

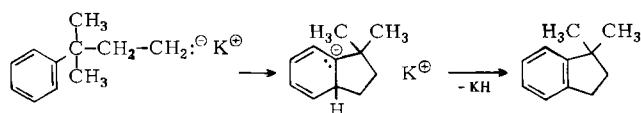
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

90/ 5  
1978

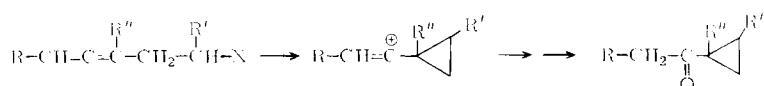
## Inhalt - Aufsätze

Die „Unveränderlichkeit“ der Alkylkomponente von Organoalkalimetall-Verbindungen ist eine bequeme, in vielen Fällen aber falsche Vorstellung: Selbst Carbanionen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, können sich (meist intramolekular) umlagern. Durch Variation des Kations und der Reaktionsbedingungen lassen sich die Umlagerungen recht gut steuern.

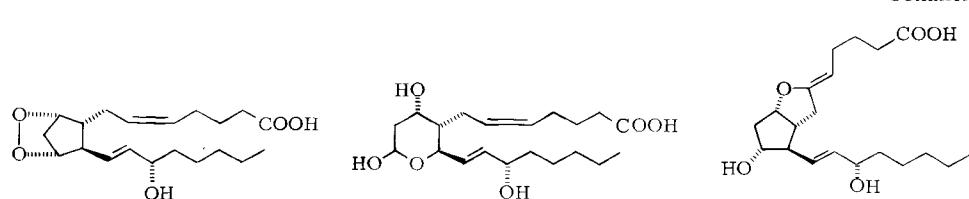


Die Immunüberwachung virusinfizierter und maligner Zellen gehört zu den Aufgaben der Histokompatibilitätsantigene. Diese membrangebundenen Glycoproteine bewirken u. a. auch die Abstoßung von transplantiertem fremdem Gewebe. Die Forschung zielt auf die Auslotung ihres Therapiepotentials.

Die Existenz von Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen ist seit einiger Zeit gesichert. Inzwischen kennt man mehrere Möglichkeiten zu ihrer Erzeugung. Beispiele für präparative Anwendungen sind Synthesen von Indenen, Cyclobutanonen und Cyclopropylketonen.



Die physiologischen Wirkungen der Prostaglandine könnten nach neueren Befunden überwiegend von den drei in der Überschrift genannten Gruppen instabiler Verbindungen herrühren. Wie die Prostaglandine sind sie Stoffwechselprodukte der Arachidonsäure. Wichtige Informationen werden aus Untersuchungen mit synthetischen Analoga erhalten.



E. Grovenstein, Jr.

Angew. Chem. 90, 317 ... 336 (1978)

Gerüstumlagerungen von Organoalkalimetall-Verbindungen

R. Henning

Angew. Chem. 90, 337 ... 346 (1978)

Histokompatibilitätsantigene der Maus

M. Hanack

Angew. Chem. 90, 346 ... 359 (1978)

Mechanistische und präparative Aspekte der Chemie der Vinylkationen

K. C. Nicolaou, G. P. Gasic und W. E. Barnette

Angew. Chem. 90, 360 ... 379 (1978)

Synthesen und biologische Eigenschaften von Prostaglandinendoperoxiden, Thromboxanen und Prostacyclinen

## Inhalt - Zuschriften

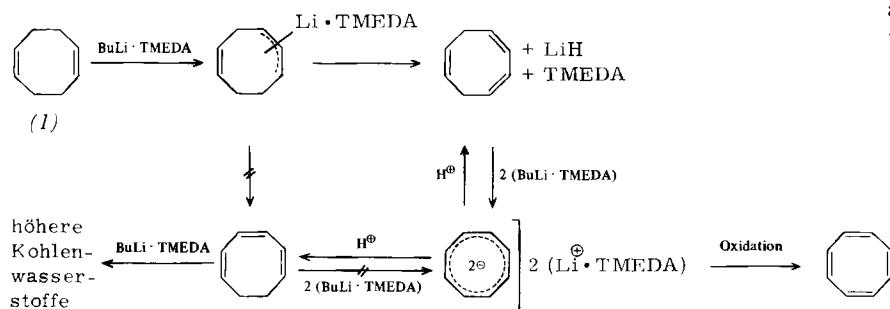
**Vorsicht beim Umgang mit Aminen ist dringend geboten!** Handelsübliche sekundäre und tertiäre Alkylamine sind mit den extrem carcinogenen *N*-Nitrosaminen verunreinigt. Gefunden wurden 0.03 bis 53.0 mg/kg.

B. Spiegelhalder, G. Eisenbrand und R. Preußmann

Angew. Chem. 90, 379 ... 380 (1978)

## Verunreinigung von Aminen mit *N*-Nitrosaminen

**Cyclooctatetraen** ist aus (1) durch Metallierung mit Phenylnatrium in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin (TMEDA) und Oxidation mit Sauerstoff im präparativen Maßstab herzustellen. Die Metallierung von (1), 1,3-Cyclooctadien sowie 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien mit *n*-BuLi ermöglichen die Aufklärung des Reaktionsverlaufs.

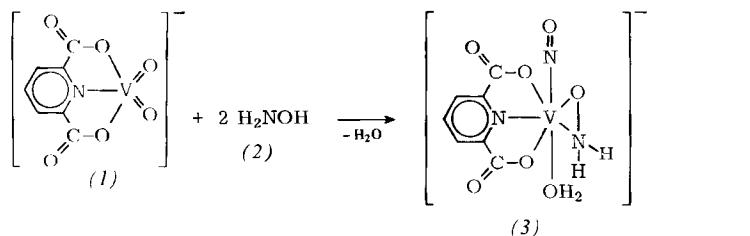


W. Gausig und G. Wilke

Angew. Chem. 90, 380 (1978)

## Einfache Herstellung von Cyclooctatetraen aus 1,5-Cyclooctadien durch Metallierung und Oxidation

**Einen zweizähnigen Hydroxylamin-Liganden** enthält das komplexe Anion (3); das zentrale V-Atom hat formal die Koordinationszahl 7. Die glatte Bildung des Anions (3) aus dem Anion (1) in alkalischer Lösung und das Fehlen gasförmiger Reaktionsprodukte deuten auf einen intramolekularen 2-Elektronentransfer von *N*-koordiniertem Hydroxylamin auf V<sup>V</sup> (es entstehen formal V<sup>III</sup> und NO<sup>2</sup>).

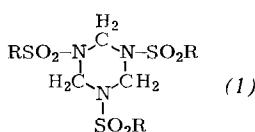


K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber und  
J. Weiss

Angew. Chem. 90, 381 ... 382 (1978)

## Dipicolinato(hydroxylamido-*O,N*)(nitrosyl)aquavanadat – ein Nitrosylkomplex des Vanadiums mit „side on“ koordiniertem Hydroxylamin

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist nicht immer inertes Lösungsmittel:**  
In Gegenwart von SO<sub>3</sub>, das als HCl-Fänger fungiert, setzt es sich mit Sulfonamiden bei Raumtemperatur zum 1,3,5-Triazin-Derivat (1) um.

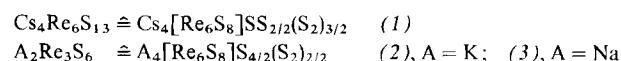


H. W. Roesky, M. Aramaki und L. Schönfelder

Angew. Chem. 90, 382 (1978)

## Methylenchlorid als Reagens für Cyclisierungen mit $\text{SO}_3$ als $\text{HCl}$ -Fänger

**Die ersten Cluster mit  $\text{Re}_6$ -Einheiten** liegen in den Verbindungen (1) bis (3) vor. In ihnen bilden die sechs  $\text{Re}$ -Atome ein Oktaeder, das über den Flächen acht  $\text{S}$ -Atome trägt. Andere ternäre Sulfide vom Typ  $\text{A}_x\text{M}_y\text{S}_z$  haben Ketten- oder Schichtstrukturen.

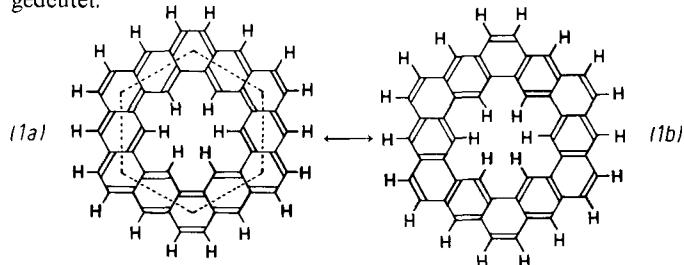


M. Spangenberg und W. Bronger

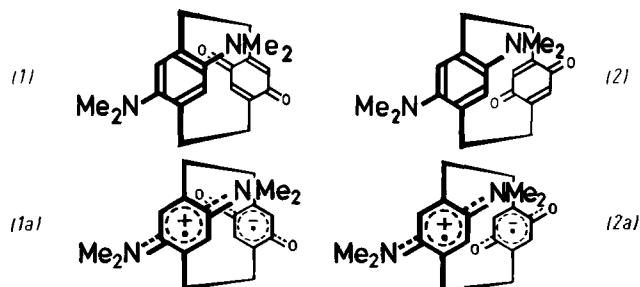
Angew. Chem. 90, 382 ... 383 (1978)

## Ternäre Rheniumsulfide mit $[Re_6S_8]$ -Clustern

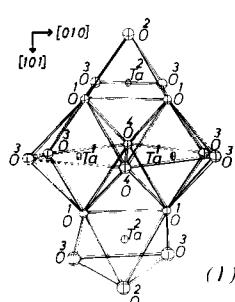
**Kekulen**, eine Art „Super-Benzol“, eignet sich zur Abgrenzung von annulenoider (*1a*) und benzoider Aromatizität (*1b*). Jetzt gelang die Synthese des Kekulens und die Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dieser außerordentlich schwerlöslichen Verbindung. Das Spektrum wird im Sinne der benzoiden Form (*1b*) gedeutet.



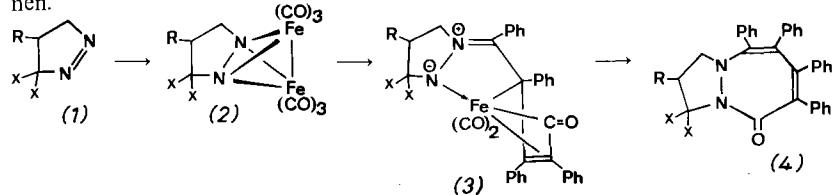
Um die Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen zu studieren, wurden die Donor-Acceptor-Cyclophane (*1*)/(*1a*) und (*2*)/(*2a*) synthetisiert. Die Absorptionsspektren ermöglichen keine Entscheidung zwischen den Strukturen (*1*) oder (*1a*) und (*2*) oder (*2a*); ESR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren schließen jedenfalls Zwitterionen mit paramagnetischen Grundzuständen aus.



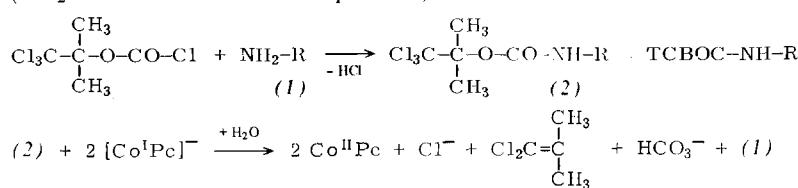
Die komplizierte Schichtstruktur von  $\text{RbTaO}_3$  zeichnet sich u. a. durch die Koordinationszahlen 5 und 6 für Tantal sowie 4 und 8 für Rubidium aus. (*1*) ist die konstituierende Baugruppe  $[\text{Ta}_4\text{O}_{8.1}\text{O}_8]_2$ .



Die neuen Diazepin-Derivate (*4*) konnten jetzt durch oxidativen Abbau der Addukte (*3*) gewonnen werden. Die Reaktionsfolge (*1*)–(*4*) demonstriert erstmalig, daß durch Übergangsmetalle aktivierte Diazene mit Alkinen unter Knüpfung von C—N- und C—C-Bindungen zu Heterocyclen umgesetzt werden können.



**Schutzgruppen für Peptidsynthesen** sollen säure- und basestabil sein, sich jedoch schonend und selektiv abspalten lassen. Diese Forderungen werden von der TCBOC-Gruppe erfüllt; die Abspaltung gelingt mit dem supernucleophilen Lithium-cobalt(I)-phthalocyanin ( $\text{Li}[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]$ ) oder mit Zink in Eisessig ( $\text{NH}_2$ —R = Aminosäure oder Peptidester).



F. Diederich und H. A. Staab

Angew. Chem. 90, **383** ...385 (1978)

Benzoide versus annulenoider Aromatizität:  
Synthese und Eigenschaften des Kekulens

R. Reimann und H. A. Staab

Angew. Chem. 90, **385** ...386 (1978)

Versuche zur Darstellung zwitterionischer  
Donor-Acceptor-Cyclophane: Die diastereomeren 12,15-Bis(dimethylamino)-[2]-  
(2,5)-*p*-benzochinono[2]paracyclophane

M. Serafin und R. Hoppe

Angew. Chem. 90, **387** (1978)

Koordinationszahl 5 und 6 bei  $\text{RbTaO}_3$ :  
 $\text{Rb}_4^2[\text{Ta}_4\text{O}_{12}]$

B. Ulrich und H. Kisch

Angew. Chem. 90, **388** (1978)

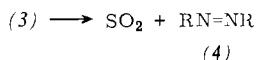
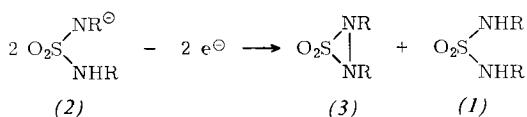
Synthese von 1,2-Diazepin-3-on-Derivaten  
durch Reaktion von Alkinen mit der an  
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  koordinierten  $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe

H. Eckert, M. Listl und I. Ugi

Angew. Chem. 90, **388** ...389 (1978)

Der 2,2,2-Trichlor-*tert*-butyloxycarbonyl-  
(TCBOC-)Rest, eine säure- und basestabile,  
schonend abspaltbare Schutzgruppe

**Azoalkane (4) durch anodische N—N-Verknüpfung** sind aus den Anionen (2) von *N,N'*-Dialkylsulfamiden (1) in protonischen Lösungsmitteln herstellbar. Die Ausbeuten sind gut. Auf die „chemische“ Oxidation mit Chlor oder Hypochlorit kann verzichtet werden.

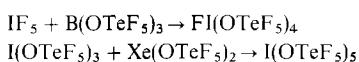


R. Bauer und H. Wendt

Angew. Chem. 90, 390 (1978)

Azoalkane durch anodische Oxidation der Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden

**Stärker elektronegativ als ein Fluoratom** sind offenbar die Gruppen  $—\text{OSeF}_5$  und  $—\text{OTeF}_5$ . Dies wurde aus Versuchen zur direkten Synthese von  $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$  sowie aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der gemischtsubstituierten Verbindungen  $\text{F}_x\text{I}(\text{OSeF}_5)_{5-x}$  und  $\text{F}_x\text{I}(\text{OTeF}_5)_{5-x}$  abgeleitet.

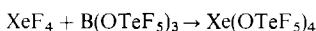


D. Lentz und K. Seppelt

Angew. Chem. 90, 390 ... 391 (1978)

Höchste Elektronegativitäten

**Die Chemie des vierwertigen Xenons** ist jetzt durch  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$  bereichert worden. Dem Syntheseversuch ging die Überlegung voraus, das Fluor in  $\text{XeF}_4$  durch die offenbar stärker elektronegative  $—\text{OTeF}_5$ -Gruppe zu ersetzen.

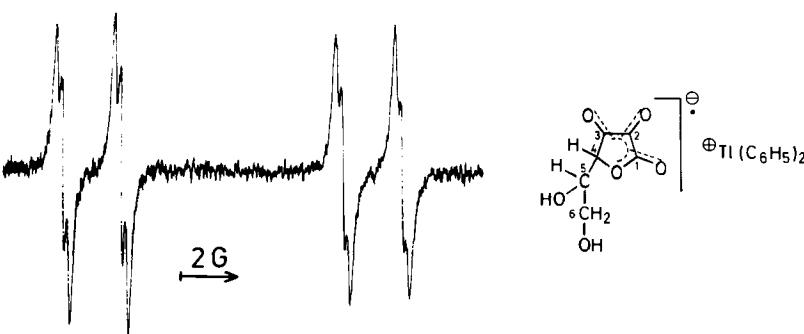


D. Lentz und K. Seppelt

Angew. Chem. 90, 391 ... 392 (1978)

Xenon-tetrakis(pentafluoroorthotellurat),  
 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$

**Die Oxidation von L(+) -Ascorbinsäure zum Radikal anion** wurde nun in Gegenwart von Diarylthalliumhydroxiden untersucht. Die komplexierten Radikal anionen sind sehr stabil; ihre Halbwertszeiten liegen in der Größenordnung von Tagen. Das ESR-Spektrum ermöglicht sogar die quantitative Bestimmung von L(+) -Ascorbinsäure.

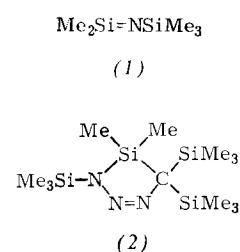


H. B. Stegmann, K. Scheffler und P. Schuler

Angew. Chem. 90, 392 ... 393 (1978)

Stabile L(+) -Ascorbinsäure-Radikal anionen

**Verbindungen mit Si=N-Doppelbindung** sind selten, sehr reaktiv und noch nicht isolierbar. Das Iminosilan (1) wurde durch Erwärmen einer (2)-haltigen Lösung auf Raumtemperatur erzeugt. (1) dimerisiert, wenn es nicht abgefangen wird.

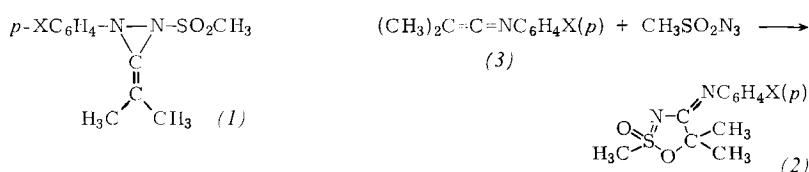


N. Wiberg und G. Preiner

Angew. Chem. 90, 393 ... 394 (1978)

Darstellung und einige Reaktionen von Dimethyl(trimethylsilylimino)silan,  
 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$

**Erst die Röntgen-Strukturanalyse brachte es an den Tag**, daß die Produkte der Reaktion von (3) mit  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  keine Diaziridin- (1), sondern Oxathiazol-Derivate (2) sind ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ).

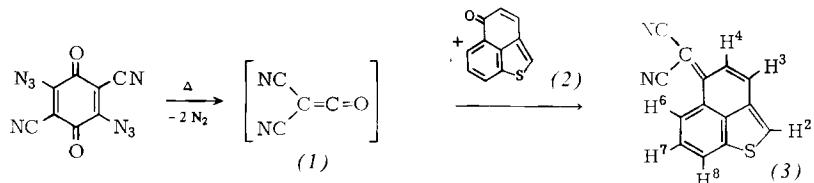


G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche

Angew. Chem. 90, 394 ... 395 (1978)

## Reaktion von Methansulfonylazid mit Keteniminien (Richtigstellung)

Die Erzeugung des hochreaktiven Dicyanoketens (1) ist erstaunlicherweise erst jetzt gelungen. Die Abspaltungreaktion mit polarisierbaren Ketonen wie (2) dient nicht nur zum Nachweis von (1), sondern eröffnet auch den Zugang zu den bisher unbekannten Thiapseudophenafulvenen (3).



R. Neidlein und E. Bernhard

Angew. Chem. 90, 395-396 (1978)

## Dicyanoketen

**Die Übertragung der natürlichen Enantiomeraselektivität auf synthetische Polymere** ist ein Problem von aktuellem Interesse. Jetzt wurde als „künstlicher Rezeptor“ ein polymeres Organosiloxan synthetisiert, das eine Aminosäure als chirales Zentrum enthält. Dieses Produkt ermöglicht u.a. die gaschromatographische Enantiomerenanalyse und bietet sich als Modell zur Untersuchung der biologischen Wirksamkeit enantiomerer Substrate an.

H. Frank, G. J. Nicholson und E. Bayer

Angew. Chem. 90, 396 ... 398 (1978)

## Chirale Polysiloxane zur Trennung von optischen Antipoden

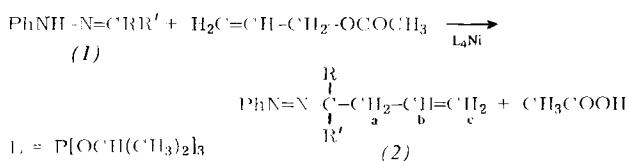
**Wie weitgehend die Ozonschicht der Atmosphäre durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FKW) abgebaut wird**, ist Gegenstand intensiver Untersuchungen und kontroverser Diskussionen. Jetzt wurde gefunden, daß an  $\text{SiO}_2$  adsorbierte FKW von UV-Licht und von Sonnenlicht in Bodennähe zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{HCl}$  „mineralisiert“ werden. Es läßt sich noch nicht abschätzen, ob dieser Effekt in der Troposphäre wesentlich zur Erhaltung der Ozonschicht beiträgt.

S. G  b, J. Schmitzer, H.-W. Thamm und  
F. Korte

Angew. Chem. 90, 398 ... 399 (1978)

## Mineralisierung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Sonnenlicht der Troposphäre

**Die Nickel(0)-katalysierte Umsetzung von Allylacetat mit Phenylhydrazenen (1)** führt in THF in brauchbaren Ausbeuten zu C-substituierten Produkten (2). Durch Variation der Liganden in L<sub>4</sub>Ni, des Lösungsmittels und/oder des Metalls ist u.a. *N*- statt *C*-Substitution zu erreichen.



U. Bersellini, G. P. Chiusoli und G. Salerno

Angew. Chem. 90 399 (1978)

## Katalytische Allylierung von Phenylhydrazen

Neue Geräte und Chemikalien A-99

A-99

Rundschau 400

Bezugsquellen B-35

B-35

### Neue Bücher 400

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

## Konkordanz (April-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den April-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)
233 W. D. Lehmann und H.-R. Schulten	221	291 G. Boche und K. Buckl	284
250 R. B. Somoano	238	292 I.-P. Lorenz	285
258 W. G. Klemperer	246	293 F. Vögtle und E. Hammerschmidt	268
271 P. Laszlo	254	294 E. Röttinger und H. Vahrenkamp	273
283 H.-J. Gais und T. Lied	267	295 D. Sellmann und W. Weiss	269
285 M. T. Reetz und F. Eibach	278	296 D. Seebach und T. Hassel	274
286 R. Kniep und M. Steffen	272	297 H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter	271
286 A. Müller, W.-O. Nolte und B. Krebs	279	305 J. Gosselck und I. Stahl	274
287 B. Buß, D. Altena, R. Mews und O. Glemser	280	305 H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich und U. Schubert	275
288 H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato und Y. Nagai	279	306 G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger und P. von R. Schleyer	276
289 Y. Mazur und Z. Cohen	281	307 H. Schumann und J. Müller	276
290 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	282	308 H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth	286
290 G. Boche und F. Heidenhain	283		

# 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. Weisermel

### Redaktion:

H. Grünewald, 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 Zeitungsvertrieb 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