

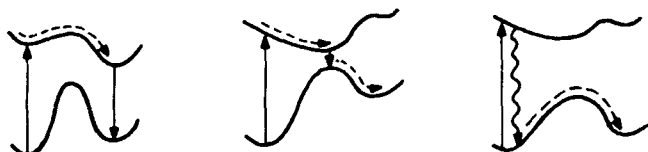
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 8
1979

Inhalt - Aufsätze

Einblicke in die energetischen Verhältnisse bei photochemischen Umsetzungen sind durch das Studium adiabatischer Reaktionen zu gewinnen; bei diesen bewegt sich ein „repräsentativer Punkt“ auf einer einzigen Potentialhyperfläche. Behandelt werden vor allem kompliziertere Umwandlungen, u. a. Fragmentierungen und geometrische Isomerisierungen.

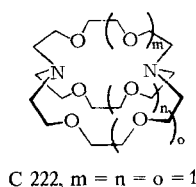


N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy
und P. Lechtken

Angew. Chem. 91, **597**...612 (1979)

Adiabatische Photoreaktionen organischer Moleküle

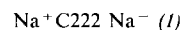
Der Schlüssel zur Erzeugung lösungsmittelfreier Salze mit Alkalimetall-Anionen („Alkaliden“) und möglicherweise festen „Elektriden“ ist die Stabilisierung der Kationen durch Komplexbildung mit Kronenethern oder Cryptanden. Am besten untersucht ist das Salz (1), das goldglänzende, relativ stabile Kristalle bildet.



J. L. Dye

Angew. Chem. 91, **613**...625 (1979)

Verbindungen mit Alkalimetall-Anionen



Die Nutzung des Wechselspiels von Prochiralität und Chiralität bei [2,3]sigmatropen Umlagerungen ermöglicht stereoselektive Synthesen, u. a. von Naturstoffen.



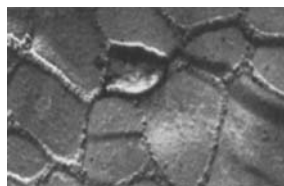
C-1 chiral, C-3 prochiral \rightarrow C-1 prochiral, C-3 chiral
X chiral, C-3 prochiral \rightarrow X prochiral, C-3 chiral
X chiral, Y prochiral \rightarrow X prochiral, Y chiral

R. W. Hoffmann

Angew. Chem. 91, **625**...634 (1979)

Stereochemie [2,3]sigmatroper Umlagerungen

Forschungen über Proteingele sind nicht nur von wissenschaftlicher, sondern auch von praktischer Bedeutung, z. B. für die Lebensmittelindustrie. Hier lassen sich Kenntnisse der Gelstruktur anwenden, um Produkte zu verbessern oder ihre Herstellung zu verbilligen.



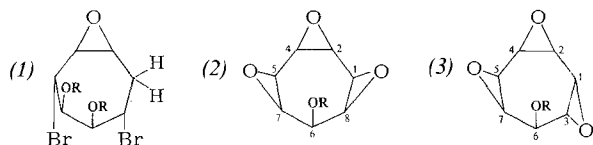
M. G. Bezrukov

Angew. Chem. 91, **634**...646 (1979)

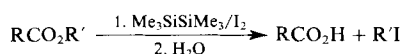
Die Bildung der Raumstruktur von Proteingelen

Inhalt - Zuschriften

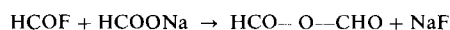
Präparativ brauchbare Synthesen der isomeren Trioxa-tris- σ -homotropiliden-Derivate (2) und (3), R = H, gehen vom gut zugänglichen Dibromdiacetat (1), R = Ac, aus. (2) und (3) interessieren u. a. als Edukte für potentiell „tris-homobenzenoide“ Carbeniumionen.



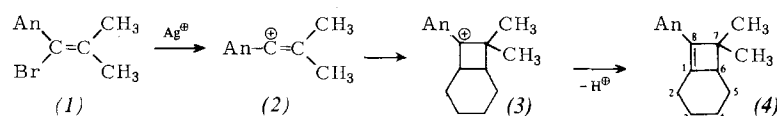
Organische Synthesen mit Iodtrimethylsilan, z. B. die Spaltung von Estern, Ethern und Carbamaten unter milden Bedingungen, sind vorteilhaft, doch ist Me₃SiI nicht leicht zu erhalten und überdies empfindlich. Abhilfe schafft das Reagens Me₃SiSiMe₃/I₂, mit dem sich Me₃SiI bequem in situ erzeugen läßt.



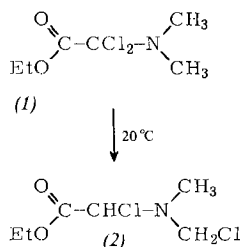
Die Stammverbindung der Carbonsäureanhydride – Ameisensäureanhydrid – ist jetzt auf vier unabhängigen Wegen in etherischer Lösung bei –78 °C synthetisiert und ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert worden. Bei der Destillation der Lösungen, auch bei tiefer Temperatur, zerfällt das Anhydrid teilweise zu Ameisensäure.



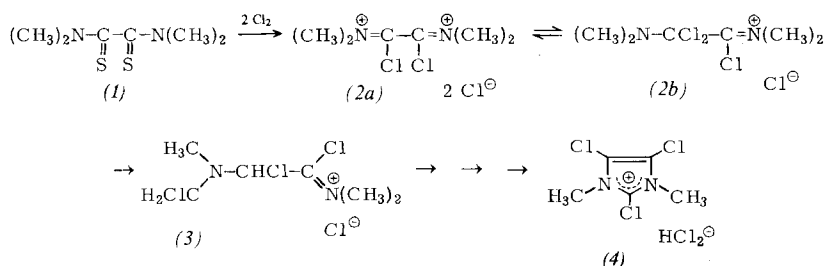
Die erste Cycloaddition an ein Vinylkation ist gelungen: (2), durch Solvolyse in Gegenwart von AgBF₄ aus (1) erhalten, reagiert mit Cyclohexen überwiegend zum Kation (3) und weiter zu (4). Mit F₃CCOOAg entsteht dagegen nur der Ester [(1), F₃CCOO statt Br]; die hohe Nucleophilie des Trifluoracetat-Ions verhindert die Cycloaddition (An = *p*-Methoxyphenyl).



Geminal capto-dativ substituierte Verbindungen enthalten eine Donor- und eine Acceptorgruppe am gleichen C-Atom; durch diese Substitution werden Radikale stabilisiert. Ein Beispiel ist (1), bemerkenswert seine Cl,H-Komproportionierung zum Glyoxalsäure-esterderivat (2), die wahrscheinlich über ein Radikal verläuft.



Schlüsselschritt der erschöpfenden Chlorierung von Tetramethyldithiooxamid (1), die überraschenderweise zum neuen Imidazoliumsalz (4) führt, ist die Cl,H-Komproportionierung der capto-dativ substituierten Verbindung (2) zu (3). Bei Chlorierung von Me₂NC≡NMe₂ fällt (2) aus, läßt sich aber nicht isolieren.



H. Prinzbach, C. Rücker und H. Fritz
Angew. Chem. 91, **646**...647 (1979)

endo-Hydroxy-trioxa-tris- σ -homotropilidene

G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta und R. Malhotra

Angew. Chem. 91, **648**...649 (1979)

Hexamethyldisilan/Iod: Bequeme Erzeugung von Iodtrimethylsilan in situ

G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi und J. Sommer

Angew. Chem. 91, **649** (1979)

Ameisensäureanhydrid

G. Hammen und M. Hanack

Angew. Chem. 91, **649**...650 (1979)

[2 + 2]-Cycloaddition eines Vinylkations

F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella und H. G. Viehe

Angew. Chem. 91, **650**...651 (1979)

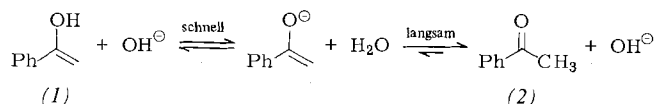
Synthese und intramolekularer Cl,H-1,3-Austausch von Ethyl-2,2-dichlor-2-(dimethylamino)acetat

Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi und H. G. Viehe

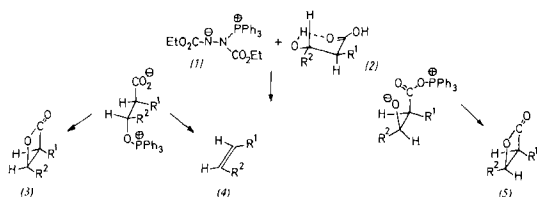
Angew. Chem. 91, **651**...652 (1979)

Intramolekulare Cl,H-Komproportionierung eines Oxamidchlorids; ein Weg zu Imidazolderivaten

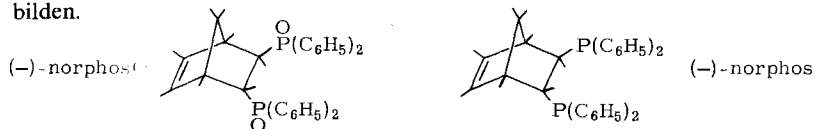
Thermodynamisch instabile Enole wie (1) interessieren u. a. als Primärprodukte der photochemischen Norrish-Typ-II-Spaltung von Ketonen – hier Butyrophe-non – in alkalischer Lösung. Da (1) schnell das Enolat bildet, das nur langsam zum Keton (2) protoniert wird, bietet sich die Möglichkeit, den pK-Wert durch blitzlichtspektroskopische „Titration“ direkt zu messen ($pK = 10.34 \pm 0.05$).



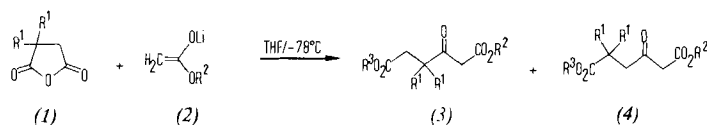
Ob Hydroxycarbonsäuren an der OH- und/oder COOH-Gruppe aktiviert werden, ist u. a. für die Makrolid- und Peptidsynthese von großer Bedeutung. Im System (1) (= PPh_3 + Azoester)/(2) hängt das Ausmaß der OH- und/oder COOH-Reaktion von R^1 und R^2 ab; $Q = ((3) + (4))/(5)$ läßt sich nahezu lückenlos mit den E_s -Parametern nach Taft korrelieren.



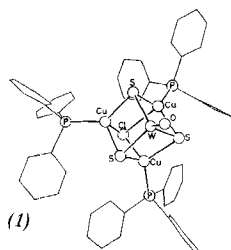
Ein verallgemeinerungsfähiges Verfahren zur Herstellung reiner Enantiomere chelatbildender Phosphane beruht auf der überraschend einfachen Racematspaltung der entsprechenden Phosphanoxide – hier (\pm) -norphosO – mit L-(–)-Dibenzoylweinsäure. (+)- und (–)-norphosO (nach zwei Trennschritten optisch rein) lassen sich mit SiHCl_3 zu (+)- bzw. (–)-norphos reduzieren, die mit Rh-Verbindungen wertvolle Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrierung bilden.



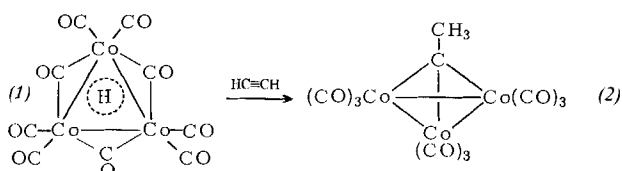
Eine wesentlich verbesserte Synthese von β -Keto adipinsäureestern (3) und (4) – wichtigen Zwischenprodukten für Naturstoffsynthesen – gelang auf dem unten skizzierten Weg. (1), $R^1 = \text{CH}_3$, reagiert bevorzugt an der substituierten Carbonylfunktion; dies ist das erste Beispiel für die regioselektive Addition eines Nucleophils unter CC-Verknüpfung nach dem „Bürgi-Dunitz-Prinzip“.



Als „Synthon“ für eine kupfer- und schwefelhaltige Verbindung mit Cubangerüst ist die „fertige Ecke“ OWS_3^{2-} verwendet worden. Cs_2WOS_3 ergibt mit CuCl_2 und PPh_3 erwartungsgemäß (bevorzugte Bildung von Cu–S- gegenüber Cu–O-Bindungen, bevorzugte Dreibindigkeit von S) den Komplex (1). Cubanartige Strukturen mit Cu und S waren noch nicht bekannt.



Die Hydrierung von Acetylen mit dem Hydridocluster (1) führt in Lösung bei Raumtemperatur augenblicklich zur gesättigten Verbindung (2). Der Cluster (1) wurde aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CH}$ durch oxidative CO-Eliminierung erhalten und bei tiefer Temperatur isoliert.



P. Haspra, A. Sutter und J. Wirz

Angew. Chem. 91, **652**...653 (1979)

Die Acidität des Enols von Acetophenon in wäßriger Lösung

J. Mulzer, G. Brüntrup und A. Chuchowski

Angew. Chem. 91, **654**...655 (1979)

Konkurrenz im Dreikomponentensystem Triphenylphosphan-Azoester-3-Hydroxycarbonsäure: OH- versus COOH-Aktivierung

H. Brunner und W. Pieronczyk

Angew. Chem. 91, **655**...656 (1979)

Asymmetrische Hydrierung von (Z)- α -(Acetylamino)zimtsäure mit einem Rh/norphos-Katalysator

F.-P. Montforts und S. Ofner

Angew. Chem. 91, **656** (1979)

Reaktion von α -Lithioessigsäureestern mit Bernsteinsäureanhydriden

A. Müller, Theng Khing Hwang und H. Bögge

Angew. Chem. 91, **656**...657 (1979)

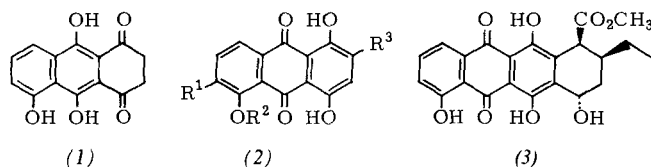
$[\text{Cu}_3\text{WS}_3\text{Cl}]/(\text{PPh}_3)_3\text{O}$, gezielte Synthese einer Verbindung mit verschiedenen Metallatomen in einem cubanartigen Gerüst

G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi und U. Methong

Angew. Chem. 91, **657**...658 (1979)

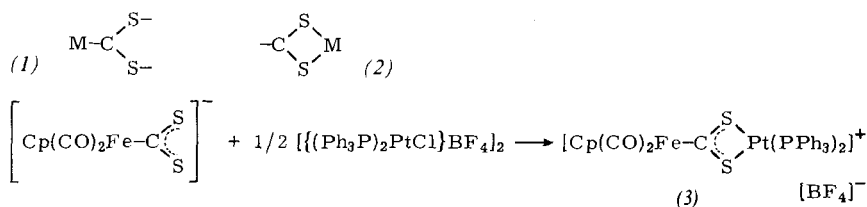
Redox-Additions/Eliminierungs-Reaktionen von Cluster-gebundenen Liganden: Oxidative Eliminierung von CO aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CH}$ und reduktive Addition von Acetylen an $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{H}$

Zum Aufbau des Ringsystems der cytostatisch wirkenden Anthracyclin-Antibiotica gewinnen intramolekulare Cyclisierungen an Bedeutung. Umsetzung von (1) mit Glyoxylsäure, Reduktion sowie Veresterung des Primärproduktes ergaben den Monoester (2), $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_2CO_2CH_3$, der sich in nur zwei Stufen in 9-Desoxy- ϵ -rhodomycinon (3) umwandeln läßt.

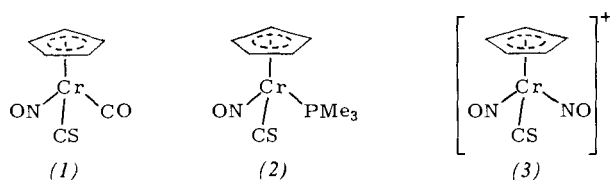


Die chemische Nutzung der Sonnenstrahlung ist ein ungemein attraktives Ziel. Daß sich aus Wasser in Gegenwart von Redoxkatalysatoren Sauerstoff und bei Belichtung auch Wasserstoff entwickeln lassen – beides allerdings nur langsam – ist bekannt. Kolloidales Ruthenium und andere Metallkolloide katalysieren diese Reaktionen besser als weniger fein verteilte Stoffe.

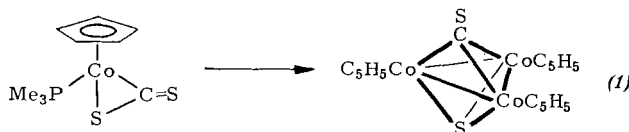
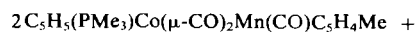
Zwei- und dreikernige Übergangsmetallkomplexe mit den Strukturelementen (1) und (2) im gleichen Molekül sind jetzt durch Untersuchungen im System Basisches Metall/Heteroallen/Säure oder Lewis-acides Metall zugänglich geworden. Ein schönes Beispiel für gezielte Synthesen ist die Herstellung des Komplexes (3).



Drei neue Chromkomplexe mit der seltenen Ligandenkombination CS/NO sind synthetisiert worden, um die Acceptorstärke der zweiatomigen Liganden CO, CS und NO vergleichen zu können. Aus den Spektren läßt sich ableiten, daß CS in (1) ein effektiverer Acceptor ist als CO in $CpCr(CO)_2(NO)$. Im Kation (3) ist CS hingegen ein schwächerer Acceptor als CO in $[CpCr(CO)(NO)_2]^+$. Diese Beobachtungen sind mit einer Regel von Andrews in Einklang.



CS folgt als Komplexligand immer mehr den Spuren des klassischen Liganden CO: Der jetzt synthetisierte Komplex (1) mit μ_3 -Thiocarbonylbrücke ist ein Beispiel für das bisher fehlende Glied in der Reihe $L_nM - CS$, $L_nM_2(\mu_2-CS)$, $L_nM_3(\mu_3-CS)$, die für CO schon lange etabliert ist.



Der massenspektroskopische Nachweis von Caesiumaurid (CsAu) ist der erste Erfolg bei der Untersuchung von Systemen aus zwei Metallen mit großem Elektronegativitätsunterschied. Aus der Fragmentierungsenergie ergibt sich die Bindungsenergie D (CsAu) zu ca. 460 ± 30 kJ/mol. Die Stabilität von CsAu wird weitgehend durch einen ionischen Bindungsanteil bestimmt.

K. Krohn

Angew. Chem. 91, **658**...659 (1979)

Regioselektive Alkylierung von 1,4,5-Trihydroxy-9,10-anthrachinon mit Formaldehyd und Glyoxylsäure

J. Kiwi und M. Grätzel

Angew. Chem. 91, **659**...660 (1979)

Kolloidale Redoxkatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung und die lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung aus Wasser

W. P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg

Angew. Chem. 91, **661**...662 (1979)

CS₂- und CS₃-verbrückte Übergangsmetallverbindungen – Gezielte Synthese von Metallothiocarboxylato-Metallkomplexen

M. Herberhold und P. D. Smith

Angew. Chem. 91, **662**...663 (1979)

η^5 -Cyclopentadienylchrom-Komplexe mit Thiocarbonyl- und Nitrosyl-Liganden

H. Werner und K. Leonhard

Angew. Chem. 91, **663**...664 (1979)

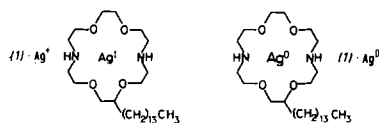
$(C_5H_5)_3Co_3(CS)(S)$, der erste Komplex mit einer μ_3 -Thiocarbonyl-Brücke

B. Busse und K. G. Weil

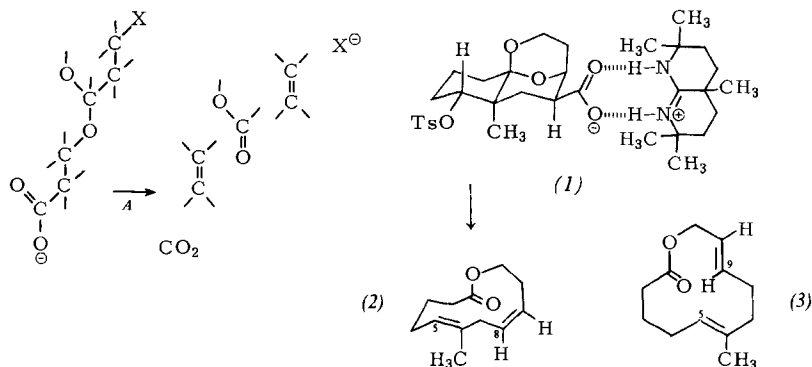
Angew. Chem. 91, **664**...669 (1979)

Existenz und Bindungsenergie des Caesiumaurid-Moleküls

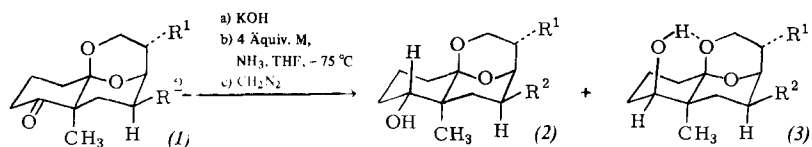
Die photochemische Reduktion komplexierter Ag^+ -Ionen zu stabilen komplexierten Ag-Atomen gelingt dank des Heterocyclus (1), der die Eigenschaften eines Kronenethers und eines Tensids vereinigt. (1) $\cdot \text{Ag}^+$ bildet sich spontan aus (1) und AgNO_3 ; die Reduktion mit sichtbarem Licht erfordert einen Cyaninfarbstoff als Sensibilisator.



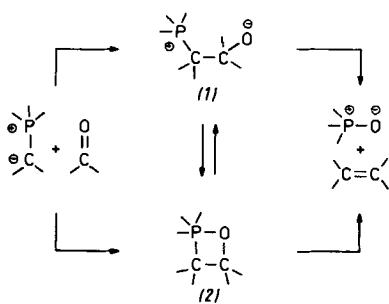
Eine decarboxylative Doppelfragmentierung vom Typ A ist der Schlüsselschritt bei der Synthese des ungesättigten Lactons (2) aus dem Amidiniumsalz (1). Auch das Diastereomer von (1) ergibt (2). Analog kann das isomere Lacton (3) aus diastereomeren Amidiniumsalzen erhalten werden.



Die Stereochemie der Reduktion von Ketogruppen wie in (1) mit Alkalimetallen wird durch benachbarte Sauerstoff-Funktionen beeinflusst. Die Verbindungen (1), $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CO}_2\text{Me}$, setzen sich zu (2) und (3) im Verhältnis 1:2.5–3 um. Dieser unerwartete Befund wird durch Stabilisierung des (3) entsprechenden axialen Alkoholats durch eine Li-Brücke erklärt. Na^+ und K^+ sind für eine Brückenbildung zu groß; mit ihnen entsteht überwiegend (2).



Der Verlauf der Wittig-Reaktion ist immer noch Gegenstand von Diskussionen; Oxaphosphetane (2) sind gesichert, Betaine (1) jedoch nicht ausgeschlossen. Die Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{C}^-(\text{Me}) \text{CD}_2\text{OLi}$ mit CH_2O und die der nicht deuterierten Verbindung mit CD_2O führen zur gleichen Mischung deuterierter Allylalkohole. Dieser Befund erfordert ein Gleichgewicht zwischen den beiden verschiedenen Oxaphosphetanen, d. h. er deutet auf ein Zwitterion.



M. Schlosser und Huynh Ba Tuong

Angew. Chem. 91, **675** (1979)

Neuer Hinweis auf zwitterionische Zwischenstufen bei der Wittig-Reaktion

Kaskadenkomplexe sind mit der „Puppe in der Puppe in der Puppe“ zu vergleichen: γ -Cyclodextrin (γ -CD) – ein Ring aus acht Glucosemolekülen – bietet einem kleinen Kronenether (siehe Modell) oder Cryptanden Platz, der seinerseits noch ein Kation aufnehmen kann. Der $[\text{12}]\text{Krone-4-LiSCN}$ -Komplex bzw. das $[\text{2.2.1}]\text{-Ca(SCN)}_2$ -Cryptat bilden mit γ -CD aus wässriger Lösung kristalline 1:1- bzw. 1:2-Kaskadenkomplexe.



F. Vögtle und W. M. Müller

Angew. Chem. 91, **676**...677 (1979)

Komplexe von γ -Cyclodextrin mit Kronenethern und Cryptanden sowie Coronaten und Cryptaten

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

Konkordanz (Juli-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Juli-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)
527	K. Dehnicke	507		578	G. Wells, Y. Hanzawa und L. A. Paquette	544
534	F. Vögtle und L. Rossa	514		579	E. Vogel, D. Kerimis, N. T. Allison, R. Zellerhoff und J. Wassen	545
550	H. K. Mangold	493		581	L. A. Paquette, A. R. Browne und E. Chamot	546
560	B. J. Barker, J. Rosenfarb und J. A. Caruso	503		582	N. Kambe, K. Kondo, H. Ishii, S. Murai und N. Sonoda	547
565	W. Rittner, A. Müller, A. Neumann, W. Bärther und R. C. Sharma	530		582	K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber und B. Prikner	548
566	F. Richter und H. Vahrenkamp	531		583	K. Wieghardt und W. Holzbach	549
566	M. Regitz, A. Heydt und B. Weber	531		584	G. Quinkert, G. Dürner, E. Kleiner, E. Haupt und D. Leibfritz	556
568	E. Bayer und K. Geckeler	533		585	G. Quinkert, F. Cech, E. Kleiner und D. Rehm	557
568	E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne	534		587	H. Meyer und G. Nagorsen	551
569	E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne	535		588	E.-U. Würthwein und P. von R. Schleyer	553
570	F. Seela und D. Winkeler	536		590	K. Jonas und L. Schieferstein	549
571	Ch. Birr und R. Pipkorn	536		590	K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger und Y.-H. Tsay	550
573	J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle und M. Rothe	538		591	P. Hofmann	554
574	L.-F. Tietze und H. C. Uzar	539				
575	L.-F. Tietze und K. Brüggemann	540				
576	L.-F. Tietze, G. Kinast und H. C. Uzar	541				
577	W. Burow und R. Hoppe	542				
577	Ch. Grugel, W. P. Neumann und M. Schriewer	543				

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Rieker, H. Schmidbaur, J. Theising, E. Vogel, K. Weissmehl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 4036 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 4031 Telex 465 516 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. Telephon (0611) 791 71. 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