

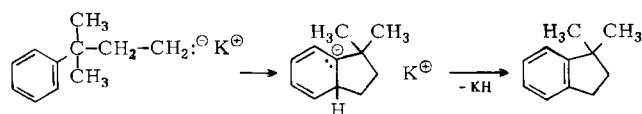
ANGEWANDTE CHEMIE

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.



E. Grovenstein, Jr.

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

Gerüstumlagerungen von Organoalkalimetall-Verbindungen

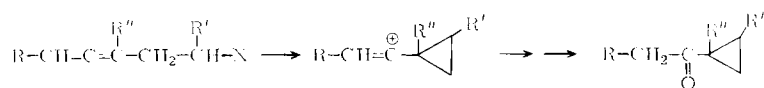
Die Immunüberwachung virusinfizierter und maligner Zellen gehört zu den Aufgaben der Histokompatibilitätsantigene. Diese membrangebundenen Glykoproteine bewirken u. a. auch die Abstoßung von transplantiertem fremdem Gewebe. Die Forschung zielt auf die Auslotung ihres Therapiepotentials.

R. Henning

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

Histokompatibilitätsantigene der Maus

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.



M. Hanack

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

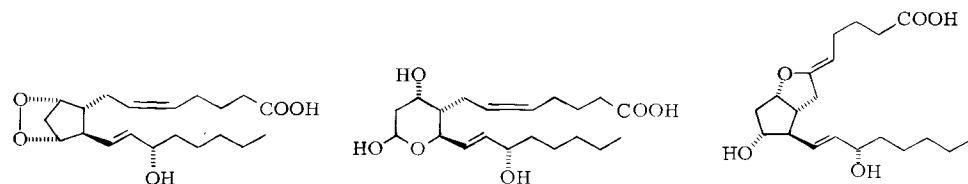
Mechanistische und präparative Aspekte der Chemie der Vinylkationen

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.

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

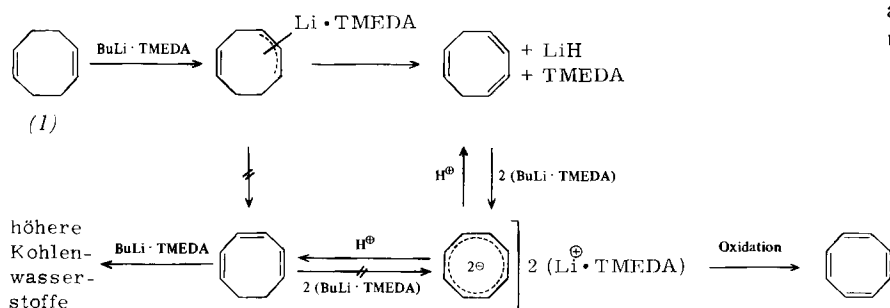
Vorsicht beim Umgang mit Aminen ist dringend geboten! Handelsübliche sekundäre und tertiäre Alkylamine sind mit den extrem carcinogenen *N*-Nitrosaminen verunreinigt. Gefunden wurden 0.03 bis 53.0 mg/kg.

B. Spiegelhalter, G. Eisenbrand und R. Preußmann

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

Verunreinigung von Aminen mit *N*-Nitrosaminen

Cyclooctatetraen ist aus (1) durch Metallierung mit Phenylsodium in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (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 ermöglichten die Aufklärung des Reaktionsverlaufs.

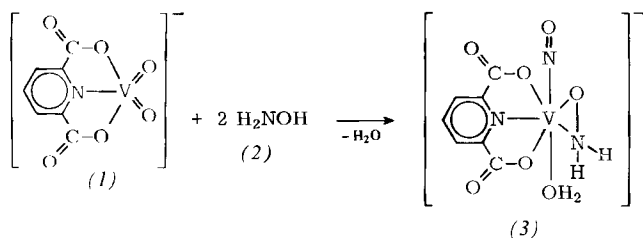


W. Gausing und G. Wilke

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

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

Ein **zweizähniger 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^V (es entstehen formal V^{III} und NO⁺).

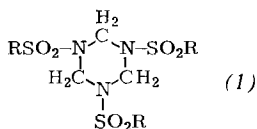


K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber und J. Weiss

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

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

CH₂Cl₂ ist nicht immer inertes Lösungsmittel: In Gegenwart von SO₃, das als HCl-Fänger fungiert, setzt es sich mit Sulfonamiden bei Raumtemperatur zum 1,3,5-Triazin-Derivat (1) um.

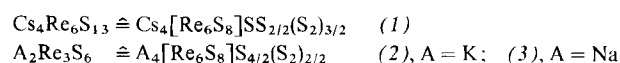


H. W. Roesky, M. Aramaki und L. Schönfelder

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

Methylenchlorid als Reagens für Cyclisierungen mit SO₃ als HCl-Fänger

Die ersten Cluster mit Re₆-Einheiten liegen in den Verbindungen (1) bis (3) vor. In ihnen bilden die sechs Re-Atome ein Oktaeder, das über den Flächen acht S-Atome trägt. Andere ternäre Sulfide vom Typ A_xM_yS_z haben Ketten- oder Schichtstrukturen.

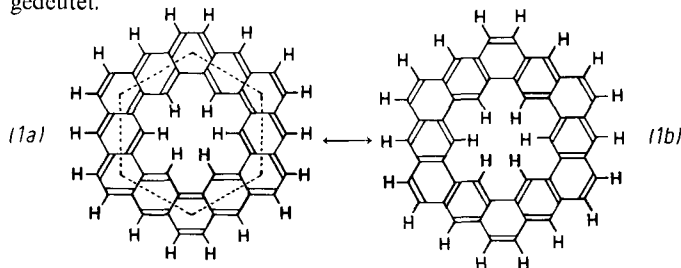


M. Spangenberg und W. Bronger

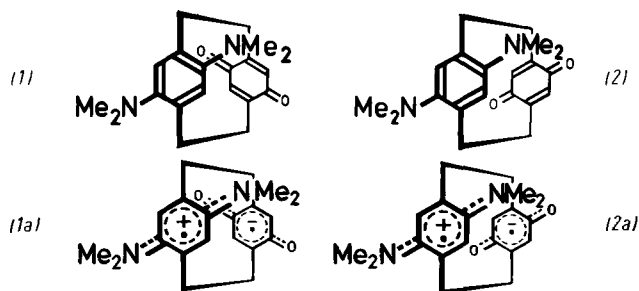
Angew. Chem. 90, **382** ... 383 (1978)

Ternäre Rheniumsulfide mit [Re₆S₈]-Clustern

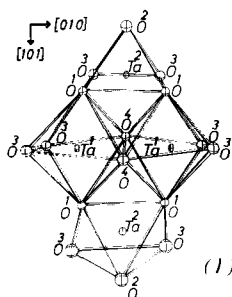
Kekulens, eine Art „Super-Benzol“, eignet sich zur Abgrenzung von annulenoide (1a) und benzoider Aromatizität (1b). Jetzt gelang die Synthese des Kekulens und die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dieser außerordentlich schwerlöslichen Verbindung. Das Spektrum wird im Sinne der benzoiden Form (1b) gedeutet.



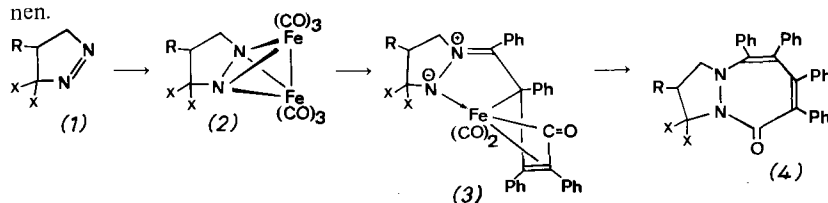
Um die Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen zu studieren, wurden die Donor-Acceptor-Cyclophane (1)/(1a) und (2)/(2a) synthetisiert. Die Absorptionsspektren ermöglichen keine Entscheidung zwischen den Strukturen (1) oder (1a) und (2) oder (2a); ESR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren schließen jedenfalls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



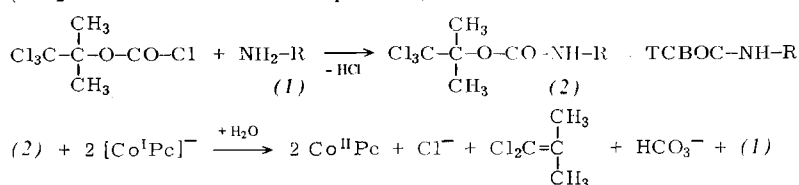
Die komplizierte Schichtstruktur von RbTaO_3 zeichnet sich u.a. durch die Koordinationszahlen 5 und 6 für Tantal sowie 4 und 8 für Rubidium aus. (1) ist die konstituierende Baugruppe $[\text{Ta}_4\text{O}_{8,1}\text{O}_{8,2}]$.



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(II)-phthalocyanin ($\text{Li}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}]$) oder mit Zink in Eisessig ($\text{NH}_2\text{—R} = \text{Aminosäure oder Peptidester}$).



F. Diederich und H. A. Staab

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

Benzoides versus annulenoide 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 RbTaO_3 : $\text{Rb}_4 \frac{2}{3} [\text{Ta}_4\text{O}_{12}]$

B. Ulbrich 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 N=N-Gruppe

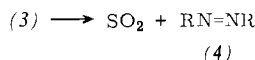
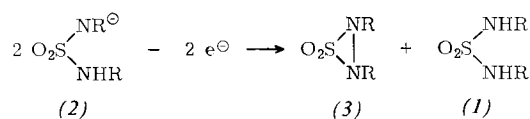
H. Eckert, M. Listl und I. Ugi

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

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

R. Bauer und H. Wendt

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

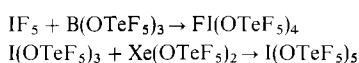
Azoalkane durch anodische Oxidation der Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden

Stärker elektronegativer 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}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)

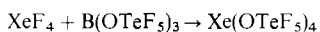
Höchste Elektronegativitäten



Die Chemie des vierwertigen Xenons ist jetzt durch $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ bereichert worden. Dem Synthesversuch ging die Überlegung voraus, das Fluor in XeF_4 durch die offenbar stärker elektronegative $-\text{OTeF}_5$ -Gruppe zu ersetzen.

D. Lentz und K. Seppelt

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



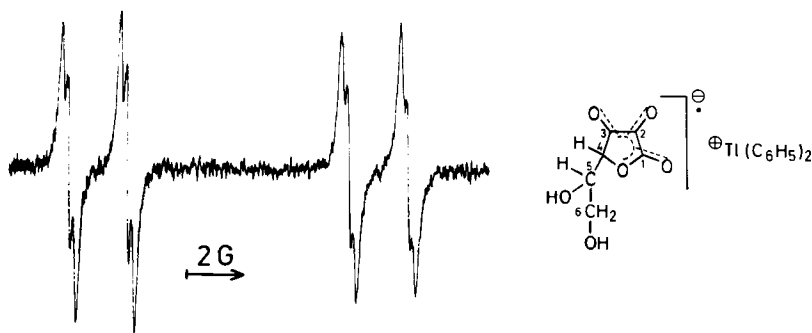
Xenon-tetrakis(pentafluororthotellurat),
 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$

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

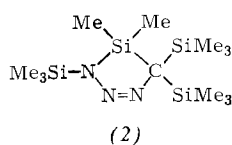
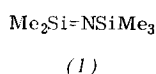
H. B. Stegmann, K. Scheffler und P. Schuler

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

Stabile L(+)-Ascorbinsäure-Radikalanionen



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.

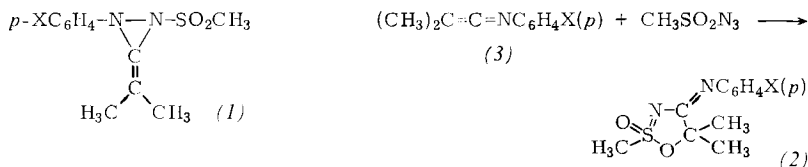


N. Wiberg und G. Preiner

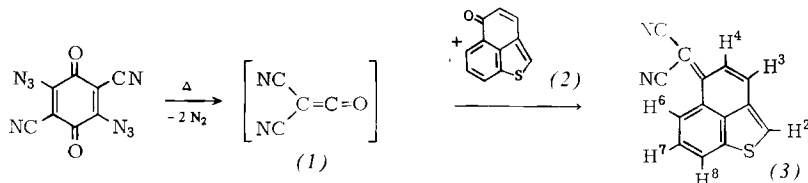
Angew. Chem. 90, **393** ...394 (1978)

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 ($\text{X}=\text{CH}_3$).



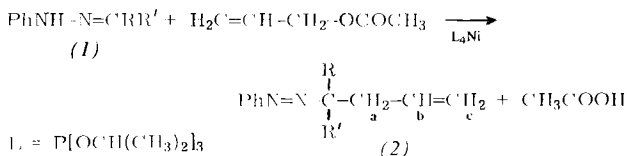
Die Erzeugung des hochreaktiven Dicyanoketens (1) ist erstaunlicherweise erst jetzt gelungen. Die Abfangreaktion mit polarisierbaren Ketonen wie (2) dient nicht nur zum Nachweis von (1), sondern eröffnet auch den Zugang zu den bisher unbekannten Thiapseudophenylulven (3).



Die Übertragung der natürlichen Enantiomerselektivität 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.

Wie weitgehend die Ozonschicht der Atmosphäre durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FKW) abgebaut wird, ist Gegenstand intensiver Untersuchungen und kontroverser Diskussionen. Jetzt wurde gefunden, daß an SiO_2 adsorbierte FKW von UV-Licht und von Sonnenlicht in Bodennähe zu CO_2 , CO und HCl „mineralisiert“ werden. Es läßt sich noch nicht abschätzen, ob dieser Effekt in der Troposphäre wesentlich zur Erhaltung der Ozonschicht beiträgt.

Die Nickel(0)-katalysierte Umsetzung von Allylacetat mit Phenylhydrazonen (1) führt in THF in brauchbaren Ausbeuten zu C-substituierten Produkten (2). Durch Variation der Liganden in L_4Ni , des Lösungsmittels und/oder des Metalls ist u.a. N- statt C-Substitution zu erreichen.



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 Ketimininen (Richtigstellung)

R. Neidlein und E. Bernhard

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

Dicyanoketen

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

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

Chirale Polysiloxane zur Trennung von optischen Antipoden

S. Gäb, J. Schmitzer, H.-W. Thamm und F. Korte

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

Mineralisierung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Sonnenlicht der Troposphäre

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

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

Katalytische Allylierung von Phenylhydrazonen

Neue Geräte und Chemikalien A-99

Rundschau 400

Bezugsquellen 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. Int. Ed. Engl.
90(1978)		17(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			
287 B. Buß, D. Altena, R. Mews und O. Glemser	280	305 J. Gosselck und I. Stahl	274	
288 H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato und Y. Nagai	279	305 H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich und U. Schubert	275	
289 Y. Mazur und Z. Cohen	281	306 G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger und P. von R. Schleyer	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	307 H. Schumann und J. Müller	276	
290 G. Boche und F. Heidenhain	283	308 H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth	286	

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. Rickert, H. Schmidbaur, J. Thesing,
E. Vogel, K. Weissmarmel

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 Streuverand. – 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 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