

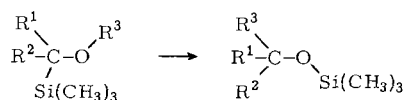
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 3
1979

Inhalt - Aufsätze

Reaktionen des Typs $R^1-a-b-R^2 \rightarrow \cdot a-b-R^1 + \cdot R^2$ sind möglich, wenn die neue Bindung zwischen b und R^1 erheblich stärker ist als die alte Bindung zwischen a und R^1 und die radikalischen Fragmente resonanzstabilisiert sind.

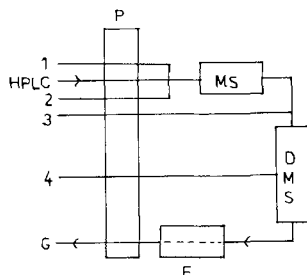


M. T. Reetz

Angew. Chem. 91, **185** ...192 (1979)

Anchimer beschleunigte Homolysen

Die Detektion bei der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) kann durch chemische Umsetzung der getrennten Stoffe wesentlich verbessert werden, besonders, wenn die Derivate sich fluorimetrisch nachweisen lassen.

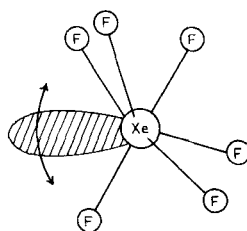


G. Schwedt

Angew. Chem. 91, **192** ...198 (1979)

Flüssigkeits-Chromatographie in Säulen mit chemischen Umsetzungen nach der Trennung [Neue analytische Methoden (15)]

Dieser systematische Überblick über ein faszinierendes Teilgebiet der Hauptgruppenelement-Chemie verdeutlicht Zusammenhänge und zeigt Möglichkeiten für die Vorhersage von Strukturen (und damit auch der Reaktivität) bisher unbekannter Mitglieder der beiden Verbindungsklassen. Von großer Bedeutung für die Strukturen ist das freie Elektronenpaar am Zentralatom.

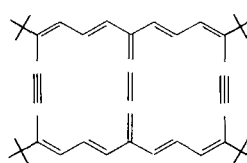


K. Seppelt

Angew. Chem. 91, **199** ...214 (1979)

Strukturchemie von Fluoriden und Oxidfluoriden der Nichtmetalle

Neuartige bicyclische Kohlenwasserstoffe entstehen formal durch Anellierung zweier Annuleringe. Die meisten der bisher bekannten, partiell dehydrierten Annulenoannulene sind stabil und eignen sich hervorragend für Untersuchungen über die Aromatizität.

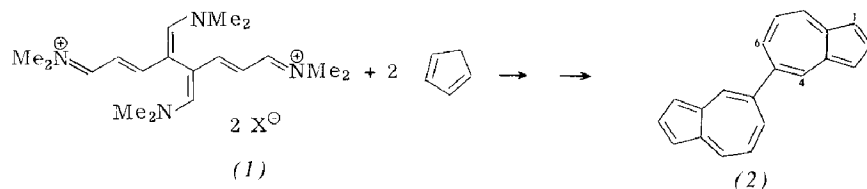


M. Nakagawa

Angew. Chem. 91, **215** ...226 (1979)

Annulenoannulene

Der gezielte Aufbau von 5,5'-Biazulenyl (2) (blauschwarze Kristalle) gelang erstmals durch Ziegler-Hafner-Synthese aus dem Pentamethiniumsalz (1), $X = ClO_4^-$, und Cyclopentadien. Als Zwischenprodukt entsteht ein tiefrotes Bisfulven.

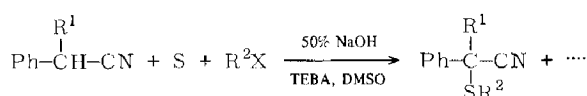


M. Hanke und Ch. Jutz

Angew. Chem. 91, **227** (1979)

Synthese des 5,5'-Biazulenyls

Die Einführung der Alkylthiogruppe in organische Verbindungen erforderte bisher mehrstufige Verfahren oder Reagentien mit RS-Gruppen. Die unten skizzierte Umsetzung führt in einem Schritt zum Ziel, und als „Reagens“ genügt S/NaOH (oder KOH)/DMSO/RX.

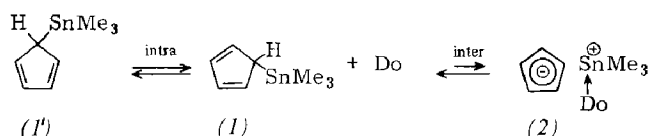


A. Jończyk

Angew. Chem. 91, **228** (1979)

Schwefel/Alkalimetallhydroxid/Dimethylsulfoxid – ein neues „Reagens“ zur Synthese organischer Schwefelverbindungen

Mit der Bildung von Ionenpaaren durch Solvation werden die 1H -NMR-spektroskopischen Befunde an (1) und am analogen Cyclononatetraen-Derivat erklärt. (1) ist also nicht nur zu intramolekularem $[(1') \rightleftharpoons (1)]$, sondern auch zu intermolekularem Substituentenaustausch fähig (z. B. in HMPT als Donorsolvans = Do).

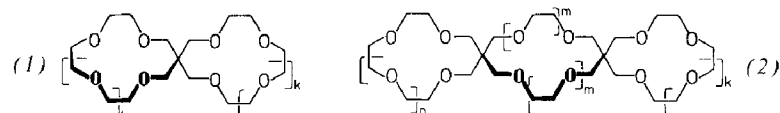


G. Boche, F. Heidenhain und B. Staudigl

Angew. Chem. 91, **228** ... 229 (1979)

Intermolekularer Substituentenaustausch über Ionen(paa)re bei Cyclopentadienyl- und Cyclononatetraenyltrimethylstannan

In Kronenether-Kombinationen vom Typ (1) und (2) sind mehrere Ringe mit variabler Hohlraumgröße (und Donorausstattung) spiro-C-verknüpft. Diese neuartigen Komplexbildner sollten nicht nur zur Analyse von Salzgemischen nützlich sein, sondern auch zur enzymanalogen Fixierung polyfunktioneller organischer Verbindungen. Möglicherweise könnte man sie sogar zur gleichzeitigen (und damit rentablen) Gewinnung mehrerer wertvoller Metalle aus Meerwasser nutzen.

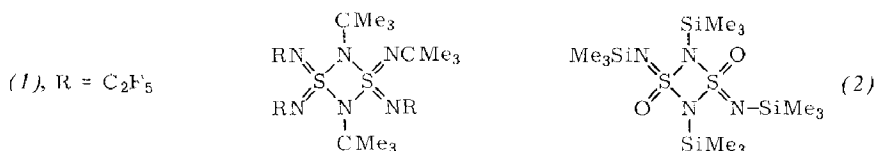


E. Weber

Angew. Chem. 91, **230** ... 231 (1979)

„Mehrfach-Kronenether“ mit multipler Selektivität

Die Gestalt des (S—N)₂-Ringes hängt stark von den Liganden ab: In (1) ist der Ring gewellt, in (2) planar. (1) wurde aus $(Me_3CN=)_3S$ und C_2F_5-NCO erhalten, (2) aus $(Me_3SiN=)_3S$ und $i-C_3F_7-NSO$.

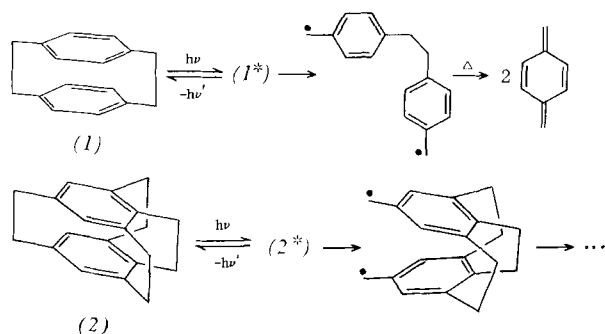


F.-M. Tesky, R. Mews und B. Krebs

Angew. Chem. 91, **231** ... 232 (1979)

Cyclodiazas- λ^6 -thiane, Synthesen und Strukturen

Kurzlebige Photozwischenprodukte bei Cycloreversionen wurden jetzt erstmals direkt spektroskopisch als Diradikale identifiziert. Beispiele sind die [6+6]-Photocycloreversionen der Paracyclophane (1) und (2).

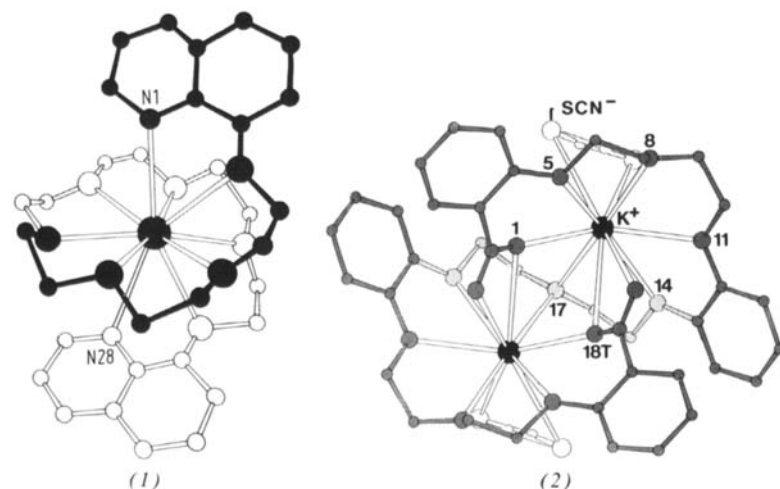


G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf

Angew. Chem. 91, **232** ...234 (1979)

Erster spektroskopischer Diradikalnachweis bei Photocycloreversionen

Für Komplexe aus sehr langkettigen Polyethern und Alkalimetallsalzen lassen sich zwei Strukturtypen voraussehen: 1. Der Polyether könnte sich kugelförmig um das Kation winden und es so vom Anion abschirmen, 2. der Polyether könnte sich S-förmig anordnen und in jeder Schleife ein Kation koordinieren, das aus geometrischen Gründen noch mit einem Anion verbunden ist. In (1) (Kation: Rb^+) und (2) (Salz: 2 KSCN) sind diese beiden Typen realisiert.



G. Weber, W. Saenger, F. Vögtle und H. Sieger

Angew. Chem. 91, **234** ...237 (1979)

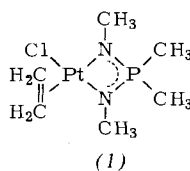
Kugelförmige Umwicklung eines Kations durch einen linearen Polyether: 1,20-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan $\cdot \text{RbI}$

G. Weber und W. Saenger

Angew. Chem. 91, **237** ...238 (1979)

Ein S-förmiger, zweikerniger Kation-Komplex eines linearen Polyethers: 1,5-Bis[2-[5-(2-nitrophenoxy)-3-oxapentyloxy]phenoxy]-3-oxapentan $\cdot 2 \text{KSCN}$

Ein neuer Komplexotyp – formal vom Zeise-Salz $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ abzuleiten – ist in der Ethylen-Platin-Verbindung (1), gelbe Kristalle, realisiert. Das Chelatligandensystem übernimmt in (1) die Funktion des Kations.

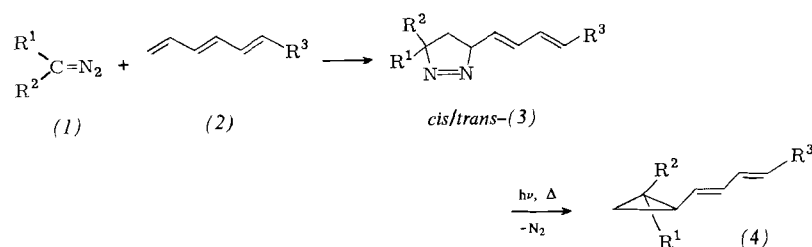


O. J. Scherer und A. Nahrstedt

Angew. Chem. 91, **238** (1979)

Synthese eines Zeise-Salz-Derivates mit einem Phosphor-Stickstoff-Ylid als Chelatligand

1,3-dipolare Cycloadditionen von Diazoverbindungen (1) an 1,3,5-Triene (2) eröffnen regiospezifisch einen sehr einfachen Weg zu Cyclopropanen wie (4) mit Dienylseitenketten. – Verbindungen solcher Art wurden aus Algen isoliert.

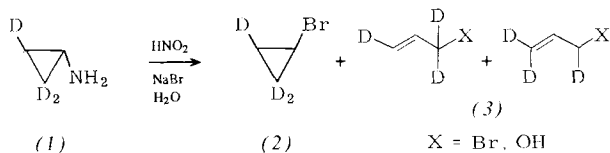
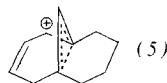
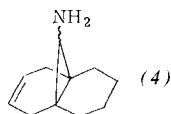


M. Schneider und A. Rau

Angew. Chem. 91, **239** ...240 (1979)

Einfache Synthese von Cyclopropylalkadienen

Nach neuen Modellversuchen zur S_N2-Substitution an Cyclopropanen kommt es dabei im „Normalfall“ zur Inversion – zumindest bei Verbindungen mit N₂ als Abgangsgruppe. So reagiert z. B. (1) unter Konfigurationsumkehrung zu (4) (2) neben den Allylverbindungen (3). Ursache der Retention, die in Spezialfällen beobachtet wird, z. B. bei der Desaminierung von (4), ist wahrscheinlich ein teilgeöffnetes Kation wie (5).



Die Reihe der isosteren Halbsandwichkomplexe vom Typ [CpML₃]⁺ (L=CO oder NO) ist jetzt durch die Synthese von (1) komplettiert worden und steht für vergleichende Untersuchungen zur Verfügung.



W. Kirmse und Th. Engbert

Angew. Chem. 91, **240** ...241 (1979)

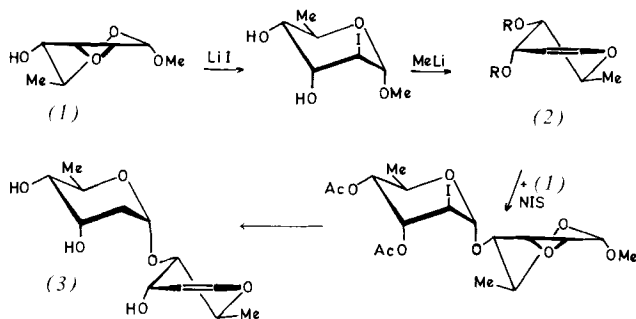
Stereochemie der nucleophilen Substitution an Cyclopropandiazonium-Ionen

M. Herberhold, R. Klein und P. D. Smith

Angew. Chem. 91, **241** ...242 (1979)

η⁵-Cyclopentadienyl(trinitrosyl)vanadium-hexafluorophosphat, [CpV(NO)₃]PF₆

Verbesserungen der Saccharidsynthese erfordern leicht zugängliche Vorstufen und ein gutes Verknüpfungsverfahren. Diese Forderungen werden von den Glycalen (2) und (3) bzw. ihrer Reaktion mit N-Iodsuccinimid (NIS) erfüllt.

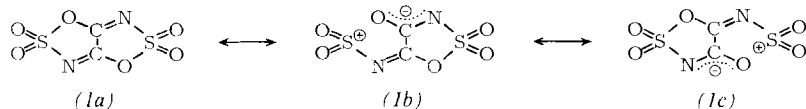


J. Thiem, P. Ossowski und J. Schwentner

Angew. Chem. 91, **242** ...243 (1979)

Neuartige Glycale als Synthone für Saccharidsynthesen

Als 1,3,2,4-Cycloaddukt mit ungewöhnlichen Bindungslängen erwies sich das schon länger bekannte Produkt aus (CN)₂ und SO₃ (Molverhältnis 1:2). Die extrem langen S—O-Bindungen im Ring und die kurzen C—O- und exocyclischen S=O-Bindungen legen eine Beschreibung durch „bond – no bond“-Resonanz nahe.

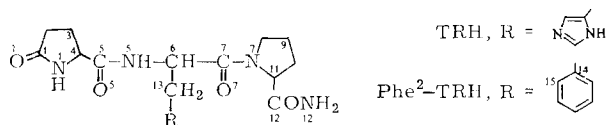


H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann und B. Dederer

Angew. Chem. 91, **243** (1979)

Formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan

Eine Röntgen-Strukturanalyse des Thyreotropin-freisetzenden Hormons (TRH) ist bisher nicht möglich, weil TRH schlecht kristallisiert. Jetzt konnten geeignete Kristalle des nahe verwandten Phe²-TRH erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindung ist durch leichte Unordnung (zwei Konformationen des Prolinrings) gekennzeichnet.

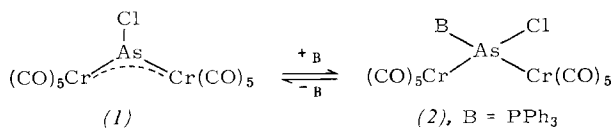


J. J. Stezowski, C. Bürvenich und W. Voelter

Angew. Chem. 91, **243** ...244 (1979)

Molekülstruktur von Phe²-TRH, einem Analogon des Thyreotropin-freisetzenden Hormons

Der Arsiniden-Komplex (1) kann Lewis-Basen anlagern; wie sich aus den Bindungslängen und dem ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt, muß das Addukt (2), $\text{B} = \text{PPh}_3$, mit positiver Teilladung am P und negativer Teilladung am As formuliert werden. (2), $\text{B} = \text{PPh}_3$, ist der erste Komplex, der einen Arsandiylphosphoran-Liganden enthält.



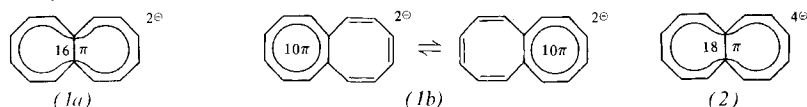
$\text{B} = \text{R}_3\text{N}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{CO}$

J. von Seyerl und G. Huttner

Angew. Chem. 91, **244** ... 251 (1979)

Stabilisierung eines Arsandiylphosphorans

Die Reduktion von Octalen zu Anionen ist eine reizvolle Aufgabe, da der Aufbau dieses $(4n + 2\pi)$ -Systems mehrere Möglichkeiten der Ladungsverteilung in den Anionen zuläßt. Mit Lithium ergibt Octalen das Dianion (1a) oder (1b) und anschließend das Tetraanion (2), das wie Naphthalin einen Perimeter mit π -Bindungsdelokalisation besitzt.

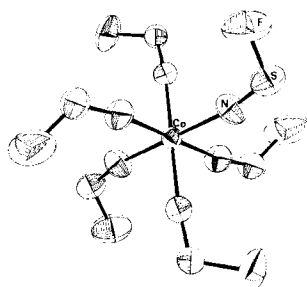


K. Müllen, J. F. M. Oth, H.-W. Engels und E. Vogel

Angew. Chem. 91, **251** ... 253 (1979)

Dianion und Tetraanion von Octalen

„Thiazylfluorid“ (NSF), die einfachste Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindung, ist bei Raumtemperatur wenig beständig. Sie konnte jetzt als $[\text{Co}(\text{NSF})_6][\text{AsF}_6]_2$ stabilisiert werden. Auffällig ist die starke Verkürzung des SF- und des SN-Abstandes bei der Komplexbildung.

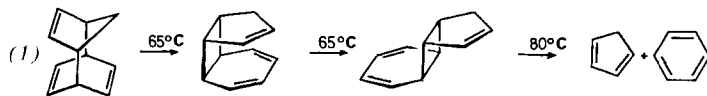


B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 91, **253** (1979)

Stabile Koordinationsverbindungen von „Thiazylfluorid“: Struktur von $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$ im Kristall

Die „verbotene“ $[4 + 4]$ -Cycloreversion des hochgespannten Cycloaddukts (1) verläuft schrittweise. Diese Reaktionsfolge verdeutlicht den Energievorteil synchroner Übergangszustände gegenüber einem Diradikal.

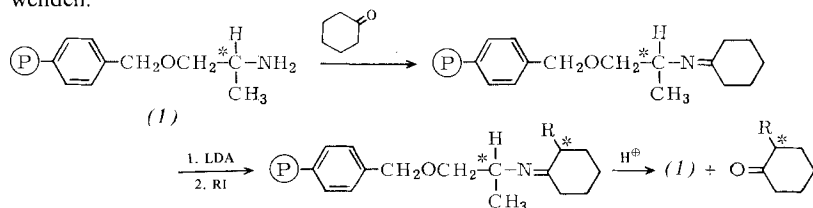


W. Grimme, W. Mauer und G. Reinhardt

Angew. Chem. 91, **254** ... 255 (1979)

Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-3,7,9-trien, das $[4 + 4]$ -Cycloaddukt aus Benzol und Cyclopentadien, und die Reaktionsfolge seiner Rückspaltung

Asymmetrische Synthesen an einer Art „synthetischem Enzym“ sind vielversprechend, wie die unten skizzierte Reaktionsfolge zeigt: (S)-2-Methyl- und (S)-2-Propylcyclohexanon wurden jeweils in 80 % chemischer Ausbeute und 95 bzw. 60 % optischer Ausbeute erhalten. Das chirale Reagens (1) läßt sich wiederverwenden.



P. M. Worster, C. R. McArthur und C. C. Leznoff

Angew. Chem. 91, **255** (1979)

Asymmetrische Synthese von 2-Alkylcyclohexanon an festen Trägern

Neue Geräte und Chemikalien A-44

Bezugsquellen B-21

Neue Bücher 256

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

Konkordanz (Februar)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Februar-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.
91 (1979)		18 (1979)		91 (1979)		18 (1979)
99	I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum und W. Siebert	111		167	B. Giese und J. Meixner	154
112	H. W. Roesky	91		168	J. Fischer und W. Steglich	167
119	Ch. Reichardt	98		169	G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin und L. N. Venanzi	155
132	V. Krivan	123		170	R. Gompper und K. Bichlmayer	156
155	J. Engels	148		171	H. Werner und R. Feser	157
156	Ch. Birr und M. Wengert-Müller	147		172	H. Werner und W. Hofmann	158
157	W. Sucrow und F. Lübke	149		173	K. Hafner, H. J. Lindner und W. Ude	161
158	A. Müller, W. Eltzner und N. Mohan	168		175	K. Hafner, H. J. Lindner und W. Ude	162
159	W. Preetz und L. Rudzik	150		176	K. Akiba, S. Arai, T. Tsuchiya, Y. Yama- moto und F. Iwasaki	166
160	A. K. Shukla und W. Preetz	151		177	R. Appel und K. Waid	169
163	E. V. Dehmlow und M. Slopianka	170		178	H. Sakurai, A. Shirahata und A. Hosomi	163
163	P. Koo Tze Mew und F. Vögtle	159		179	I. Stahl, J. Apel, R. Manske und J. Gosselck	165
165	R. Steudel und H.-J. Mäusle	152				
166	J. Grandjean und P. Laszlo	153				

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. Rieckert, H. Schmidbaur, J. Thesing,
E. Vogel, K. Weissmehl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
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: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 20a vom 1. 10. 1978.



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 286.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. 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: 143671-6000 Frankfurt.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den 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: \$ 155.00 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