

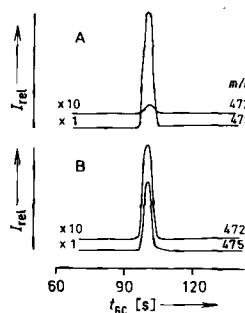
ANGEWANDTE CHEMIE

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.

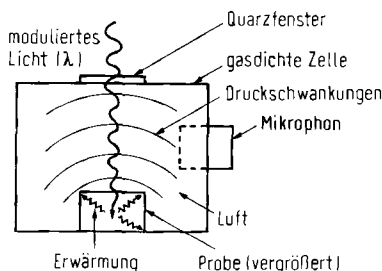


W. D. Lehmann und H.-R. Schulten

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.

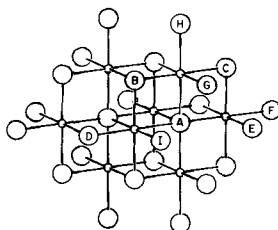


R. B. Somoano

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

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

Für Strukturuntersuchungen an Sauerstoffverbindungen (Beispiel: $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) kann die ^{17}O -NMR-Spektroskopie herangezogen werden, denn nichtäquivalente Sauerstoffatome zeigen große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Die Verfügbarkeit von ^{17}O -angereichertem Material und von FT-NMR-Geräten läßt eine ausgiebige Anwendung dieser Technik erwarten.



W. G. Klemperer

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

^{17}O -NMR-Spektroskopie zur Lösung chemischer Probleme

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

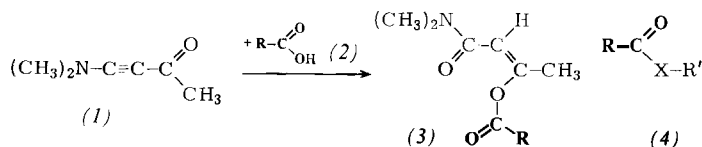
P. Laszlo

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

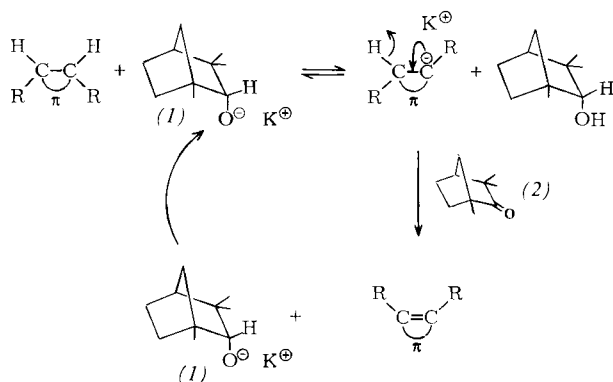
Kernresonanzspektroskopie mit Natrium-23

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.



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



Die Kristallstruktur von Al(H₂PO₄)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.

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

M. T. Reetz und F. Eibach

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

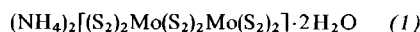
Deprotonierung-Hydrideliminierung als Methode zur Dehydrierung

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 Mo^{VI} ⇌ Mo^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.

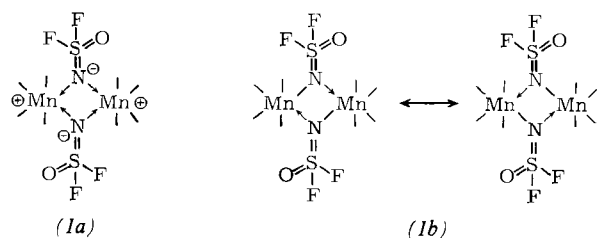


A. Müller, W.-O. Nolte und B. Krebs

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

[(S₂)₂Mo(S₂)₂Mo(S₂)₂]²⁻, ein neuartiger Komplex mit nur S₂²⁻-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, NSOF₂ als Vierelektronendonator) und (1b) (Mn⁰, NSOF₂ als Dreielektronendonator).

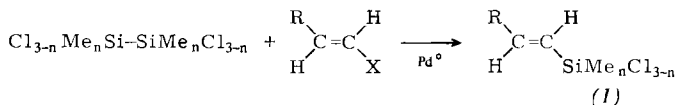


B. Buß, D. Altena, R. Mews und O. Glemser

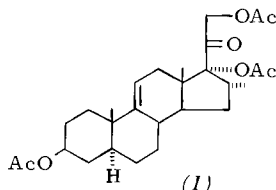
Angew. Chem. 90, **287** ... 288 (1978)

Molekülstruktur von [Mn(CO)₄NSOF₂]₂, eines zweikernigen Übergangsmetallkomplexes mit Difluorooxoschwefelimidato-Brückenliganden

Einen bequemen Zugang zu Vinylsilanen (Silylethenen) (1) eröffnet die unten skizzierte homogenkatalysierte Reaktion. Mit *trans*-1,2-Dichlorethen 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.



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

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

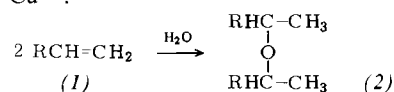
Einstufige Synthese von Vinylsilanen und Vinylenbissilanen

Y. Mazur und Z. Cohen

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

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

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 Schichtsilicats ausgetauscht werden, vorzugsweise gegen Cu^{2+} .



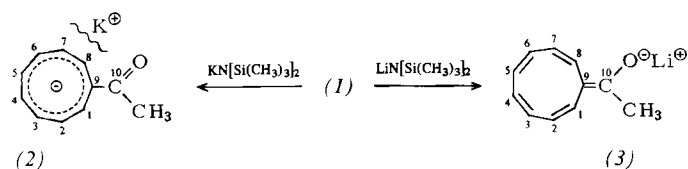
(a), R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$; (b), R = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$; (c), R = $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

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 Schichtsilicaten: Umwandlung von Olefinen in sekundäre Ether bei tiefer Temperatur

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.

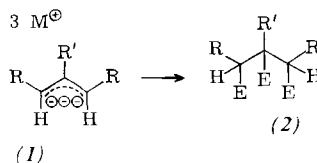


G. Boche und F. Heidenhain

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

Alkalimetallsalze $\text{RC}(\text{O})$ -substituierter Cyclononatetraenyl-Anionen: Aromatische [9]Annulen-Anion- oder olefinische Nonafulven-Struktur als Funktion von Gegenion und Lösungsmittel

Alkalimetallsalze mit Di- und Triphenylallyl-Trianionen (1) wurden jetzt erstmals durch Elektronentransfer-Reaktionen synthetisiert. (1), R = R' = Ph, M = 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.

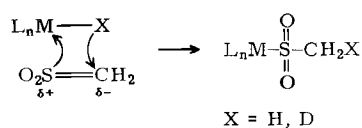


G. Boche und K. Buckl

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

$\text{H}_2\text{C}=\text{SO}_2$ („Sulfen“) schiebt sich in die M—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.

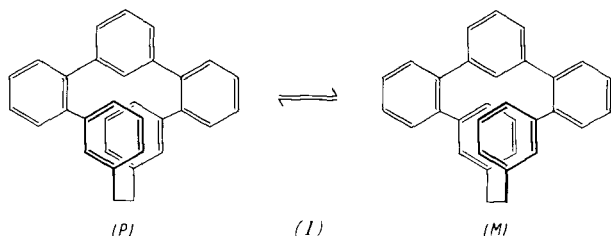


I.-P. Lorenz

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.

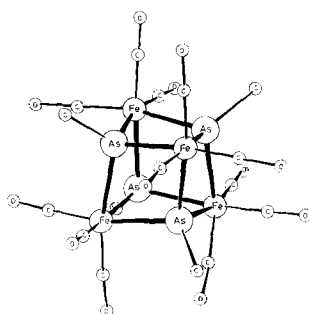


F. Vögtle und E. Hammerschmidt

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

Ein neues helicales Molekülgerüst

Der erste schwefelfreie Cuban-Komplex des Eisens hat die Formel $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsCH}_3]_4$. Zu seiner Synthese wurde die Thermolabilität der As-H-Bindung in Komplexen ausgenutzt: $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{CH}_3\text{AsH}_2$ zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen rasch unter Bildung des Fe_4As_4 -Cubans.

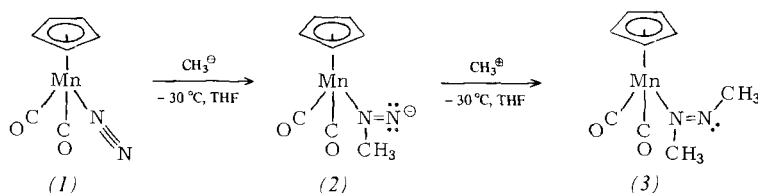


E. Röttinger und H. Vahrenkamp

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

Ein Arsiniden als Cuban-Baustein: Synthese und Struktur von $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsCH}_3]_4$

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.

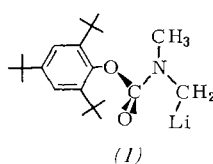


D. Sellmann und W. Weiss

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

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

Der Synthesebaustein $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^\ominus$ ist dank einer neuen, sterisch wirksamen Carbonylschutzgruppe gut zugänglich geworden. Das (1) zugrunde liegende *N,N*-Dimethylcarbammat 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 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{E}$.

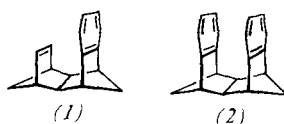


D. Seebach und T. Hassel

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

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

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



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

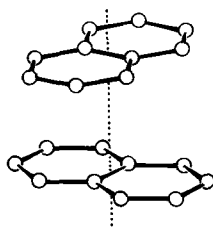
Freie und in Schichtsilicaten eingelagerte Ionen R_3S^+ unterscheiden sich drastisch in ihrer Reaktivität. Während sich das freie *S*-Benzyltetrahydrothiophenium-Ion nicht mit Arenen umsetzt, reagiert das in Bentonit eingelagerte Ion mit Benzol, Toluol, Anisol, Chlorbenzol etc. zu (*o*- und *p*-substituierten)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

J. Gosselck und I. Stahl

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

Reaktivität eines Sulfonium-Ions in Schichtsilicaten 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.

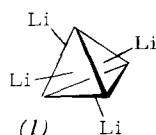


H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich und U. Schubert

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 Tetrahedrans ist. Nach ab-initio-MO-Berechnungen ist die flächenzentrierte Struktur (1) günstiger als andere Strukturen hoher Symmetrie.

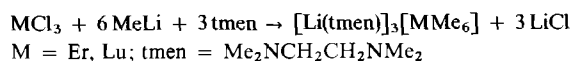


G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger und P. von R. Schleyer

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

C_4Li_4 , 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 $138-139^\circ C$ ($M=Er$) bzw. $141-142^\circ C$ ($M=Lu$).

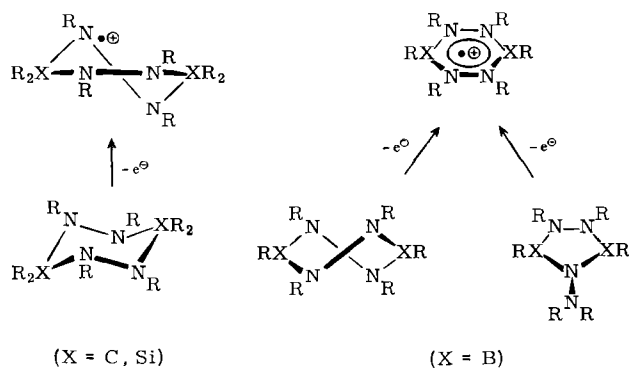


H. Schumann und J. Müller

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

Tris[$(N,N,N',N'$ -tetramethylethylen-diamin)lithium]-hexamethylerbatrium- und -lutetatrium

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-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. 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. Stödt und R. Kreher	203
180 H. Yamamoto und H. Nozaki		169	216 W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte 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. Weissmermel

Redaktion:

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 36
Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 31
Telex 465 516 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) 791 71. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671–600 Frankfurt.

Bestellungen: Unmittelbar beim Verlag.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb 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