

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/12
1978

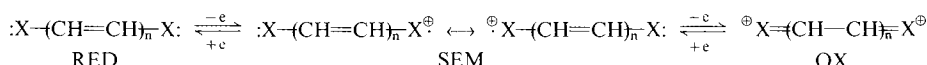
Inhalt - Aufsätze

Zur reversiblen zweistufigen Elektronenübertragung sind organische Verbindungen vom Typ $:X-(CH=CH)_nX:$ befähigt; dabei können eine oder beide Endgruppen X durch Y^\ominus ersetzt sein. Durch dieses allgemeine Strukturprinzip lassen sich zahlreiche bekannte Verbindungen zusammenfassen und zugleich neue Redoxsysteme entwerfen.

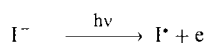
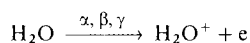
K. Deichert und S. Hünig

Angew. Chem. 90, **927** ...938 (1978)

Mehrstufige organische Redoxsysteme – ein allgemeines Strukturprinzip



Eminente Bedeutung bei allen strahlen- und photochemischen Prozessen kommt den „gelösten Elektronen“ zu, die durch Ionisation in einem gasförmigen, flüssigen oder festen Lösungsmittel erzeugt werden.



U. Schindewolf

Angew. Chem. 90, **939** ...954 (1978)

Physikalische und chemische Eigenschaften gelöster Elektronen (Überschußelektronen)

Durch Ausschlusschromatographie (AC) an Festkörpern lassen sich Polymere nach ihrem Molekulargewicht trennen. Umgekehrt kann die Porenbeschaffenheit (Porenvolumen, spezifische Oberfläche, Volumen der geschlossenen Poren, Porendurchmesser-Verteilung) von Festkörpern wie Silicagel bestimmt werden, wenn ein Satz Polymere mit bekanntem Molekulargewicht zur Verfügung steht.

I. Halász und K. Martin

Angew. Chem. 90, **954** ...961 (1978)

Porengrößen von Festkörpern

Die „Paraffine“ lassen sich oxyfunktionalisieren, wenn man sie mit Ozon oder Wasserstoffperoxid in hochaciden, schwach nucleophilen Lösungsmittelsystemen umsetzt, z. B. in $FSO_3H-SbF_5-SO_2$. Die Reaktionen verlaufen über pentakoordinierte Carboniumionen.



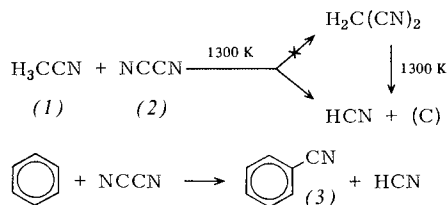
G. A. Olah, D. G. Parker und N. Yoneda

Angew. Chem. 90, **962** ...984 (1978)

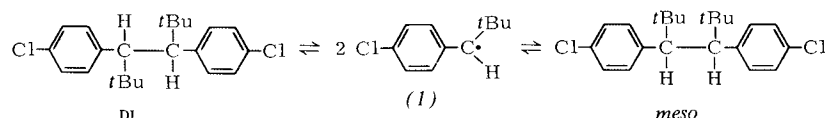
Supersäurekatalysierte Oxygenierung von Alkanen [Neue synthetische Methoden (26)]

Inhalt - Zuschriften

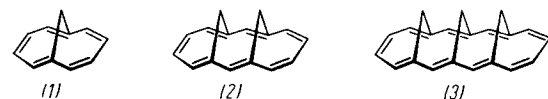
Neue Anwendungsmöglichkeiten der Photoelektronen-Spektroskopie sind die Aufklärung des Verlaufs von Gasphasenreaktionen und die Optimierung solcher Reaktionen. Beispielsweise wurde eine PES-Analytik für Acetonitril (1), Dicyan (2), Malonodinitril und Blausäure ausgearbeitet; anschließend wurde die Reaktion von (1) mit (2) PE-spektroskopisch verfolgt. Die kupfer-katalysierte Bildung von Benzonitril (3) in der Gasphase konnte optimiert werden: Mit Cu/Al₂O₃ entstanden bei 850 K/10 Torr in einem Durchgang ca. 40 Gew.-% (3).



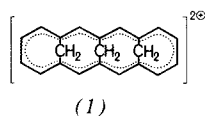
Eine Aktivierungsbarriere bei der Dimerisierung von Radikalen wurde erstmals durch Beobachtung der Diastereoselektivität nachgewiesen. Das Radikal (1) bildet DL- und meso-Dimer im Verhältnis 1.66:1. Daraus ergibt sich für $\Delta\Delta G^\ddagger$ (135.2°C) 0.4 kcal/mol.



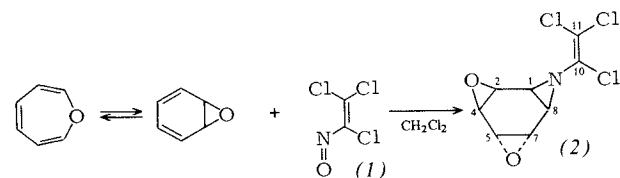
Die Serie der syn-Methano-überbrückten [4n+2]Annulene ist um die Titelverbindung (3) verlängert worden. (3) hat wie (1) und (2) aromatischen Charakter, ist jedoch luftempfindlich. – Die überaus ähnlichen Elektronenspektren der drei Homologen schmücken die 1. Umschlagseite dieses Heftes.



syn, syn-Trismethano[18]annulen ergibt in supersaurer Lösung das 4nπ-Dikation (1), das sich durch seine Spektren nachweisen und mit Methanol abfangen läßt. An den vier Perimeter-Atomen der mittleren Ringe tritt Ladungshäufung auf.



Einen einfachen Zugang zu Oxa-aza-homobenzolderivaten wie (2) eröffnet die Reaktion von (1) mit 1,3-Dienen. Der stereospezifischen Addition schließt sich eine Umlagerung des Primäraddukts an.



H. Bock, B. Solouki und J. Wittmann

Angew. Chem. 90, **985** ...986 (1978)

Gasphasen-Analytik mit dem Photoelektronen-Spektrometer: Dicyan und Blausäure

H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann und H.-J. Arpe

Angew. Chem. 90, **986** ...987 (1978)

Kupfer-katalysierte Cyanierung von Benzol in der Gasphase

K.-H. Eichin, K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus und Ch. Rüchardt

Angew. Chem. 90, **987** ...988 (1978)

Diastereoselektive Radikalrekombination und unterschiedliche thermische Stabilität diastereomerer Kohlenwasserstoffe

W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek und E. Vogel

Angew. Chem. 90, **988** ...990 (1978)

syn, syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]-annulen

H. M. Deger, K. Müllen und E. Vogel

Angew. Chem. 90, **990** ...991 (1978)

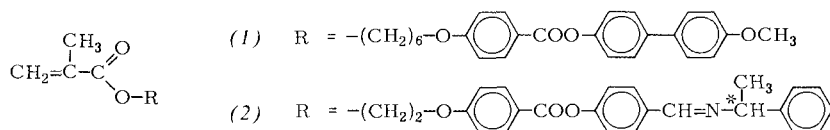
syn, syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]-annulen-Dikation – Dikation eines [4n+2]Annulens

E. Francotte, R. Merényi und H. G. Viehe

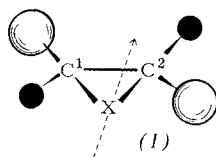
Angew. Chem. 90, **991** ...992 (1978)

trans-3,6-Dioxa-9-aza-tris-σ-homobenzol und cis-Epoxyepimino-1,3-cyclohexadien

Die erste Serie polymerer Flüssigkristalle mit cholesterischer Phase ist durch Copolymerisation der Methacrylsäureester (1) und (2) erhalten worden. Reines Poly-(1) bildet eine nematische Phase; ihr wird durch das chirale (2) die cholesterische Struktur aufgeprägt. – Reines Poly-(2) ist nicht flüssig-kristallin.



Chiroptische Eigenschaften chiraler Substrate können durch Komplexierungschromatographie bestimmt werden. 10^{-9} g ungereinigte, nicht derivatisierte Substanz genügen zur Feststellung der Enantiomerenreinheit; der Drehwert des reinen Enantiomers braucht nicht bekannt zu sein. Außerdem ist die absolute Konfiguration von Dreiring-Heterocyclen aus deren Retentionsverhalten an einem speziellen Nickelkomplex anhand einer Quadrantenregel für (1), $\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{S}$, abzuleiten.

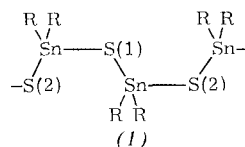


V. Schurig, B. Koppenhöfer und W. Bürkle

Angew. Chem. 90, **992** ...993 (1978)

Herstellung und Charakterisierung flüssig-kristalliner Polymere mit cholesterischer Phase

Polymeres Diisopropylzinn-sulfid (1), eine neue stabile Modifikation derartiger Verbindungen, die sich aus langen, ebenen Ketten aufbaut (Röntgen-Strukturanalyse), entsteht aus $i\text{Pr}_2\text{SnCl}_2$ und Na_2S in DMF. Bisher waren bei dieser Verbindungsklasse nur gewellte Sechs- und ebene Vierringe bekannt.

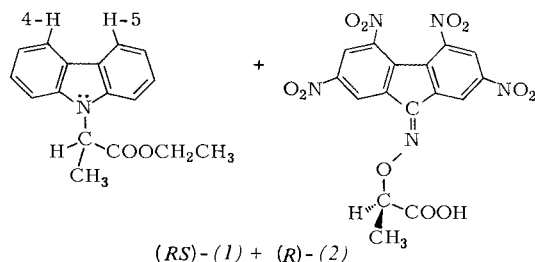


H. Puff, A. Bongartz, R. Sievers und R. Zimmer

Angew. Chem. 90, **995** (1978)

Struktur des ersten offenkettigen Diorganozinn-chalkogenids

Intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung wie die Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen lassen sich im Falle chiraler Komponenten durch einen Kunstgriff $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gut untersuchen. Setzt man den Donor, z. B. (RS)-(1), mit einem optisch aktiven Acceptor um, z. B. (R)-(2), so entstehen nebeneinander die diastereomeren Komplexe [(R)-(1) + (R)-(2)] und [(S)-(1) + (R)-(2)], deren NMR-Spektren sich etwas unterscheiden: Man beobachtet eine Signalaufspaltung.

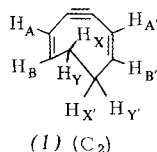


A. Mannschreck, P. Roza, H. Brockmann jr. und T. Kemmer

Angew. Chem. 90, **995** ...997 (1978)

Nachweis diastereomerer Elektronen-Donor-Acceptor-Assoziat durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Das neue, extrem gespannte C_8H_8 -Isomer (1) gehört zu den relativ seltenen chiralen Kohlenwasserstoffen ohne asymmetrisches C-Atom und ist außergewöhnlich reaktiv. Die intramolekulare Umwandlung in Cyclooctatetraen kann mit zwei thermisch erlaubten, suprafacialen 1,5-H-Verschiebungen erklärt werden.

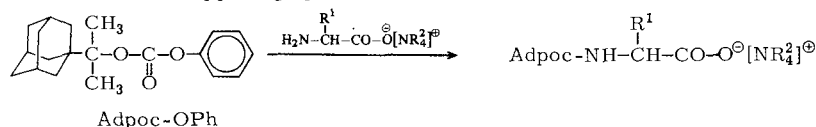


H. Meier, T. Echter und H. Petersen

Angew. Chem. 90, **997** ...998 (1978)

1,5-Cyclooctadien-3-in – ein neuer, hochreaktiver C_8H_8 -Kohlenwasserstoff

Obwohl es schon sehr viele Amino-Schutzgruppen gibt, bleiben noch Wünsche offen. Die neue Adpoc-Gruppe hat u. a. den Vorteil, daß sie Hydrogenolyse und Alkalibehandlung übersteht, mit CF_3COOH in CH_2Cl_2 aber 1000mal schneller als die Boc-Gruppe abgespalten wird.

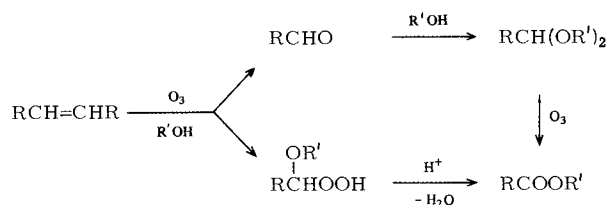


H. Kalbacher und W. Voelter

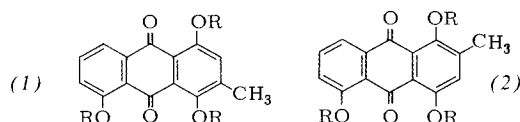
Angew. Chem. 90, **998** ...999 (1978)

1-(1-Adamantyl)-1-methylethoxycarbonyl: Eine neue Schutzgruppe für Peptidsynthesen

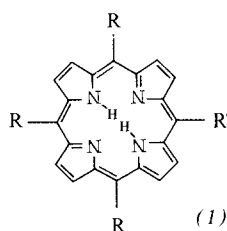
In hohen Ausbeuten sind Ester, auch Dicarbonsäureester, nun erstmals direkt durch Ozonolyse von Olefinen bzw. cyclischen Olefinen in der wasserfreien, HCl-haltigen Lösung eines Alkohols herstellbar.



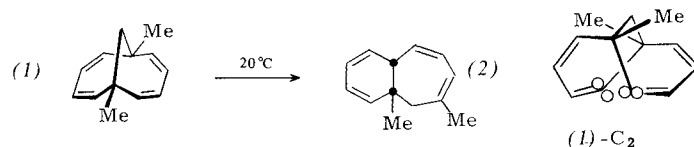
Die Synthese von Anthrachinon-Derivaten ist angesichts der cytostatischen Wirksamkeit von Daunomycin und Adriamycin von aktuellem Interesse. Jetzt gelang die regioselektive Synthese der Anthrachinone (1), R=H, und (2), R=H, in 51 bzw. 29% Gesamtausbeute.



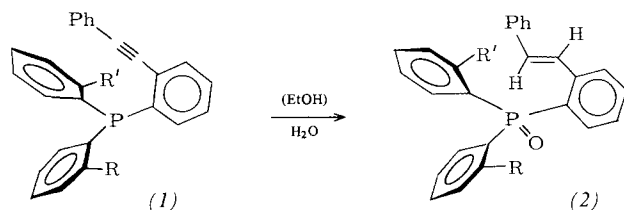
Die konventionellen Synthesen von unsymmetrischen Tetraarylporphyrinen führen zwar in geringen Ausbeuten zum Ziel, erfordern jedoch sehr aufwendige Reinigungsoperationen. Bei der Festphasensynthese von (1), R=p-Tolyl, R'=p- oder m-Hydroxyphenyl, genügt eine einfache Extraktion.



Das dimethylierte „Dihydromethano[10]annulen“, die Titelverbindung (1), wurde in mehreren Stufen synthetisiert. (1) wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in (2) um. Diese Umlagerung könnte von einer Twistkonformation mit C₂-Symmetrie ausgehen.



Die stereospezifische Hydrierung einer C≡C-Bindung und die Anlagerung von Sauerstoff an Phosphor werden durch einfaches Umkristallisieren von (1), R, R'=H und/oder C≡CPh, aus handelsüblichem Ethanol bewirkt. Ein Nebenprodukt mit ungewöhnlicher Struktur gibt zusätzliche Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.



Das Redoxpotential von Porphyrinen konnte bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und zusätzlicher axialer Liganden verändert werden. Es läßt sich aber auch durch Erweiterung des π-Elektronensystems der Porphyrine beträchtlich senken: In Zink-tetrabenzporphyrin (mit redox-inertem Metall) beträgt die Potentialdifferenz zwischen erster Ringoxidation und -reduktion nur 1.84 V, in anderen Porphyrinen ca. 2.25 V.

J. Neumeister, H. Keul, M. P. Saxena und K. Griesbaum

Angew. Chem. 90, **999** (1978)

Ozonspaltung von Olefinen unter Bildung von Ester-Fragmenten

M. Braun

Angew. Chem. 90, **1000**...1001 (1978)

Regioselektive Synthese der Anthrachinone Digitopurpon und Islandicin

C. C. Leznoff und P. I. Svirskaya

Angew. Chem. 90, **1001**...1002 (1978)

Festphasensynthese unsymmetrischer Tetraarylporphyrine

J. Frank, W. Grimme und J. Lex

Angew. Chem. 90, **1002**...1003 (1978)

1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen, ein höheres Vinyloges des Norbornadiens

W. Winter

Angew. Chem. 90, **1003**...1004 (1978)

Addition von Wasser an o-Phenylethynyl-substituierte Triphenylphosphate

A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, J. Hüttermann und J. O. Besenhard

Angew. Chem. 90, **1004**...1011 (1978)

Redox Eigenschaften von Zink-tetrabenzporphyrin

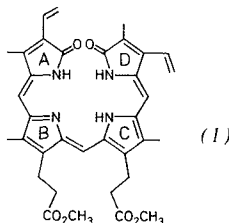
„Oxidationsstufenisomerie“ besteht zwischen Porphyrinen, die sich nur in der Lokalisierung der Elektronen unterscheiden. Ein Beispiel ist das Paar aus der Titelverbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TBP}^+)(\text{CO})(\text{py})]^\oplus$, bei der ein Elektron aus dem Porphyrinring entfernt wurde, und dem entsprechenden (nicht bekannten) Fe^{III} -Porphyrin.

A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely und J. Hüttermann

Angew. Chem. 90, **1011** ...1012 (1978)

Carbonyl(pyridin)eisen(II)-tetrabenzporphyrin- π -Radikalkation

Die Bildung stereoisomerer Bishelices im Kristallgitter unsymmetrisch substituierter Verbindungen wie (1) ist die Ursache für das röntgenographische Fehlorderungsverhalten der betroffenen Substituenten. Früher konnte dieser Effekt nicht erklärt werden.

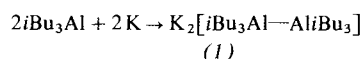


H. Lehner, S. E. Braslavsky und K. Schaffner

Angew. Chem. 90, **1012** ...1013 (1978)

Enantiomerie und Diastereoisomerie bei bishelicalen Bilatrien-Dimeren im Kristallgitter

Der neue Dialuminiumkomplex (1) entsteht auf dem unten skizzierten Weg (Hexan, 20°C, 63 % Ausbeute, braune Kristalle). Aus den Spektren und dem Verhalten von (1) wird auf eine σ -Wechselbeziehung der Al-Atome geschlossen.

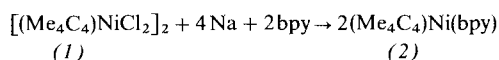


H. Hoberg und S. Krause

Angew. Chem. 90, **1013** (1978)

Dikaliumhexaisobutyldialuminat, ein Komplex mit Al—Al-Bindung

Der erste Monocyclobutadien-Nickel(0)-Komplex, das bipyridin-stabilisierte Tetramethylderivat (2), wurde aus dem Nickel(II)-Komplex (1) dargestellt. (2) ist diamagnetisch, thermisch erstaunlich beständig, im Vakuum sublimierbar und nur schwer zu hydrieren.

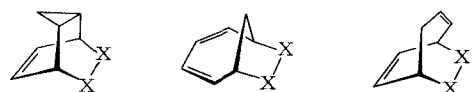


U. Griebisch und H. Hoberg

Angew. Chem. 90, **1014** (1978)

2,2'-Bipyridin(tetramethylcyclobutadien)-nickel(0)

Drei Typen von Diels-Alder-Addukten können formal im Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien-System entstehen. Alle drei erwarteten Produkte ließen sich jetzt erstmals bei der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff isolieren.

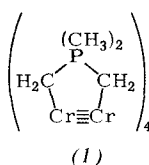


W. Adam und M. Balci

Angew. Chem. 90, **1014** ...1015 (1978)

Norcaradien- und Cycloheptatrien-endo-peroxide

Der Einfluß der Liganden auf die Länge der CrCr-Vierfachbindung ist nicht so gut bekannt, wie man dies glaubte. So enthält Verbindung (1) eine „superkurze“ CrCr-Bindung, aber keinen Benzolring – diese Strukturmerkmale sind also nicht gekoppelt.

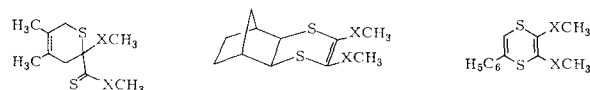


F. A. Cotton, B. E. Hanson und G. W. Rice

Angew. Chem. 90, **1015** ...1016 (1978)

Neuartiges Beispiel einer Dichromverbindung mit superkurzer CrCr-Vierfachbindung

1,2-Dithiocarbonylverbindungen sind Heterodiene – genauer 1,4-Dithiabutadiene – und sollten als solche Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Jetzt wurde gefunden, daß die stabilen Di- und Tetrathiooxalsäureester $\text{MeX}-\text{CS}-\text{CS}-\text{XMe}$ ($\text{X}=\text{O}$ oder S) tatsächlich Cycloaddukte bilden und dabei als 2π - oder 4π -Komponente fungieren.



K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und G. Henssen

Angew. Chem. 90, **1016** ...1017 (1978)

Thiooxalsäureester als Dithiabutadiene