

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.

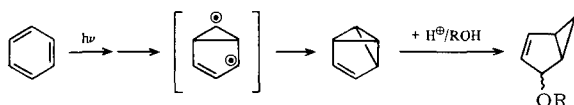


H. J. Gross und D. Riesner

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

Viroide: Eine Klasse subviraler Krankheitserreger

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.

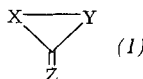


G. Kaupp

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

Photochemische Umlagerungen und Fragmentierungen von Benzol-Derivaten und anellierten Arenen

Dreigliedrige Heterocyklen mit exocyclischer Doppelbindung vom Typ (I) 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.



G. L'abbé

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

Heterocyclische Analoga von Methylencyclopropanen

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.

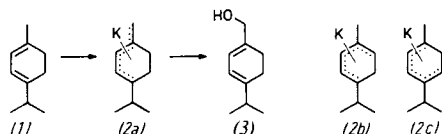
P. Day

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

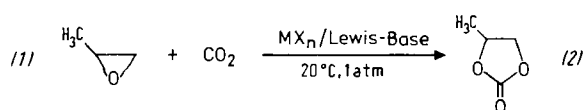
Einkristall-Tiefemperatur-Spektroskopie anorganischer Komplexverbindungen mit polarisiertem Licht

Inhalt - Zuschriften

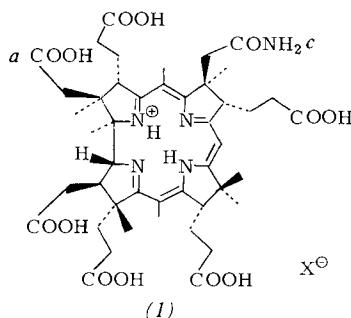
Das fast „verschollene“ Anthemol (3) konnte durch das bewährte Eintopfverfahren zur Synthese von Allyl- und Dienylalkoholen synthetisiert werden. Überraschenderweise entstehen bei der Metallierung von (1) neben der Penta-dienylkalium-Verbindung (2a) die Isomere (2b) und (2c), die energetisch bevorzugt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



Die Verwendung von CO₂ in der organischen Synthese, z. B. zur Herstellung von (2), erforderte bisher 100–200 °C und 5–200 atm. Katalysatoren wie MoCl₅/PPh₃, AlCl₃/PPh₃ etc. ermöglichen nun das Arbeiten unter Normalbedingungen.

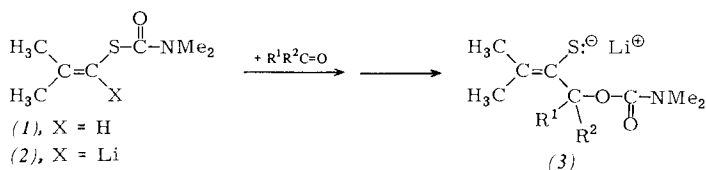


Metallfreie Corrinoide in Gramm-Mengen bildet das Purpurbakterium *Rhodopseudomonas sphaeroides* unter Cobaltmangelbedingungen; es handelt sich um (1) und das entsprechende a,c-Diamid. Derartige Verbindungen könnten u. a. als Ausgangsmaterial für Vitamin-B₁₂-Analoge mit anderen Metallen verwendet werden.

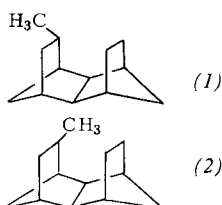


Die biologisch inaktiven gelben metallfreien Corrinoide, die von Bakterien in größeren Mengen produziert werden, sind möglicherweise für die Synthese von Vitamin-B₁₂-Antimetaboliten zu gebrauchen. Die Röntgen-Strukturanalyse einer „gelben“ (Co(CN)₂-haltigen) Modellverbindung ergab, daß die Seitenkette 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 tBuLi. 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 α-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. Kopenhagen

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

Struktur metallfreier Corrinoide aus *Rhodopseudomonas sphaeroides*

G. Schlingmann, B. Dresow, V. B. Kopenhagen, 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)

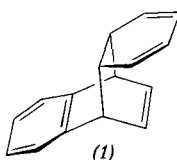
α-Carbamoyloxymethyl-substituierte Lithiumthiolate aus 1-(N,N-Dimethylcarbamoylthio)-2-methyl-1-propenyllithium

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^{3,6}.0^{2,7}]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.

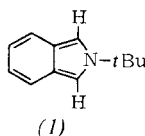


W. Grimme und H. G. Köser

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

9,10-Benzo-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen, ein Diels-Alder-Addukt aus Benzol und Naphthalin

Eine „Rarität“ unter den bicyclischen 10 π -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.

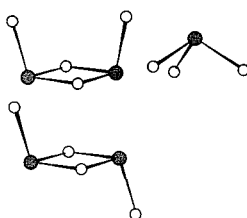


R. Kreher und G. Use

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 Ba₄Sb₄Se₁₁ enthalten. Die formale Verknüpfung von Pyramiden zu zweikernigen Gebilden war bei Sb^{III}-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 Ba₄Sb₄Se₁₁

Das Molekül O=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 [10^2 Nm^{-1}], die Bindungsgrade 1.9 bzw. 2.01. OSiS ist die erste Si^{IV}-Verbindung mit Si=S-Doppelbindung.

H. Schnöckel

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

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

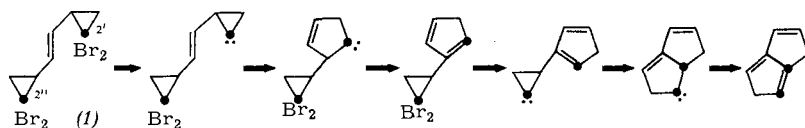
Der erste Komplex eines homocyclischen Schwefeloxids – das seinerseits durch die ebenfalls beispiellose Dimerisierung von S₆O entsteht – ist die Titelverbindung, die sich bei -50°C aus S₆O, SbCl₅ und dem Solvens CS₂ bildet. Im Kristall besitzen die SbCl₅-Gruppen zusammen mit den brückenbildenden O-Atomen annähernd oktaedrische Geometrie. Die Konformation des S₁₂-Ringes im Komplex unterscheidet sich drastisch von der in *cyclo*-S₁₂.

R. Steudel, J. Steidel und J. Pickardt

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

Dimerisierung von S₆O zu S₁₂O₂: Kristallstrukturanalyse von S₁₂O₂ · 2 SbCl₅ · 3 CS₂

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

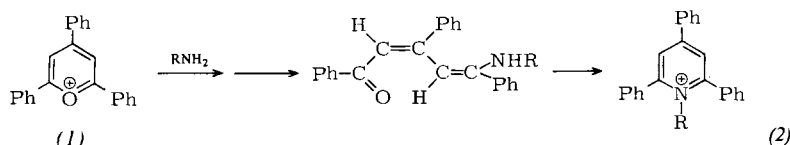


U. H. Brinker und I. Fleischhauer

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

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

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

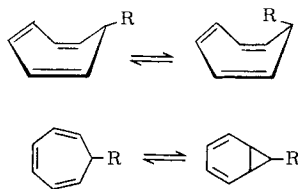


A. R. Katritzky, R. H. Manzo, J. M. Lloyd und R. C. Patel

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

Mechanismus der Perylum/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°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 $25^\circ\text{C}/1$ bar quantitativ abläuft (vermutlich über SeCO und HSeCOOH), läßt jedoch hoffen, daß ein solcher Kreisprozeß gefunden werden kann.

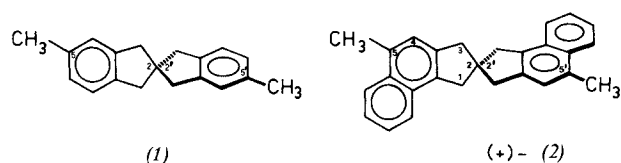


N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe und F. Morimoto

Angew. Chem. 92, **317**...318 (1980)

Carbonmonoxid/Wasser als Reduktionsmittel: Bildung von Selen 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.

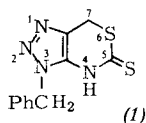


H. Neudeck und K. Schlögl

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

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

Ein neuer Heterocyclus (1) vom Typ $\text{C}_2\text{N}_3\text{-C}_4\text{NS}$, der wegen seiner Ähnlichkeit mit Purinen als potentielles Arzneimittel interessieren dürfte, wurde aus einem Triazololderivat hergestellt. (1) kann leicht *S*-methyliert und weiter abgewandelt werden.

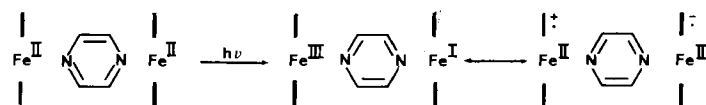


A. Albert und A. Dunand

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).

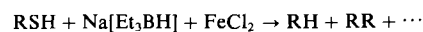


J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bünzel

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°C zu erhalten. Das Verfahren eignet sich für aromatische, benzyliche und aliphatische Thiole; statt FeCl_2 kann auch CoCl_2 verwendet werden. Andere Chloride sind weniger wirksam.

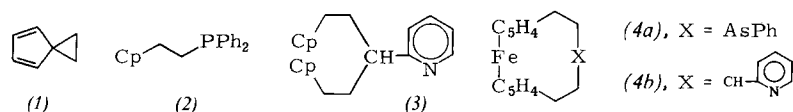


H. Alper und T. L. Prince

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 Ph_2PLi 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 (4*a*) bzw. (4*b*).

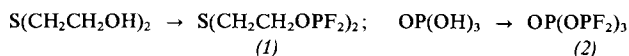


Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann

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

Verknüpfung bewährter Donorgruppen der Organübergangsmetallchemie zu Vielelektronenliganden

Vielzählige Liganden aller Art mit —OPF₂-Gruppen sind durch Umsetzung von organischen oder anorganischen Verbindungen ROH mit Bis(difluor-phosphino)sulfid (S(PF₂)₂) zugänglich. Typische Beispiele sind die Synthesen von (1) und (2).



Die Rekordkopplungskonstante von 28954 Hz (¹J(¹⁹⁵Pt¹¹⁹Sn)) – die bisher größte Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung hinweg – wurde an *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂] gefunden. Platin-Phosphan-Komplexe sind in Kombination mit SnCl₂ hervorragende Homogenkatalysatoren für Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen. Die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie ist außerordentlich empfindlich gegen Veränderungen der Koordinationssphäre und empfiehlt sich daher zur Strukturuntersuchung derartiger Katalysatoren.

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

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

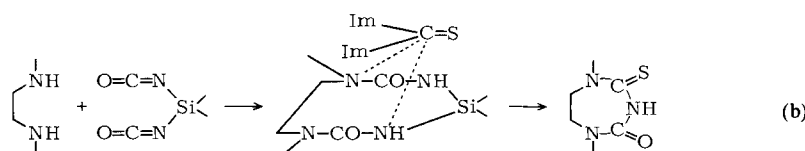
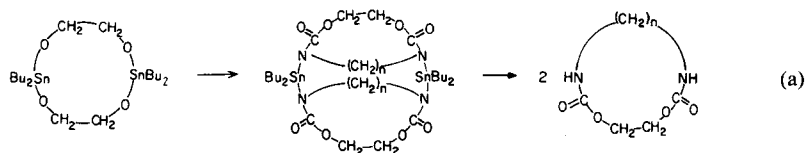
Allgemeine Methode zur Synthese vielzähliger Fluorophosphan-Liganden

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

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

¹⁹⁵Pt-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) Bu₂SnO und b) Me₂Si(NCO)₂ (oder Me₂Si(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)

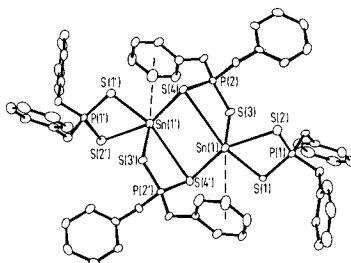
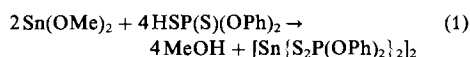
Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung makrocyclischer Dicarbamate

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 η⁶-C₆H₅-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 η⁶-C₆H₅-Sn^{II}-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.