

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/10
1979

Inhalt - Aufsätze

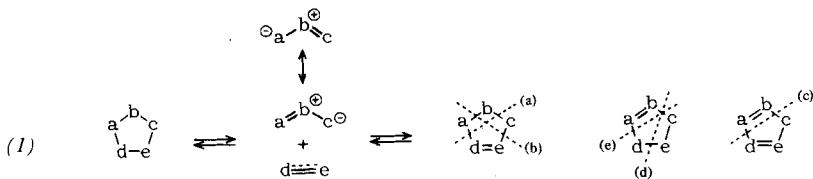
SEPIL bedeutet selektive Lumineszenzanregung von als Sonde dienenden Ionen („selectively exciting probe ion luminescence“); dies ist bei Lanthanoid-Ionen mit abstimmbaren Lasern möglich. Durch SEPIL kann Aufschluß über die Nahordnung z. B. in lanthanoid-dotiertem festem CaF₂ gewonnen sowie bei der Spurenanalyse in günstigen Fällen der Femogramm-Bereich erreicht werden.

J. C. Wright, D. R. Tallant, F. J. Gustafson, M. V. Johnston, M. P. Miller, D. S. Moore, L. C. Porter und J. R. Akse

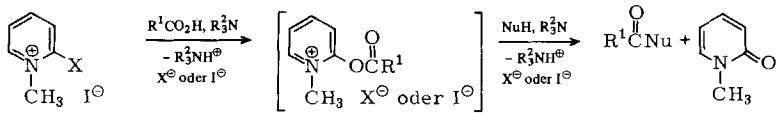
Angew. Chem. 91, 765...780 (1979)

Anwendung von SEPIL auf die Festkörper-Defektchemie von Fluoriten und die extreme anorganische Spurenanalyse [Neue analytische Methoden (16)]

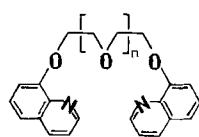
Die 1,3-dipolare Cycloreversion ist formal die Umkehrung der 1,3-dipolaren Cycloaddition, deren Bedeutung hervorzuheben Eulen nach Athen tragen hieße. Im vorliegenden Fortschrittsbericht wird das synthetische Potential der Reaktion betont. (In (1) sind a priori alle Cycloreversionen möglich.)



Die Aktivierung von Carboxy- und Hydroxyverbindungen z. B. mit 2-Halogenpyridiniumsalzen und die Umsetzung der Schlüsselzwischenstufe mit Nucleophilen (NuH) gelingen in praktisch neutraler Lösung, fast immer bei Raumtemperatur und in hohen bis quantitativen Ausbeuten. Die Zahl der Anwendungen ist Legion.



Der Erfolg der Kronenether und Cryptanden hat das Studium der offenkettigen Analoga („Podanden“) hinausgezögert. Wie neuere Untersuchungen zeigen, sind die Podanden nicht nur gute Komplexbildner, sondern auch relativ leicht variierbar und preisgünstig.



T. Mukaiyama

Angew. Chem. 91, 798...812 (1979)

Neue Synthesen mit Oniumsalzen von Aza-arenen [Neue synthetische Methoden (29)]

F. Vögtle und E. Weber

Angew. Chem. 91, 813...837 (1979)

Vielzählige nichtcyclische Neutralliganden und ihre Komplexierung

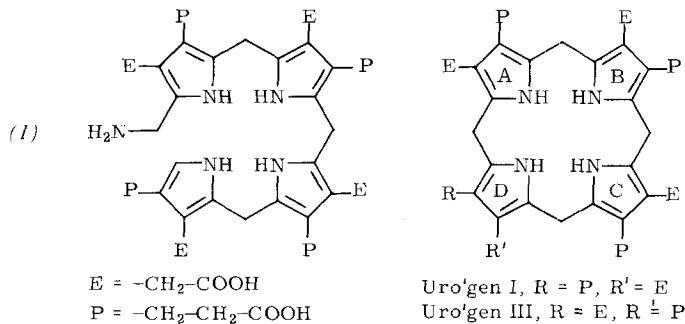
Inhalt - Zuschriften

Ein konfigurationsstables chirales Titanocen, das u. a. als Katalysator für asymmetrische Hydrierungen interessiert, enthält *tert*-Butyl-substituierte Cp-Ringe und eine $-(\text{CH}_2)_3-$ Kette, die die beiden Ringe verknüpft. Die Enantiomere der erstmals synthetisierten Titelverbindung lassen sich über ein diastereomeres (*S*)-Binaphtholat trennen.

H. Schnutenhaus und H. H. Brintzinger
 Angew. Chem. 91, 837 ...838 (1979)

1,1'-Trimethylen-bis(η^5 -3-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid, ein chirales *ansa*-Titanocen-Derivat

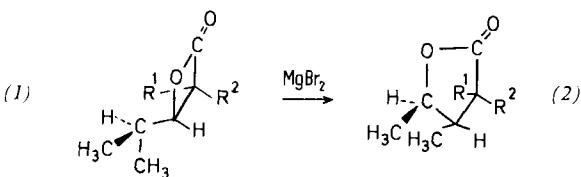
Der „umgedrehte Ring“ in Uroporphyrinogen III (Uro^{gen} III), der Stammverbindung aller natürlichen Porphyrine etc., könnte auf zwei Wegen zustandekommen: 1. durch Isomerisierung eines Kopf-Schwanz-verknüpften Bilans wie (1) beim Ringschluß oder 2. durch Bildung einer Vorstufe mit „umgedrehtem“ Ring. Nach neuen enzymatischen Studien wird der erste Weg beschritten.



P. Kammerer, G. Wörner und G. Müller
 Angew. Chem. 91, 838...840 (1979)

Enzymatische Bildung von Uroporphyrinogen I und III aus einem substituierten Bilan

Ein neuer Weg zu γ -Lactonen (2) geht von den stark gespannten, gut zugänglichen β -Lactonen (1) aus. Das Besondere an dieser ergiebigen Synthese ist die Möglichkeit, bei geeigneter Substitution drei Stereozentren kontrollieren zu können: (1), $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$, bildet zu über 98% das Stereoisomer (2).

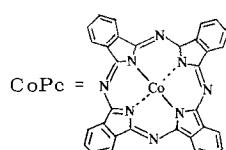


J. Mulzer und G. Brüntrup

Angew. Chem. 91, 840...841 (1979)

Stereospezifische Synthese von γ -Lactonen durch dyotrope Wagner-Meerwein-Umlagerung

Um Vitamin-B₁₂-katalysierte Reaktionen zu verstehen und um den Anwendungsbereich des bisher einzigen bei Raumtemperatur lagerfähigen „Supernucleophils“ $[Co^I PCl]^-$ in der synthetischen Chemie zu ermitteln, muß man die Selektivität dieses Anions gegenüber funktionellen Gruppen kennen. $[Co^I PCl]^-$ ähnelt in seinem selektiven Verhalten Nucleophilen wie I⁻, ist aber erheblich reaktiver.

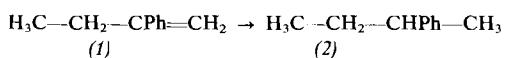


H. Eckert und A. Schier

Angew. Chem. 91, 841...842 (1979)

Vitamin-B_{12s}-Modell Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion: Selektivität bei Reaktionen mit Elektrophilen

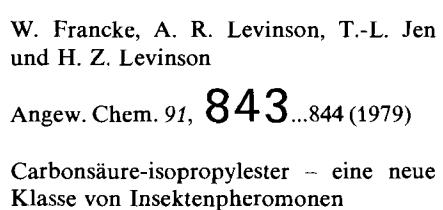
Chirale Kohlenwasserstoff-Gruppen als Liganden in Hydrierungskatalysatoren sind vielversprechend: So konnten im Testsystem (1)→(2) Enantiomerenüberschüsse von 14.9 [%S(+)] bzw. 10% [%R(−)] erhalten werden, wenn der Katalysator (η^5 -(−)-Menthylcyclopentadienyl)₂TiCl₂ bzw. (η^5 -(+)-Neomenthylcyclopentadienyl)(η^5 -Cp)TiCl₂ enthielt.



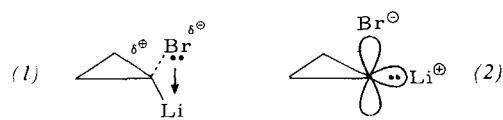
E. Cesarotti, R. Ugo und H. B. Kagan
Angew. Chem. 91, 842...843 (1979)

Komplexe mit chiralen Alkylcyclopenta-dienyl-Liganden für die homogene Katalyse der asymmetrischen Hydrierung von 2-Phenyl-1-butene

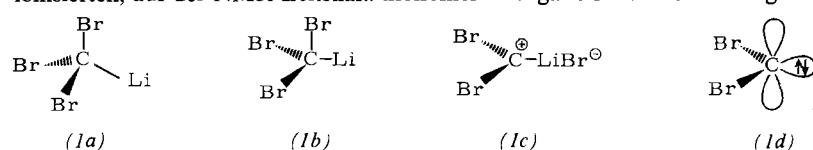
Das umfangreiche Pheromonbukett des Speckkäfers besteht aus Carbonsäure-isopropylestern, die vorher noch nicht im Insektenreich gefunden worden waren und biologisch sehr aktiv sind. Hauptbestandteil ist Z-5-Dodecensäure-isopropylester.



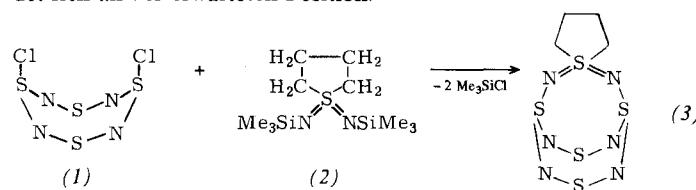
Die Natur der carbenoiden 1-Brom-1-lithiocyclopropane wurde an ^{13}C -markierten Verbindungen bei -100°C ^{13}C -NMR-spektroskopisch erforscht. Die starken Tieffeldverschiebungen des Carbenoid-C-Signals sprechen für eine beträchtliche Lockerung der C—Br-Bindung (1) oder gar eine Umhybridisierung (2). Es liegt demnach eher ein LiBr-komplexiertes Carben als ein Carbanionederivat vor.



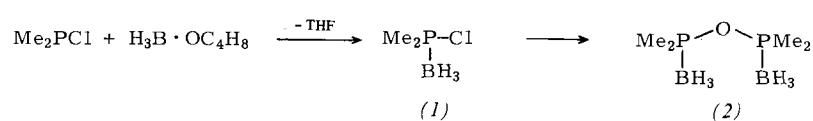
Auf ungewöhnliche Bindungszustände im ^{13}C -markierten Br_3CLi (1) deutet das ^{13}C -NMR-Spektrum bei -100°C (THF-Lösung) hin. Aus Verschiebungen und Kopplungen wird auf drei Spezies geschlossen: (1a) mit stark polarisierten Br—C-Bindungen, (1b) oder (1c), die aufgrund der schrittweisen Ablösung von LiBr verzerrt sind, und Dibromcarben (1d). (1a) und (1b) sind die ersten nicht ionisierten, auf der NMR-Zeitskala monomeren Organolithiumverbindungen.



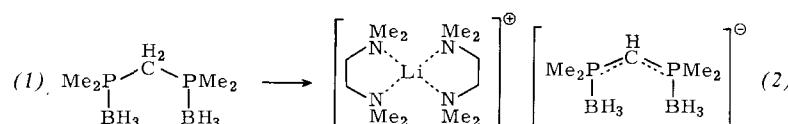
Einem Korb mit Henkel ähnelt die Gestalt der Verbindung (3) (Röntgen-Strukturanalyse). Die Schwefelatome mit der Koordinationszahl 2 legten es nahe, die Derivatbildung des „Korbes“ S_5N_6 zu versuchen. Die Spiroverknüpfung befindet sich an der erwarteten Position.



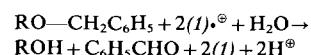
Die Analogie zwischen den isoelektronischen Gruppen Me_3Si^- und $\text{Me}_2(\text{H}_3\text{B})\text{P}^-$ existiert tatsächlich nicht nur auf dem Papier. Beispielsweise ist das Me_3SiCl -Analogon (1) stabil, destillierbar und wenig feuchtigkeitsempfindlich; mit Ag_2O entsteht daraus das dem Disiloxan entsprechende, luft- und wasserbeständige (2).



Metallierung am zentralen C-Atom des Bis(phosphan-borans) (1) gelingt mit Alkyllithium; mit TMEDA lässt sich das Komplexsalz (2) ausfällen. Laut Röntgen-Strukturanalyse sind die Abstände in der gewinkelten PCP-Brücke nahezu gleich und kürzer als die terminalen PC-Bindungen, was die ylidische Natur der Brücke beweist.



Der Schutz der OH-Funktion durch die Benzylgruppe und die milde Abspaltung dieser Schutzgruppe sind von großem präparativem Interesse. Bei den Radikalkationen der neuen polybromierten Triarylamine (1), X, Y = H, Br, genügt das Oxidationspotential für die Spaltung von Benzylethern unter relativ milde Bedingungen.



D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner

Angew. Chem. 91, 844 ... 845 (1979)

Direkte ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung von Cyclopropyliden-Bromolithiumcarbenoiden

H. Siegel, K. Hiltbrunner und D. Seebach

Angew. Chem. 91, 845 ... 846 (1979)

^{13}C -NMR-Spektren von Tribrommethyl- und 1,1-Dibrommethylolithium

H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs und G. Henkel

Angew. Chem. 91, 846 ... 847 (1979)

$\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_2)_4$, das erste spirocyclische ($1'\lambda^6$ -Thiacyclopantan)-Derivat einer Schwefel-Stickstoff-Verbindung

H. Schmidbaur und E. Weiß

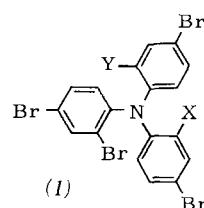
Angew. Chem. 91, 847 ... 848 (1979)

Die Chemie der $\text{H}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe: Ungewöhnliche Eigenschaften einfacher Standardverbindungen

H. Schmidbaur, E. Weiß und B. Zimmer-Gasser

Angew. Chem. 91, 848 ... 850 (1979)

Synthese und Kristallstruktur eines Salzes mit dem Anion $[\text{H}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdots \text{CH} \cdots \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_3]^-$; Vorstufen und verwandte Verbindungen

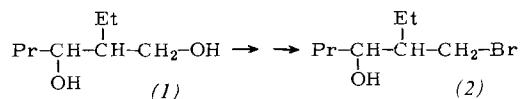


W. Schmidt und E. Steckhan

Angew. Chem. 91, 850 ... 851 (1979)

Oxidative Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung

Die selektive Spaltung von Benzyl- und *p*-Methoxybenzyl-(Anisyl-)ethern wird durch die neue Palette von Radikalkationen polybromierter Triarylamine ermöglicht, deren Oxidationspotentiale sich unterscheiden. Ein Anwendungsbeispiel ist die Synthese von (2) aus (1); diese Reaktion erfordert den selektiven Schutz beider OH-Gruppen und die selektive Deblockierung.

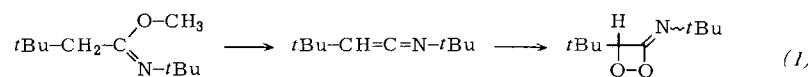


Vorsicht mit dem Oxidationsmittel [BzEt₃N]MnO₄! Bei der Herstellung größerer Mengen ereignete sich während der Trocknung der kristallinen Verbindung bei 80°C/1 Torr eine Explosion. Es wird empfohlen, dieses Reagens nicht auf Vorrat herzustellen und beim Trocknen im Vakuum Raumtemperatur nicht zu überschreiten.

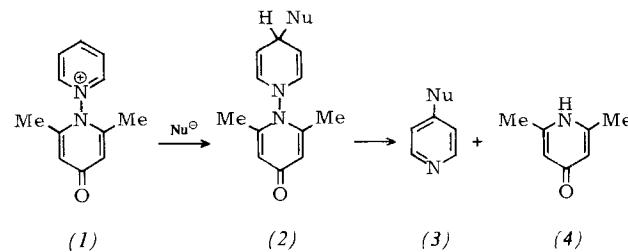
$(C_6H_5CH_2)(C_2H_5)_3N^+MnO_4^-$
kann explodieren!

Als Modellverbindung zum Studium der Chemilumineszenz von 1,2-Dioxetanen (1) wurde die überaus hydrolyseempfindliche Titelverbindung (2) synthetisiert, $-\text{R}-\text{R}- = -(CH_2)_2-$. (2) zeigt beim Erhitzen in Gegenwart von Dibromanthracen eine sehr schwache Lichtemission, die vom Diradikal (3) herrühren könnte. Daraus wird gefolgert, daß 1,2-Dioxetane (1) hauptsächlich auf konzertierte Weise zerfallen.

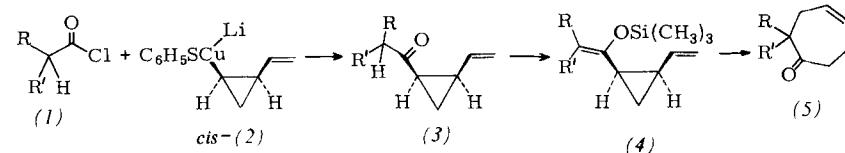
Im Zusammenhang mit „Photochemie ohne Licht“ (oder energochemischer Elektronenanregung) interessiert das 3-Imino-1,2-dioxetan (1), das als erstes seiner Art synthetisiert wurde. (1) ist bei tiefer Temperatur beständig. Ein homolytischer Zerfall der O—O-Bindung beim Erwärmen unter Bildung des schwer faßbaren 1,4-Dioxyldradikals konnte nicht nachgewiesen werden.



Synthesen 4-substituierter Pyridine (*3*) dürften immer breites Interesse finden. Im Pyridinium-Ion (*1*) sind die Positionen 2 und 6 sterisch abgeschirmt; es reagiert deshalb an der aktivierte Position 4 mit C-, N- und S-Nucleophilen in hoher Ausbeute zu (*2*), das sich leicht in (*3*) und (*4*) zerlegen lässt oder in diese Produkte zerfällt.



Der Einbau des Strukturelements RR'C=C=O aus Acylchloriden (1) in Cycloheptenone (5) gelingt auf dem unten skizzierten Weg. Synthetisch wertvoll sind auch die *cis*-substituierten Cyclopropanderivate (3) und (4).



W. Schmidt und E. Steckhan

Angew. Chem. 91, 851 ...852 (1979)

Selektive Deblockierung geschützter primärer und sekundärer Hydroxyfunktionen durch homogene Elektronenübertragung

H. Jäger, J. Lütolf und M. W. Meyer

Angew. Chem. 91, 852 (1979)

Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 91, 852 (1979)

Zur Stabilität von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

N. Suzuki

Angew. Chem. 91, 852...855 (1979)

Herstellung und Chemilumineszenz von *cis*-1,2-Cyclobutylendinitrit

W. Adam, O. De Lucchi, H. Quast, R. Recktenwald und F. Yani

Angew. Chem. 91, 855...856 (1979)

Ein 3-Imino-1,2-dioxetan durch Singulett-Oxygenierung eines Ketenimins

A. R. Katritzky, H. Beltrami, J. G. Keay,
D. N. Rogers, M. P. Sammes, C. W. F.
Leung und Cheuk Man Lee

Angew. Chem. 91, 856...857 (1979)

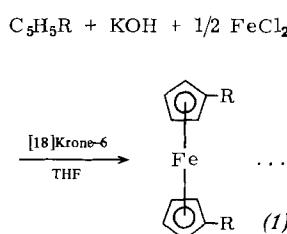
Regiospezifischer nucleophiler Angriff in γ -Stellung von 1-(2,6-Dimethyl-4-oxo-1,4-dihydro-1-pyridyl)pyridinium-Verbindungen; neue Synthese 4-substituierter Pyridine

F. Piers und H.-U. Reißig

Angew. Chem. 91, 857 ... 858 (1979)

Synthese von *cis*-2-Vinylcyclopropylketonen; neue Synthese von 4-Cycloheptenonen

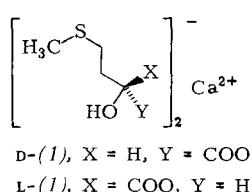
Der Siegeszug der Phasentransfer-Katalyse macht auch vor den Metallocenen nicht halt: (1), R = H, Me, PhCH₂, n-Propyl etc., kann schnell und unter sehr milden Bedingungen hergestellt werden. Metallisches Natrium oder Kalium ist nicht nötig.



M. Sališová und H. Alper
Angew. Chem. 91, 858 (1979)

Phasentransfer-katalysierte Synthese von Ferrocenderivaten

D,L-Methionin mit OH- statt NH₂-Gruppe („Hydroxyanalogon des Methionins“) D,L-(1) wird in Form des Calciumsalzes u. a. als Futtermittelzusatz verwendet. Die erstmalige Synthese von D-(1) und L-(1) ermöglicht nun, den Wert beider Enantiomere für die Ernährung getrennt zu prüfen.

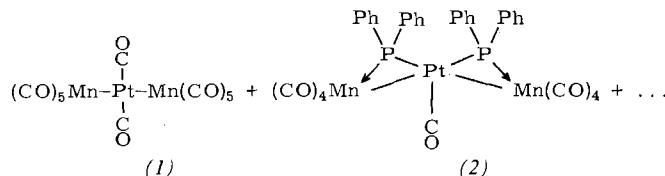
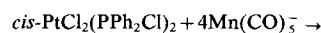


A. Kleemann, B. Lehmann und J. Martens

Angew. Chem. 91, 858 ...859 (1979)

Enantioselektive Synthese der Hydroxy-analoga von D- und L-Methionin

Komplexe mit Ketten aus drei Metallatomen sind immer noch rare Spezies. (2) ist die erste *neutrale* Verbindung mit gewinkeltem M¹M²M¹-Kette und zudem chiral (Röntgen-Strukturanalyse).

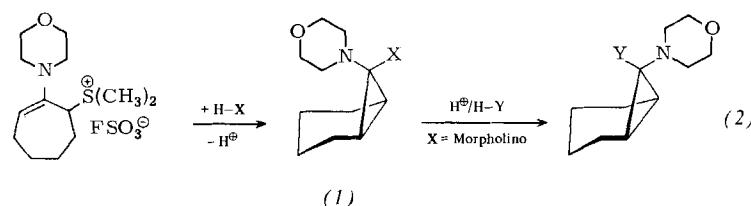


P. Braunstein, D. Matt, O. Bars und D. Grandjean

Angew. Chem. 91, 859 ...860 (1979)

Synthese und Kristallstruktur eines chira- len Komplexes mit nichtlinearer Hetero-trimetallkette: PtMn₂(μ₂-PPh₂)₂(CO)₉

Die exo-endo-Zuordnung bei Amino-bicyclo[4.1.0]heptanen (besonders mit zwei Brückensubstituenten) gelingt über das ¹H-NMR-Spektrum der Morphinolino-Derivate (1) und (2) (ABXY- bzw. AA'XX'-Muster der Morphinolino-Protonen). Die Formelzeile unten zeigt den neuen Zugang zu diesen Bicyclen (X = Morphinolo, OH, OCH₃; Y = OH, OCH₃).

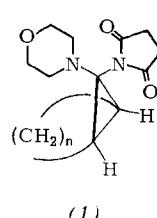


E. Vilsmaier und W. Tröger

Angew. Chem. 91, 860 ...861 (1979)

Die Morphinoligruppe als Stereoindika- tor in Amino-bicyclo[4.1.0]heptanen

Auch für die Konfigurationsbestimmung bei Morphinolo-succinimido-bicyclo[n.1.0]alka- nen (n = 3–8) ist die Morphinoligruppe geeig- net. Aus Enaminosulfonium-Salzen und Suc- cinimid entstanden ausschließlich die *endo*-Verbindungen (1).

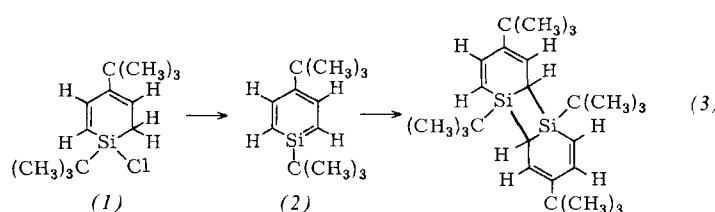


E. Vilsmaier und C. M. Klein

Angew. Chem. 91, 861 ...863 (1979)

Morpholinolo-succinimido-bicyclo[n.1.0]al- kane aus Enaminosulfonium-Salzen

Als reaktive Zwischenstufe eindeutig nachgewiesen wurde das Silabenzol (2) jetzt durch nebenreaktionsfreie Erzeugung aus (1) und Dimerisierung zu (3) oder Diels-Alder-Addition an Diene.



G. Märkl und P. Hofmeister

Angew. Chem. 91, 863 ...864 (1979)

1,4-Di-*tert*-butylsilabenzol; Erzeugung und Abfangreaktionen

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

Konkordanz (September-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den September-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)
685 K. Hafner	641	749 H. R. Kricheldorf	689
696 H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker und R. Weitz	652	750 H. Irngartinger und K. L. Lukas	694
707 H. Gg. Wagner und R. Zellner	663	751 W. Steglich, M. Klaar, L. Zechlin und H. J. Hecht	698
718 P. Mitchell	—	751 H. Beurich, Th. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp	690
733 C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer und H. A. Staab	699	752 F.-P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W.-D. Woggon, K. Jones und A. R. Battersby	675
735 U. Müller, I. Lorenz und F. Schmock	693	754 W. Bensmann und D. Fenske	677
736 M. Franck-Neumann und F. Brion	688	755 H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies und K. Peters	679
737 R. Schulz und A. Schweig	692	756 S. Sommer	695
738 F.-G. Klärner und F. Adamsky	674	757 S. Sommer und U. Schubert	696
739 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlan- dini und L. Sacconi	673	759 K. Kalyanasundaram und M. Grätzel	701
740 A. Blecher und M. Dräger	677	760 K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai und N. Sonoda	691
741 O. J. Scherer und M. Püttmann	679	761 K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai und N. Sonoda	692
742 B. Bogdanović und M. Yus	681	762 M. Jansen	698
744 B. Bogdanović, C. Krüger und O. Kuzmin	683		
745 B. Bogdanović, C. Krüger und P. Locatelli	684		
746 E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer und R. Keese	685		
747 H. Anzinger, M. Mutter und E. Bayer	686		
748 H. J. Bestmann, K. Roth und M. Ettlinger	687		

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. Riekert, H. Schmidbaur, J. Theising,
E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 40 36 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 40 31 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 Kalenderjahrs.

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 rezisierte 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 900 440, D-6000 Frankfurt. Telephon (0611) 791 71. Telex 412 526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143 671-600 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

