

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

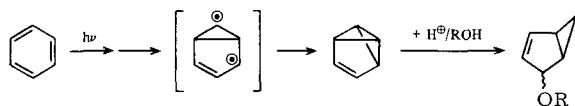
92/ 4  
1980

## Inhalt - Aufsätze

Noch kleiner als Viren und Bakteriophagen, aber ringförmig und ebenfalls infektiös sind die vor kurzem entdeckten Viroide. Sie haben kein Hüllprotein und bestehen aus Ribonucleinsäure (ca. 360 Nucleotide). Der Erreger der Spindelknollensucht von Kartoffeln konnte chemisch vollständig charakterisiert werden.



Die intramolekularen Reaktionen elektronisch angeregter Benzolderivate werden systematisch analysiert. Dabei ermöglicht es die gewählte Einteilung, alle bekannten Reaktionstypen zu berücksichtigen. Ausgewählte Beispiele (ca. 150 Formelblöcke) illustrieren den Text.



Dreigliedrige Heterocyclen mit exocyclicscher Doppelbindung vom Typ (1) verdienen wegen ihrer Ringspannung und ihrer faszinierenden chemischen Eigenschaften besonderes Interesse. Berichtet wird über isolierte, als Zwischenstufen nachgewiesene sowie als solche vermutete Verbindungen mit den Heteroatomen O, S und N.

Ein enormer Informationsgewinn bei Elektronenspektren wird durch Aufnahme unter den in der Überschrift genannten Bedingungen erreicht. Viele der so gemessenen Banden lassen sich sicher zuordnen; anhand dieser Zuordnungen können Theorien der Elektronenstruktur überprüft werden.

H. J. Gross und D. Riesner

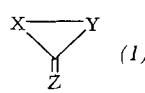
Angew. Chem. 92, 233...245 (1980)

Viroide: Eine Klasse subviraler Krankheitserreger

G. Kaupp

Angew. Chem. 92, 245...276 (1980)

Photochemische Umlagerungen und Fragmentierungen von Benzol-Derivaten und anellierten Arenen



G. L'abé

Angew. Chem. 92, 277...290 (1980)

Heterocyclische Analoga von Methylen-cyclopropanen

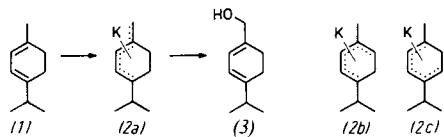
P. Day

Angew. Chem. 92, 290...301 (1980)

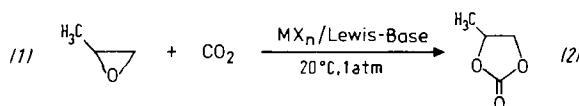
Einkristall-Tiefstemperatur-Spektroskopie anorganischer Komplexverbindungen mit polarisiertem Licht

# Inhalt - Zuschriften

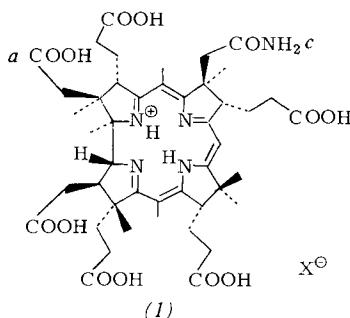
**Das fast „verschollene“ Anthemol (3)** konnte durch das bewährte Eintopfverfahren zur Synthese von Allyl- und Dienylalkoholen synthetisiert werden. Überraschenderweise entstehen bei der Metallierung von (1) neben der Pentadienylkalium-Verbindung (2a) die Isomere (2b) und (2c), die energetisch bevorzugt sein sollten.



**Die Verwendung von CO<sub>2</sub> in der organischen Synthese**, z. B. zur Herstellung von (2), erforderte bisher 100–200 °C und 5–200 atm. Katalysatoren wie  $\text{MoCl}_5/\text{PPh}_3$ ,  $\text{AlCl}_3/\text{PPh}_3$  etc. ermöglichen nun das Arbeiten unter Normalbedingungen.

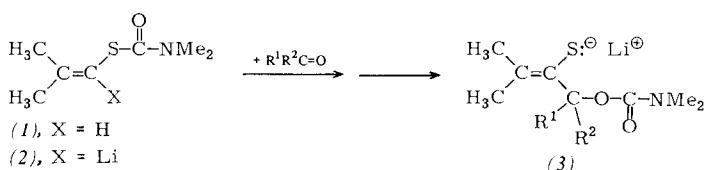


**Metallfreie Corrinoide in Gramm-Mengen** bildet das Purpurbakterium *Rhodopseudomonas sphaeroides* unter Cobaltmangelbedingungen; es handelt sich um (1) und das entsprechende *a,c*-Diamid. Derartige Verbindungen könnten u. a. als Ausgangsmaterial für Vitamin-B<sub>12</sub>-Analoga mit anderen Metallen verwendet werden.

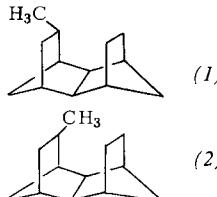


**Die biologisch inaktiven gelben metallfreien Corrinoide**, die von Bakterien in größeren Mengen produziert werden, sind möglicherweise für die Synthese von Vitamin-B<sub>12</sub>-Antimetaboliten zu gebrauchen. Die Röntgen-Strukturanalyse einer „gelben“ ( $(\text{Co}(\text{CN})_2$ -haltigen) Modellverbindung ergab, daß die Seitenkette c einen Lactamring bildet. Die gelben metallfreien Corrinoide dürften ähnlich gebaut sein. Durch Co-Aufnahme und KCN-Behandlung erhält man aus ihnen (unter Öffnung des Lactamrings) biologisch aktive rote Corrinoide.

**Einen Zugang zu den wenig untersuchten Enthiolaten** (oder Thioenolaten) wie (3) eröffnet die Reaktion des Thioesters (1) mit  $t\text{BuLi}$ . Schlüsselschritt ist der H/Li-Austausch zu (2). Dieser nucleophile Baustein überträgt eine latente Enthiolatgruppe.



**Als Testobjekte für sterische Hinderungen in stark gespannten cycloaliphatischen Verbindungen** wurden die Verbindungen (1) und (2) sowie deren Isomere mit *exo-endo-*-statt *endo-endo*-Skelett synthetisiert. Die stärkere Spannung von (2) mit „inside“-Methylgruppe zeigt sich z. B. im IR- und NMR-Spektrum.



M. Schlosser, H. Bosshardt, A. Walde und M. Stähle

Angew. Chem. 92, 302 (1980)

Einfacher Weg zu einem empfindlichen Terpenalkohol – regio-unselektive (!) Metallierung des  $\alpha$ -Terpinens als Schlüsselschritt

M. Ratzenhofer und H. Kisch

Angew. Chem. 92, 303 (1980)

Metallkatalysierte Synthese von cyclischen Carbonaten aus Kohlendioxid und Oxiranen

B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Sheldrick und V. B. Koppenhagen

Angew. Chem. 92, 303...304 (1980)

Struktur metallfreier Corrinoide aus *Rhodopseudomonas sphaeroides*

G. Schlingmann, B. Dresow, V. B. Koppenhagen, W. Becker und W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 92, 304...305 (1980)

Zur Struktur gelber metallfreier und cobalthaltiger Corrinoide

D. Hoppe, L. Beckmann und R. Follmann

Angew. Chem. 92, 305...306 (1980)

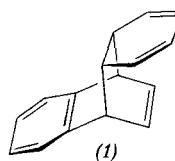
$\alpha$ -Carbamoyloxymethyl-substituierte Lithiumenthiolate aus 1-(*N,N*-Dimethylcarbamoylthio)-2-methyl-1-propenyllithium

D. Lenoir und R. M. Frank

Angew. Chem. 92, 306...307 (1980)

Synthese der epimeren 4-Methyl-Derivate von *endo-endo*- und *exo-endo*-Tetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodecan

Als direkt nicht zugängliches Diels-Alder-Addukt aus den beiden einfachsten Arenen beansprucht die erstmals synthetisierte Titelverbindung (1) Aufmerksamkeit. Die Cycloreversion in Benzol und Naphthalin wurde kinetisch exakt verfolgt.

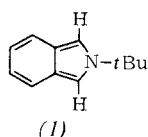


W. Grimme und H. G. Köser

Angew. Chem. 92, 307 ... 309 (1980)

9,10-Benzo-tricyclo[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-3,5,9,11-tetraen, ein Diels-Alder-Addukt aus Benzol und Naphthalin

Eine „Rarität“ unter den bicyclischen 10 $\pi$ -Heteroarenen mit *o*-chinoider Struktur ist 2-*tert*-Butyl-2*H*-isoindol (1), denn es lässt sich protonieren, alkylieren und elektrophil mit Arendiazoniumsalzen zu Azoverbindungen kuppeln.

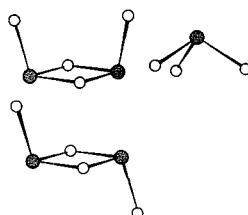


R. Kreher und G. Use

Angew. Chem. 92, 309 ... 310 (1980)

2-*tert*-Butyl-2*H*-isoindol, ein Partner für Reaktionen mit Elektrophilen

Drei unterschiedliche, isolierte anionische SbSe-Gruppen – die ersten Selenoantimonat(III)-Ionen überhaupt – sind in Ba<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>11</sub> enthalten. Die formale Verknüpfung von Pyramiden zu zweikernigen Gebilden war bei Sb<sup>III</sup>-Verbindungen bisher nicht bekannt. (Graue Kreise: Sb; weiße Kreise: Se.)



G. Cordier, R. Cook und H. Schäfer

Angew. Chem. 92, 310 (1980)

Neuartige Selenoantimonat(III)-Anionen in Ba<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>11</sub>

Das Moleköl O=S=Si=S konnte in einer Argonmatrix hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht werden. Die Kraftkonstanten für SiS bzw. SiO betragen 4.86 ± 0.06 bzw. 9.0 ± 0.1 [10<sup>2</sup> Nm<sup>-1</sup>], die Bindungsgrade 1.9 bzw. 2.01. OSiS ist die erste Si<sup>IV</sup>-Verbindung mit Si=S-Doppelbindung.

H. Schnöckel

Angew. Chem. 92, 310 ... 313 (1980)

Matrixisolation von OSiS: IR-spektroskopischer Nachweis einer Si=S-Doppelbindung

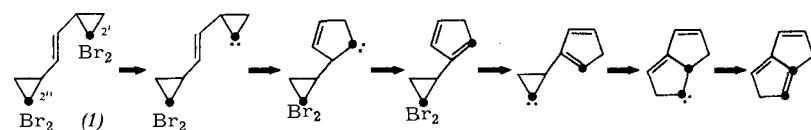
Der erste Komplex eines homocyclischen Schwefeloxids – das seinerseits durch die ebenfalls beispiellose Dimerisierung von S<sub>6</sub>O entsteht – ist die Titelverbindung, die sich bei -50 °C aus S<sub>6</sub>O, SbCl<sub>5</sub> und dem Solvens CS<sub>2</sub> bildet. Im Kristall besitzen die SbCl<sub>5</sub>-Gruppen zusammen mit den brückenbildenden O-Atomen annähernd oktaedrische Geometrie. Die Konformation des S<sub>12</sub>-Ringes im Komplex unterscheidet sich drastisch von der in *cyclo*-S<sub>12</sub>.

R. Steudel, J. Steidel und J. Pickardt

Angew. Chem. 92, 313 ... 314 (1980)

Dimerisierung von S<sub>6</sub>O zu S<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: Kristallstrukturanalyse von S<sub>12</sub>O<sub>2</sub> · 2SbCl<sub>5</sub> · 3CS<sub>2</sub>

Bei einem neuen Typ von Carben-Carben-Umlagerungen wandelt sich (1) in einem einzigen Syntheseschritt in 1,5-Dihydropentalen um. <sup>12</sup>C-Markierung legt den unten skizzierten Reaktionsverlauf nahe.

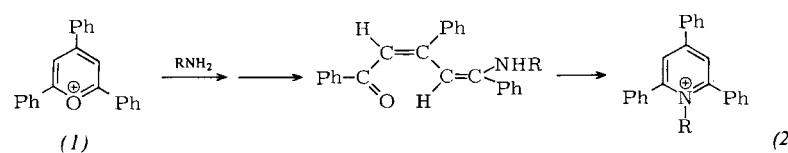


U. H. Brinker und I. Fleischhauer

Angew. Chem. 92, 314 ... 315 (1980)

1,5-Dihydropentalen durch Tandem-Carben-Carben-Umlagerung

Sukzessive Base- und Säurekatalyse bei der Umwandlung der Pyrylium- (1) in Pyridinium-Ionen (2) ermöglicht es, die Reaktionszeit (je nach R) drastisch zu verkürzen und/oder die Temperatur zu senken.

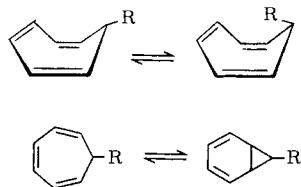


A. R. Katritzky, R. H. Manzo, J. M. Lloyd und R. C. Patel

Angew. Chem. 92, 315 ... 316 (1980)

Mechanismus der Pyrylium/Pyridinium-Umwandlung; milde Bedingungen für die Gewinnung von Pyridinium-Ionen aus Aminen

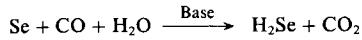
**Valenzisomerisierung und zusätzlich Ringinversion** wurden bei 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd ( $R = \text{CHO}$ ) unterhalb  $-134^\circ\text{C}$  beobachtet. Andere monosubstituierte Cycloheptatriene mit diesem dynamischen Verhalten sind nicht bekannt.



M. Balci, H. Fischer und H. Günther  
Angew. Chem. 92, 316...317 (1980)

Das dynamische Verhalten von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd

**Ein katalytischer Kreisprozeß für Hydrogenierungen mit  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  in homogener Phase** ist vorerst ein Wunschtraum. Reaktion (a), die bei  $25^\circ\text{C}/1\text{ bar}$  quantitativ abläuft (vermutlich über  $\text{SeCO}$  und  $\text{HSeCOOH}$ ), lässt jedoch hoffen, daß ein solcher Kreisprozeß gefunden werden kann.

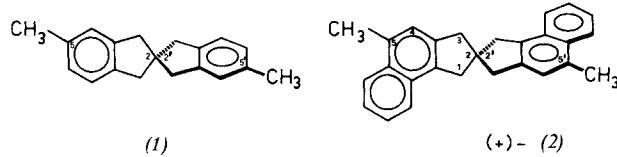


(a)

N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe und F. Morimoto  
Angew. Chem. 92, 317...318 (1980)

Carbonmonoxid/Wasser als Reduktionsmittel: Bildung von Selan aus Selen

**Wertvolle Modellverbindungen für Studien chiroptischer Eigenschaften** sind optisch aktive 2,2'-Spirobiindane, z. B. Derivate von (1). (+)-(2), aus (2*R*)-(1) in vielstufiger Synthese erhalten, ist wegen der senkrecht zueinander angeordneten Naphthalineinheiten ein besonders vielversprechender Kandidat.

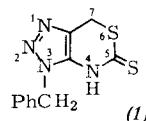


H. Neudeck und K. Schlögl

Angew. Chem. 92, 318...319 (1980)

(+)-(2*R*)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin) – ein chiraler Spirokohlenwasserstoff mit orthogonalen Naphthalineinheiten

**Ein neuer Heterocyclus (1) vom Typ  $C_2N_3C_4NS$** , der wegen seiner Ähnlichkeit mit Purinen als potentielles Arzneimittel interessieren dürfte, wurde aus einem Triazolderivat hergestellt. (1) kann leicht *S*-methyliert und weiter abgewandelt werden.

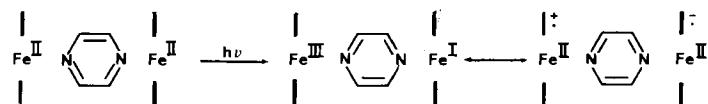


A. Albert und A. Dunand

Angew. Chem. 92, 319...320 (1980)

1,2,3-Triazolo[4,5-*d*][1,3]thiazin, ein neues heterocyclisches System

**Der erste Molekülkomplex des Häms mit halbäquimolaren Mengen eines Axialliganden** wurde bei der Titration einer alkalischen Häm-Lösung mit Pyrazin durch das Elektronenspektrum nachgewiesen. Demnach ermöglicht Pyrazin einen photoinduzierten Elektronentransfer über ca. 1 nm zwischen den Porphyrinebenen (senkrechte Striche).

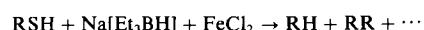


J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bünzel

Angew. Chem. 92, 320...321 (1980)

Ein bei 800 nm absorbierendes Häm-Dimer mit Pyrazinbrücke

**Kohlenwasserstoffe aus Thiolen** sind mit dem unten angegebenen neuen Reduktionssystem bei Raumtemperatur/ $-78^\circ\text{C}$  zu erhalten. Das Verfahren eignet sich für aromatische, benzyliche und aliphatische Thiole; statt  $\text{FeCl}_2$  kann auch  $\text{CoCl}_2$  verwendet werden. Andere Chloride sind weniger wirksam.

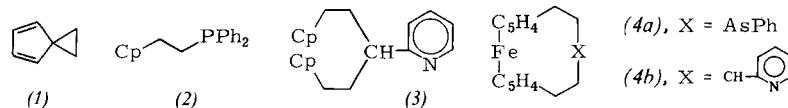


H. Alper und T. L. Prince

Angew. Chem. 92, 321 (1980)

Äußerst milde Entschwefelung von Thiolen mit Natrium-triethylhydroborat und Übergangsmetallchloriden

**Ein Sortiment maßgeschneiderter Vielelektronenliganden** könnte dazu beitragen, Synthesen mit Übergangsmetallverbindungen effektiver zu gestalten. Beispiele: (1) ergibt mit  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  bzw.  $\text{LiC}_5\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{CHLi}$ -Pyridyl die Liganden (2) bzw. (3); aus (1) und  $\text{PhAsLi}_2/\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{Pyridyl-CHLi}_2/\text{FeCl}_2$  entstehen unmittelbar die *ansa*-Ferrocene (4a) bzw. (4b).

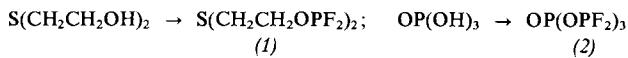


Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann

Angew. Chem. 92, 321...323 (1980)

Verknüpfung bewährter Donorgruppen der Organoübergangsmetallchemie zu Vielelektronenliganden

**Vielzähnige Liganden aller Art mit  $\text{OPF}_2$ -Gruppen** sind durch Umsetzung von organischen oder anorganischen Verbindungen  $\text{ROH}$  mit Bis(difluorophosphino)sulfid ( $\text{S}(\text{PF}_2)_2$ ) zugänglich. Typische Beispiele sind die Synthesen von (1) und (2).



E. R. Cromie, G. Hunter und D. W. H. Rankin

Angew. Chem. 92, 323 (1980)

## Allgemeine Methode zur Synthese viel-zähniger Fluorphosphan-Liganden

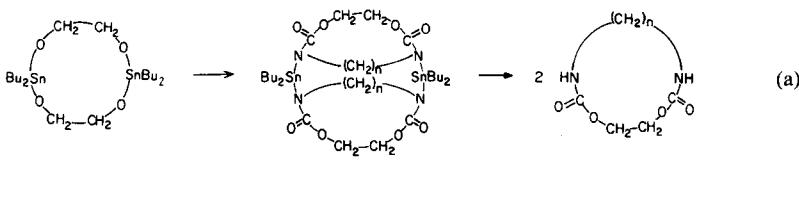
**Die Rekordkopplungskonstante von 28954 Hz ( $J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ )** – die bisher größte Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung hinweg – wurde an *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gefunden. Platin-Phosphan-Komplexe sind in Kombination mit SnCl<sub>2</sub> hervorragende Homogenkatalysatoren für Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen. Die <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektroskopie ist außerordentlich empfindlich gegen Veränderungen der Koordinationssphäre und empfiehlt sich daher zur Strukturuntersuchung derartiger Katalysatoren.

K.-H. Ostoja Starzewski und P. S. Pregosin

Angew. Chem. 92, 323...324 (1980)

## <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektroskopie an katalytisch aktiven Komplexen: Extrem große Spin-Spin-Kopplung zwischen Platin und Zinn

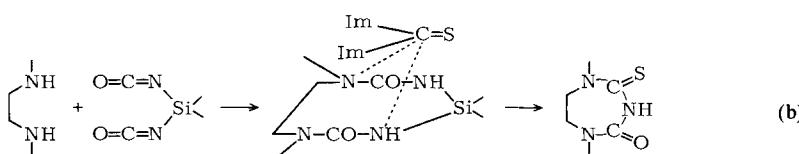
**Der Nutzen kovalent gebundener Metalloid-Template wird an Synthesen mit a)  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  und b)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$  (oder  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCS})_2$ ) demonstriert. Nach a) werden Makrocyclen aus Diolen und Diisocyanaten hergestellt, nach b) unsymmetrisch substituierte Heterocyclen aus symmetrischen Edukten (Im = Imidazolyl).**



A. Shanzer, N. Shochet, D. Rabinovich  
und F. Frolow

Angew. Chem. 92, 324...325 (1980)

## Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung makrocyclischer Dicarbamate

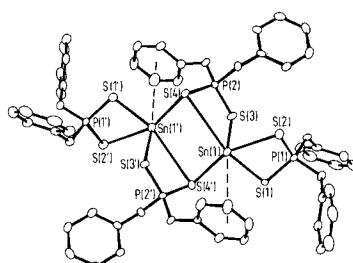
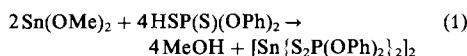


A. Shanzer

Angew. Chem. 92, 325...326 (1980)

## Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung von Heterocyclen

Ein dimerer Zinnkomplex mit höchst ungewöhnlicher Struktur wurde bei Versuchen zur Synthese biocider Zinnverbindungen erhalten [Gl. (1)]. Zwei Liganden sind normale Chelatbildner, zwei bilden Brücken; zwei  $\eta^6$ - $C_6H_5-Sn^{II}$ -Wechselwirkungen stabilisieren das Dimer.



J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm und J. J. Zuckerman

Angew. Chem. 92, 326...327 (1980)

Röntgen-Strukturanalyse von Bis( $O,O'$ -diphenyldithiophosphato)zinn(II), einem durch  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Sn<sup>II</sup>-Wechselwirkungen zusammengehaltenen Dimer

## **Neue Geräte und Chemikalien A-78**

Bezugsquellen A-93

Neue Bücher 228

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