

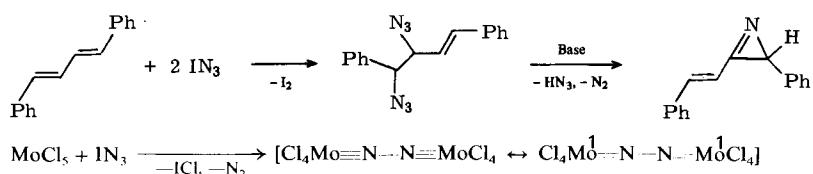
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

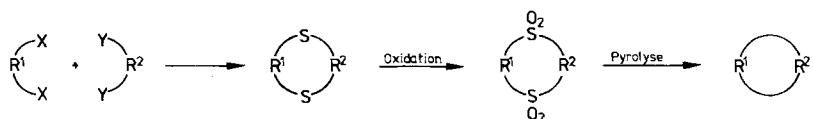
91/ 7
1979

Inhalt - Aufsätze

Hantzschs Warnung vor dem Umgang mit IN_3 hat jahrzehntelang fortgewirkt: Erst vor kurzem ist es in reiner Form isoliert worden. Die sichere Handhabung dieses energiereichen Reagens eröffnet der synthetischen Chemie neue Möglichkeiten.

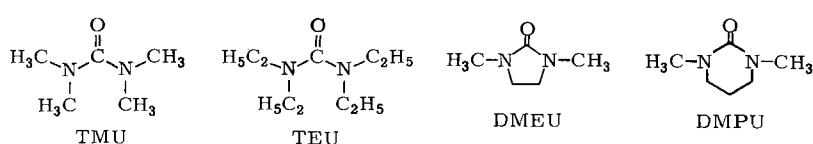


C-C-Verknüpfungen bei der SO_2 -Extrusion aus cyclischen Sulfonen, die Strukturelemente wie aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen – auch weitere SO_2 -Gruppen – als Ringglieder enthalten, führen präparativ einfach zu sterisch gehinderten Systemen, z. B. vom Typ der Phane.



In tierischem Gewebe kommen „Fette“ vor – Alkoxylipide genannt – bei denen der Fettsäurerest $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ an C-1 des Glycerins durch $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ oder $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ ersetzt ist. Die biologische Funktion dieser Alkoxylipide ist noch unbekannt; sie werden u. a. für bio-medizinische Untersuchungen verwendet.

Vorteilhafte nichtwässrige Lösungsmittel u. a. für elektrochemische und analytische Untersuchungen sind die vier Harnstoffderivate mit den angegebenen Formeln. Diese stabilen, unter Normalbedingungen sowie in weiten Bereichen flüssigen Verbindungen haben günstige Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten.



K. Dehnicke

Angew. Chem. 91, 527 ... 534 (1979)

Die Chemie des Iodazids

F. Vögtle und L. Rossa

Angew. Chem. 91, 534 ... 549 (1979)

Sulfonpyrolyse als Synthesemethode
[Neue synthetische Methoden (28)]

H. K. Mangold

Angew. Chem. 91, 550 ... 560 (1979)

Synthese und Biosynthese von Alkoxylipiden

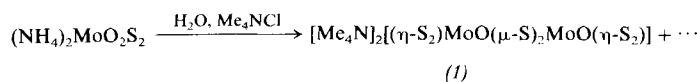
B. J. Barker, J. Rosenfarb und J. A. Caruso

Angew. Chem. 91, 560 ... 564 (1979)

Harnstoffe als Lösungsmittel in der chemischen Forschung

Inhalt - Zuschriften

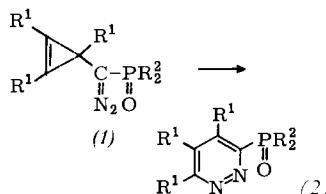
Die Bildung der η -Disulfidomolybdän(v)-Gruppe durch einen neuartigen intramolekularen Redoxprozeß wurde beim Erwärmen wässriger Dithiomolybdat(vi)-Lösungen beobachtet. Die Struktur des Anions in den orangefarbenen Kristallen von (1) wurde röntgenographisch bestimmt.



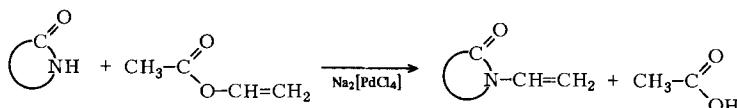
Ein neuartiger Vierkerncluster mit tetraedrischem FeCoMoW-Gerüst (1) konnte gezielt synthetisiert werden. Der chirale Komplex enthält sechs verschiedene Metall-Metall-Bindungen.



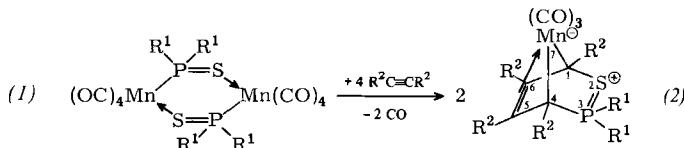
Die elektrophile Substitution von Diazoverbindungen mit Cyclopropenylum- und anderen Hückel-aromaticischen Kationen ergibt vielseitig reaktive Produkte: z. B. isomerisiert (1), $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, zum Pyridazin (2); bei Bestrahlung bildet (1) das Carben.



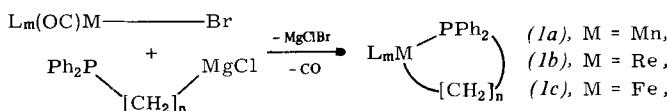
Eine allgemeine Synthese für monomere N-Vinylimide und -lactame ist die homogenkatalytische Umsetzung mit Vinylacetat. Mit Na_2PdCl_4 als Katalysator verläuft die Reaktion einstufig und in hoher Ausbeute.



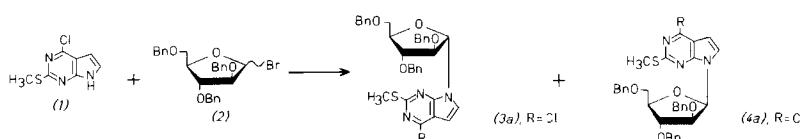
Ein neuer Weg zu Metallacyclen vom Typ (2) ist die Umsetzung von anorganischen Heterocyclen wie (1) mit Acetylenderivaten. Die Verbindungen (2) ($R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{CO}_2\text{Me, CO}_2\text{Et}$) sind durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Derartige Heterocyclen haben Bedeutung für organische Synthesen, insbesondere katalytische Prozesse.



Metallacycloalkan-Derivate wie (1) spielen eine wichtige Rolle bei der Aktivierung von C-H-Bindungen und übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Ein neues, allgemein anwendbares Verfahren ermöglicht jetzt erstmals auch die Synthese von Verbindungen (1) z. B. mit Metallen der 7. Nebengruppe.



Das Verhältnis von α - zu β -Glycosid [(3a):(4a)] lässt sich bei der Phasentransfer-Reaktion von (1) mit (2) durch den Katalysator beeinflussen: Für $\text{PhCH}_2\text{Et}_3\text{NCl}^\ominus$ bzw. $\text{Bu}_4\text{N}^\oplus\text{HSO}_4^\ominus$ beträgt es 8:2 bzw. 6:4.



W. Rittner †, A. Müller, A. Neumann, W. Bäther und R. C. Sharma

Angew. Chem. 91, 565 (1979)

Erzeugung der *triangulo*-Gruppe $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-}\eta\text{-S}_2$ bei der „Kondensation“ von $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{S}_2]^{2-}$ zu $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)]^{2-}$

F. Richter und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 91, 566 (1979)

FeCoMoWS(AsMe₂)Cp₂(CO)₇, der erste Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen

M. Regitz, A. Heydt und B. Weber

Angew. Chem. 91, 566 ... 568 (1979)

(Diazomethyl)cyclopropene – Synthese, Isomerisierung und Carbenreaktionen

E. Bayer und K. Geckeler

Angew. Chem. 91, 568 (1979)

Homogenkatalytische Vinylierung von cyclischen Imiden und Lactamen zur Synthese von N-Vinylmonomeren

E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne

Angew. Chem. 91, 568 ... 569 (1979)

Manganhaltige Heterocyclen mit $\lambda^4\text{-Thia-}\lambda^5\text{-phosphanbornadien-Grundgerüst}$

E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne

Angew. Chem. 91, 569 ... 570 (1979)

Synthese von Metallacyclen mit reaktiver Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung

F. Seela und D. Winkeler

Angew. Chem. 91, 570 ... 571 (1979)

Bevorzugte β -Glycosidbildung durch Phasentransfer-Katalyse bei der Synthese von D -Arabinofuranosyl-7-desazapurin-nucleosiden

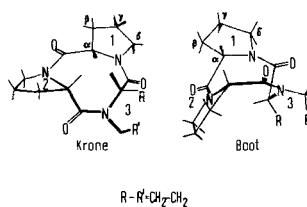
Die gezielte Errichtung der drei Disulfidbrücken im Insulin ist ein entscheidender Syntheseschritt. Bei statistischer Rekombination von A- und B-Kette (1:1) entstehen nur 10% Insulin. Jetzt wurde eine am polymeren Träger synthetisierte A-Kette, die selektiv abspaltbare Schwefelschutzgruppen enthält, mit einer natürlichen B-Kette umgesetzt: Die Ausbeute an voll aktivem Insulin steigt dabei bereits auf 25%.

Ch. Birr und R. Pipkorn

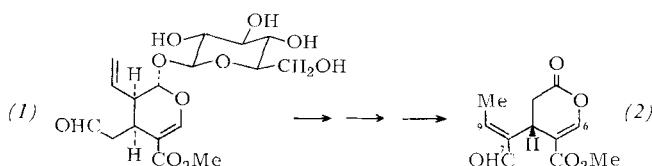
Angew. Chem. 91, 571...573 (1979)

Voll aktives Insulin durch selektive Bildung der Disulfidbrücken zwischen synthetischer A-Kette und natürlicher B-Kette

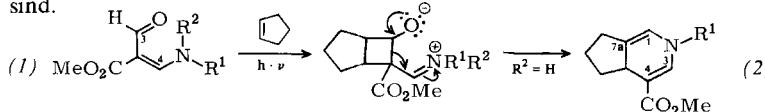
Konformationsuntersuchungen an kleinen cyclischen Peptiden sind besonders aufschlußreich, da diese wegen eingeschränkter Flexibilität Modelleigenschaften haben. Bei Cyclotriopeptiden aus drei chiralen Aminosäuren erzwingt gleiche Chiralität die Kronenform, ungleiche sollte zur Bootform führen. Dies wurde an *cyclo-[L-Pro₂-D-Pro]* für Lösung und Kristall bestätigt.



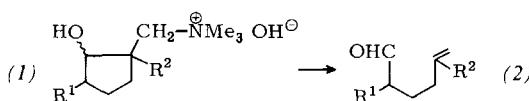
Die Nachahmung der Arbeitsweise der Natur hat bei der Synthese von Alkaloiden und ähnlichen Stoffen große Vorteile; im allgemeinen gelangt man in wenigen Stufen zu enantiomer-reinen Produkten. Ein Beispiel ist die dreistufige Synthese von (*S*)-Elenolid (2) aus Secologanin (1).



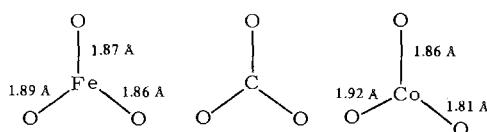
1,4-Dihydronicotinsäure-Derivate vom Typ (2) interessieren aufgrund ihrer Herz-Kreislauf-Wirkung und ihres Vorkommens in Oxidoreduktasen. Die neue Synthese für (2) hat u. a. den Vorteil, daß die Edukte (1) leicht zugänglich sind.



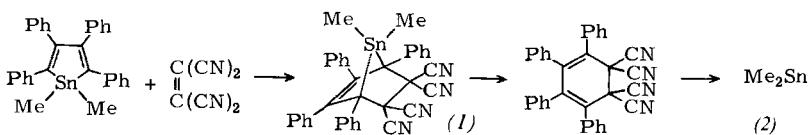
Ungesättigte Aldehyde wie (2) sind mehrfunktionelle Ausgangsstoffe für manifaltige Synthesen. Die Kurzzeit-Thermolyse der gut zugänglichen Verbindungen (1) mit dem Strukturelement HO⁻(CR₂)₃⁺NMe₃OH⁰ ist allgemein anwendbar und führt in guten Ausbeuten zu (2).



„Kationen-reiche“ Oxide der Alkalimetalle zeigen überraschende Strukturmerkmale. Das jetzt synthetisierte leuchtend rote Na₄[CoO₃] (Na₂O + CoO, Na:Co = 4.4:1, geschlossenes Co-Bömbchen, 550 °C, 20d unter trockenem Argon) enthält ein CO₃²⁻-ähnliches „Anion“.



Freies Dimethylstannanyliyl („Dimethylstannylen“) (2) – aufgrund seiner Synthese wirklich als frei anzusehen – wurde durch Thermolyse des bei -30 °C stabilen Addukts (1) erzeugt. Für die Bildung von (2) wird ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen.



J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle und M. Rothe

Angew. Chem. 91, 573...574 (1979)

Die Bootkonformation von *cyclo-[L-Pro₂-D-Pro]*

L.-F. Tietze und H. C. Uzar

Angew. Chem. 91, 574...575 (1979)

Verwendung von biogenetischen Schlüsselverbindungen zur biomimetischen Synthese von Naturstoffen: (*S*)-Elenolid aus Secologanin

L.-F. Tietze und K. Brüggemann

Angew. Chem. 91, 575 (1979)

Synthese von 1,4-Dihydronicotinsäure-Derivaten durch photochemische Cycloaddition

L.-F. Tietze, G. Kinast und H. C. Uzar

Angew. Chem. 91, 576 (1979)

Fragmentierung von γ-Hydroxyammonium-Verbindungen zu ungesättigten Aldehyden durch Kurzzeit-Thermolyse

W. Burow und R. Hoppe

Angew. Chem. 91, 577 (1979)

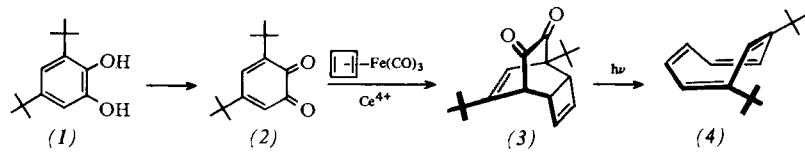
Koordinationszahl 3 bei Co^{II}:Na₄[CoO₃], das erste Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur

Ch. Grugel, W. P. Neumann und M. Schriewer

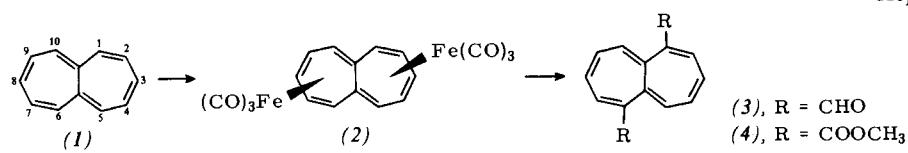
Angew. Chem. 91, 577...578 (1979)

Das erste stabile 7-Stannanorbornan-Derivat und seine Thermolyse

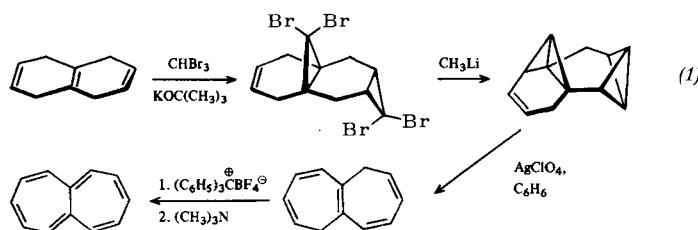
Die erste gezielte und verallgemeinerungsfähige Synthese für 1,3-disubstituierte Cyclooctatetraene wie (4) gelang auf dem unten skizzierten Wege. Erstaunlicherweise war bisher nur eine Verbindung mit diesem Substitutionsmuster, das (durch Pyrolyse von 2,8-Dimethylsemibullvalen erhaltenen) Dimethylderivat, bekannt.



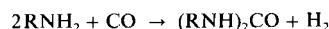
Die Synthese substituierter Heptalene, z. B. (3) und (4), ist über das Bis(tricarbonyleisen)-Derivat (2) möglich, das aus (1) und Benzylidenaceton(tricarbonyleisen) entsteht. Dieser Einstieg in die Chemie der substituierten Heptalene wird durch eine neue Heptalenensynthese erleichtert, deren Kernstück der Schutz der zentralen Doppelbindung im Isotetralin durch Epoxidierung ist.



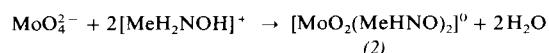
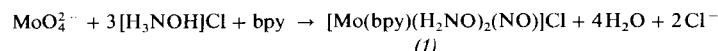
Ein neuer, vorteilhafter Zugang zu Heptalen führt in sechs Stufen von Naphthalin über Isotetralin und den polycyclischen Kohlenwasserstoff (1). Dabei wird die Regiospezifität der zweifachen Carbeninsertion zu (1) und die Fähigkeit von Ag^+ zur Isomerisierung von Bicyclobutanen genutzt.



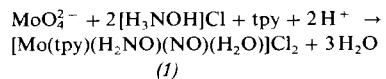
Tellur katalysiert die Harnstoffbildung aus Aminen und Kohlenmonoxid. Dies ist das erste Beispiel für die Aktivierung von CO durch Te und zugleich für die Bildung äquimolarer Mengen an Harnstoffen und H_2 .



Zwei bemerkenswerte Molybdänkomplexe wurden bei der Umsetzung wässriger Lösungen von Mo^{VI} -Oxoanionen mit H_2NOH bzw. MeHNOH isoliert: der gelbe NO-Komplex (1) und der farblose NO-freie Neutralkomplex (2). Dies zeigt, daß viele nur in Lösung charakterisierte gelbe Mo-Komplexe NO-Liganden enthalten dürften.



Der erste Komplex mit dem zweizähnigen Liganden $[\text{H}-\text{N}-\text{O}]^{2-}$ wurde jetzt isoliert und charakterisiert. Mo^{VI} -Oxoanionen bilden mit Hydroxylamin und Terpyridyl (tpy) ein gelbes Kation (1), das sich als Perchlorat isolieren läßt. Mit Cyanid ergibt (1) reversibel den roten Neutralkomplex (2).



G. Wells, Y. Hanzawa und L. A. Paquette

Angew. Chem. 91, 578...579 (1979)

1,3-Di-*tert*-butylcyclooctatetraen

E. Vogel, D. Kerimis, N. T. Allison, R. Zellerhoff und J. Wassen

Angew. Chem. 91, 579...580 (1979)

Heptalen-bis(tricarbonyleisen)

L. A. Paquette, A. R. Browne und E. Chambot

Angew. Chem. 91, 581...582 (1979)

Ergiebige Synthese von Heptalen aus Naphthalin über ein Bis(bicyclo[1.1.0]butan)-Derivat

N. Kambe, K. Kondo, H. Ishii, S. Murai und N. Sonoda

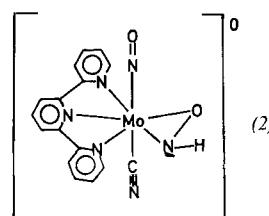
Angew. Chem. 91, 582 (1979)

Tellur-katalysierte Reaktion von Aminen mit Kohlenmonoxid

K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber und B. Prikner

Angew. Chem. 91, 582...583 (1979)

Reaktionen von Molybdat(VI) mit Hydroxylamin und *N*-Methylhydroxylamin

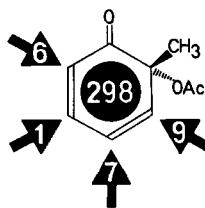


K. Wieghardt und W. Holzbach

Angew. Chem. 91, 583...584 (1979)

Synthese eines Hydroxylamido(2-)-O,N-(nitrosyl)molybdän-Komplexes

Entgegen einer weitverbreiteten Ansicht lassen sich die methylsubstituierten 2,4-Cyclohexadienone vom nebenstehenden Typ UV-spektroskopisch unterscheiden. Zwischen der Lage des UV-Maximums des relativ intensiven $\pi^*\pi$ -Bereichs und der Anzahl und Stellung zusätzlicher Methylgruppen besteht ein bemerkenswerter Zusammenhang.

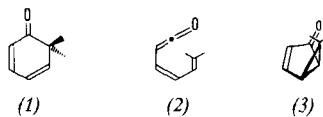


G. Quinkert, G. Dürner, E. Kleiner, E.
Haupt und D. Leibfritz

Angew. Chem. 91, 584...585 (1979)

Spektroskopische Identifizierung polymethylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone

Nach gängiger Lehrmeinung reagieren elektronenreiche 2,4-Cyclohexadiene (1) hauptsächlich mit π^*,n - bzw. π^*,π -Charakter zu den konstitutionsisomeren Dienylketenen (2) bzw. Bicyclohexenonen (3). Diese Vorstellung hält neuen Experimenten jedoch nicht stand: Auch die Bicyclen (3) sind Produkte der π^*,n -Photochemie; sie entstehen aus (2).

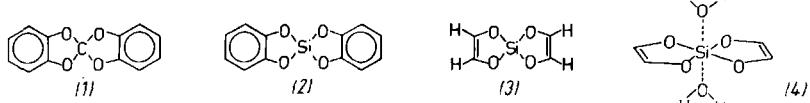


G. Quinkert, F. Cech, E. Kleiner und D. Rehm

Angew. Chem. 91, 585...586 (1979)

Zur Frage π^*,n - und π^*,π -selektiver Photochemie bei 2,4-Cyclohexadienonen

Als erste Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Silicium wurde der Orthokieselsäureester (2) erkannt. Im analogen Orthokohlensäureester (1) weicht dagegen die Bindungsgeometrie des zentralen Atoms nur wenig vom Tetraeder ab. Quantenmechanische Untersuchungen [u. a. an der Modellverbindung (3)] zeigten, daß die planare Tetrakoordination für Silicium leichter zu realisieren ist als für Kohlenstoff. Die Möglichkeit des Siliciums zu sechsfacher Koordination [Typ (4)] läßt derartige planare Strukturen sogar günstiger als die Tetraederstruktur werden.



H. Meyer und G. Nagorsen

Angew. Chem. 91, 587 ... 588 (1979)

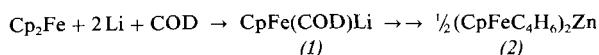
Struktur und Reaktivität des Orthokoh-lensäure- und Orthokieselsäureesters des Brenzcatechins

E.-U. Würthwein und P. von R. Schleyer

Angew. Chem. 91, 588...589 (1979)

Planar tetrakoordiniertes Silicium

Bei neuen Reaktionen des Ferrocens mit Lithium und Olefinen wird nur ein C₅H₅-Ligand ausgetauscht. Die Produkte, z. B. (1)·DME und (1)·TMEDA, lassen sich mit ZnCl₂ oder CdCl₂ metallieren und in Dreikernkomplexe mit am Eisen gebundenen Olefinliganden umwandeln, z. B. (2). (1) und Tritylchlorid bilden das monomere Radikal CpFe(COD)[•].



K. Jonas und L. Schieferstein

Angew. Chem. 91, 590 (1979)

Einfacher Zugang zu Li- oder Zn-metallierten η^5 -Cyclopentadienyleisen-Olefín-Komplexen

K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger und
Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 91, 590...591 (1979)

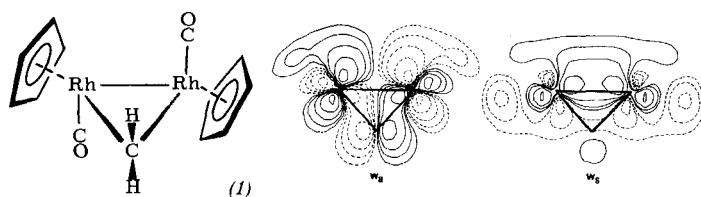
Tetrakis(ethylen)eisendilithium und Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)eisendilithium

P. Hofmann

Angew. Chem. 91, 591 ... 593 (1979)

Elektronenstruktur von μ -Methylen-Übergangsmetallkomplexen

Zweikernige Metallkomplexe mit Methylenbrücke, z. B. (1), sind Verbindungsglieder zwischen Carben- und Alkylkomplexen und interessieren auch als Glieder der Reihe Cyclopropane (C_3) ... Metall-Olefin-Komplexe (MC_2) ... μ -Methylenkomplexe (MC_2) ... dreikernige Metallcluster (M_3). MO-Berechnungen an (1) geben exemplarisch Einblick in die Elektronenstruktur.



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

Konkordanz (Juni-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Juni-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.
91 (1979)	18 (1979)	91 (1979)	18 (1979)
453 B. Franck	429	508 H. Brückner, W. A. König, M. Greiner und G. Jung	476
464 S. L. Regen	421	509 H. Köpf und P. Köpf-Maier	477
472 D. G. Whitten	440	510 P. Dapporto, S. Midollini und L. Sacconi	469
484 R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz	451	510 B. Heinz, W. Ried und K. Dose	478
496 A. Bino und F. A. Cotton	462	511 H. B. Kagan, H. Mimoun, C. Mark und V. Schurig	485
497 R. Appel und V. Barth	469	512 W. Adam, O. De Lucchi und I. Erden	468
497 R. R. Schmidt und M. Reichrath	466	515 M. Schlosser und P. Schneider	489
499 F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald	463	517 G. Weber, K. Menke und H. Hopf	483
500 M. Jansen und H.-L. Keller	464	517 M. Kämper, M. Wagner und A. Weiß	486
500 R. Gompper und K.-H. Etzbach	470	518 H. H. Karsch, U. Schubert und D. Neuge- bauer	484
501 M.-L. Milat und P. Sinay	464	519 H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neuge- bauer und U. Schubert	484
503 C. Wentrup, B. Gerecht und H. Briehl	467	520 K. Jonas, C. Krüger und J. C. Sekutowski	487
504 F. Effenberger und K. Drauz	474	521 K. Jonas und K. R. Pörschke	488
505 R. Weiss, C. Priesner und H. Wolf	472		
506 R. Weiss, M. Hertel und H. Wolf	473		

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. Weissermel

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 6,5% 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. Telefon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 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. Second-class postage paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Airfreighted 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