-5340