

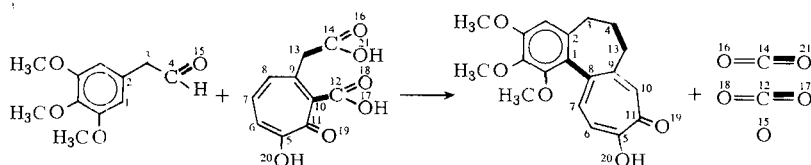
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

92/ 7
1980

Inhalt - Aufsätze

Syntheseplanung, Strukturanalyse, Ermittlung von Reaktionsmechanismen – das sind nur drei der aktuellen Gebiete, auf denen das PMCD mit teilweise verblüffendem Erfolg angewendet werden kann. Mit diesem Prinzip, das auf einer algebraischen Theorie der konstitutionellen Chemie beruht, lassen sich viele Fragen als Optimierungsprobleme formulieren und mit Computern in der Regel in weniger als einer Sekunde lösen.

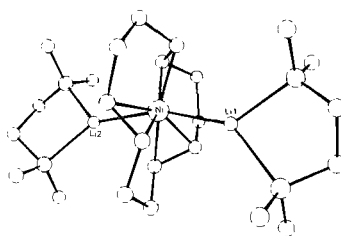


C. Jochum, J. Gasteiger und I. Ugi

Angew. Chem. 92, **503**...513 (1980)

Das Prinzip der minimalen chemischen Distanz (PMCD)

Verbindungen aus Alkalimetallen, Übergangsmetallen, Olefinen oder N₂ (side-on!) und sonst (fast) nichts sind an sich schon erstaunlich genug; darüber hinaus zeichnen sich manche dieser neuartigen Komplexe durch bemerkenswerte Eigenschaften aus. Kristallstrukturanalysen sollen helfen, den Bindungsverhältnissen in dieser Stoffklasse auf die Spur zu kommen. (Beispiel: [Li(TMEDA)]₂Ni(CDT).)

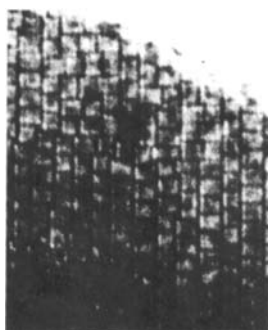


K. Jonas und C. Krüger

Angew. Chem. 92, **513**...531 (1980)

Alkalimetall-Übergangsmetall- π -Komplexe

Bei der Direktabbildung von Kristallstrukturen im Elektronenmikroskop („lattice imaging“) wird beinahe atomare Auflösung erreicht. Mit dieser Methode lassen sich sehr kleine Defekte, Fehler in der Abfolge von Baugruppen und Atomschichten und sogar Baufehler nachweisen, die kleiner als eine Elementarzelle sind. Das Strukturprinzip kleinster geordneter Bereiche kann auch dann noch bestimmt werden, wenn die Röntgen-Strukturanalyse versagt.



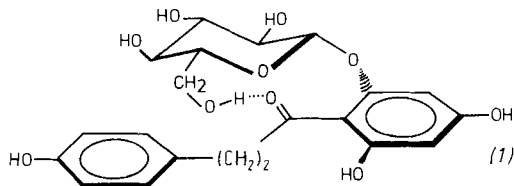
R. Gruehn und W. Merten

Angew. Chem. 92, **531**...546 (1980)

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – eine noch junge Untersuchungsmethode der Festkörperchemie

Inhalt - Zuschriften

Die Affinitätschromatographie zuckerbindender Proteine gelingt an einem Gel aus dem natürlichen β -Glykosid (1), bei dem der Aglykenteil vernetzt wird und der Zuckerteil intakt bleibt.

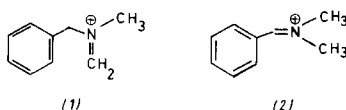


J.-T. Lin und R. Kinne

Angew. Chem. 92, **547**...548 (1980)

Ein Polymer aus Phlorrhizin als Affinitäts-gel für zuckerbindende Proteine

Die massenspektrometrische Analyse von Alkylidenammonium-Ionen wie (1) und (2) war bisher nicht möglich. Durch Kombination von Felddesorption (FD) und Stoßaktivierung (CA) gelingt die Erzeugung intakter Ionen aus den Salzen und die Fragmentierung dieser Ionen.

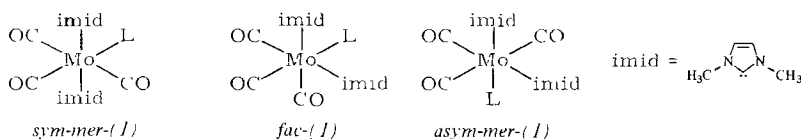


H. J. Veith

Angew. Chem. 92, **548**...550 (1980)

Stoßinduzierte Fragmentierungen von Alkylidenammonium-Ionen

Ungewöhnliche Isomerisierungen wurden bei den neuen Dicarbenmetall-Komplexen (1) beobachtet: Die drei Isomere wandeln sich über elektrochemische Redox-Prozesse ineinander um (L = Cyclohexylisocyanid, PEt_3 , PPh_3).

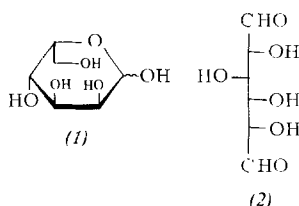


R. D. Rieke, H. Kojima und K. Öfele

Angew. Chem. 92, **550**...551 (1980)

Elektrochemische Oxidation von Dicarben-Komplexen des Typs $(\text{Carben})_2\text{MoL}(\text{CO})_3$: Gegenseitige Umwandlung dreier Isomere über elektrochemische Redox-Prozesse

Neue Reduktionsreaktionen mit Boranen in der Zuckerchemie haben es erstmals ermöglicht, wasserfreie, feste L-Gulose (1) zu gewinnen (mit Et_2BH). Aus dem gleichen Edukt kann wasserfreie, feste D-glucio-Hexodialdose (2) hergestellt werden (mit 1. $(\text{EtBO})_3$ und 2. Et_2BH).

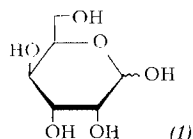


W. V. Dahlhoff, P. Idelmann und R. Köster

Angew. Chem. 92, **552**...553 (1980)

L-Gulose oder D-glucio-Hexodialdose aus D-Glucurono-6,3-lacton durch gelenkte Reduktionen

Durch Zusammenwirken von Borandiyl-Schutzgruppen und reduzierenden Boranen ist es gelungen, erstmals reine, feste, wasserfreie D-Gulose (1) herzustellen. Die dreistufige Reaktion verläuft quantitativ.

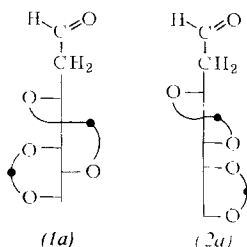


R. Köster, P. Idelmann und W. V. Dahlhoff

Angew. Chem. 92, **553** (1980)

Reine D-Gulose aus D-Gulono-1,4-lacton

Offenkettige 2-Desoxyhexosen mit den difunktionellen Ethylborandiyl-Schutzgruppen sind in einem Schritt aus den entsprechenden (cyclischen) ungeschützten 2-Desoxyhexosen zugänglich. (1a) steht mit $\approx 20\%$ des 3,4:5,6-Isomers im Gleichgewicht; neben (2a) bilden sich ca. 15% 3,5:4,6-Isomer. (Der dicke Punkt symbolisiert die BEt -Gruppe.)

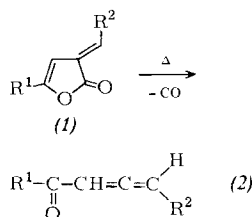


W. V. Dahlhoff und R. Köster

Angew. Chem. 92, **553**...555 (1980)

Einfache, neue Herstellungsmethode für 2-Desoxy-aldehydo-hexosen

Für Überraschungen bei der Blitzpyrolyse sorgen die Lactone (1) und ähnliche Heterocyclen mit „ CO_2 -Teilstruktur“: Unter Eliminierung von CO bilden sie (ungesättigte) Ketone (2).



H.-M. Berstermann, R. Harder, H.-W. Winter und C. Wentrup

Angew. Chem. 92, **555**...556 (1980)

Acylierte Ketenimine und Allene aus Oxazol-5(4H)-onen und Furan-2(3H)-onen

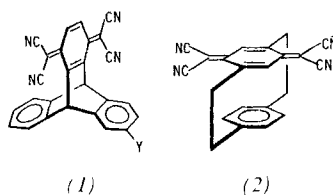
recht:

$$(C_6H_5)_2P \equiv C \equiv P(C_6H_5)_2 \longleftrightarrow (C_6H_5)_2P \overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{C}} \equiv P(C_6H_5)_2$$
$$\begin{aligned} &\rightarrow \{ \text{RCO}-\text{CHCl}-\text{SCl} + \text{RCO}-\text{CCl}_2-\text{S}_3-\text{CCl}_2-\text{COR} \} \\ &\xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}/\text{Pyridin}} \text{RCO}-\text{CS}-\text{OCH}_3 \end{aligned}$$

(I)

$$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\equiv\text{N}^+-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+\equiv\text{N}^+-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{N}^+ \quad (I)$$

Intramolekulare CT-Wechselwirkung trotz keineswegs paralleler Donor- und Acceptor-Einheiten besteht in (1), $Y = H, OCH_3$. Die Wechselwirkung in (1) ist sogar stärker als in (2), dessen Donor- und Acceptor-Einheiten parallel angeordnet sind.

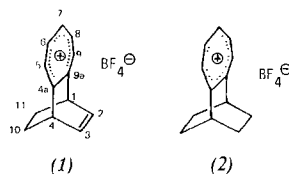


K. Yamamura, T. Nakazawa und I. Murata

Angew. Chem. 92, **565**...566 (1980)

1,4-Dihydro-1,4-bis(dicyanmethylen)tripitycene; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung

Um die Bedingungen für intramolekulare CT-Wechselwirkung zwischen nichtparallelen Donor- und Acceptor-Einheiten zu erforschen, wurden die Tropyliumsalze (1) und (zum Vergleich) (2) synthetisiert. In einem angeregten Zustand zeigt (1) starke CT-Wechselwirkung; die Stabilisierung von (1) (und von (2)) gegenüber dem Tropylium-Ion im Grundzustand ist dagegen auf die Überbrückung zurückzuführen.

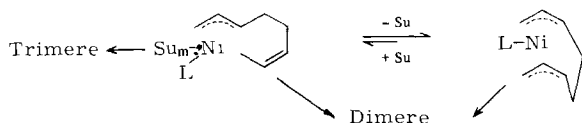


T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo und I. Murata

Angew. Chem. 92, **566**...567 (1980)

1,4-Dihydro-1,4-ethano-benzotropylium-tetrafluoroborat; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung

Der Einfluß von Liganden auf das Ergebnis einer metallkatalysierten Reaktion wurde am Beispiel der Bildung von Dimeren und Trimeren aus Butadien mit Ni^0/PR_3 untersucht. Eine multilineare Regressionsanalyse zeigte, daß die Oligomerenverteilung weitgehend von „sterischen“ Faktoren der Liganden abhängt. Große und kleine Kegelöffnungswinkel begünstigen die Cyclotrimerisation, auch zunehmender Donorcharakter wirkt in diesem Sinn. (Su = Substrat = Butadien, $m = 0$ oder 1.)

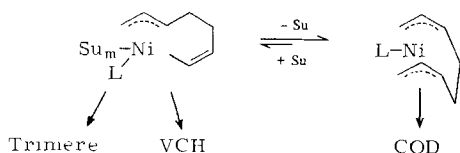


P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann

Angew. Chem. 92, **567**...569 (1980)

Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: Dominanz „sterischer“ Faktoren bei der Steuerung der Oligomerenverteilung

Die Cyclodimerenverteilung bei der Ni^0/PR_3 -katalysierten Oligomerisation von Butadien hängt von „elektronischen“ Faktoren der Liganden ab. Zusätzlich muß ein gegensinniger Effekt berücksichtigt werden, und zwar eine ligandinduzierte relative Aktivierung oder Hemmung des produktbildenden Reaktionsschritts. (VCH = Vinylcyclohexan, COD = 1,5-Cyclooctadien, Su = Substrat = Butadien, $m = 0$ oder 1.)

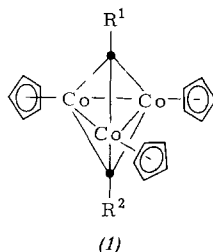


P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann

Angew. Chem. 92, **569**...570 (1980)

Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: „Elektronische“ Faktoren bei der Steuerung der Cyclodimerenverteilung

Die Spaltung der $C\equiv C$ -Bindung mit $CpCo(CO)_2$ eröffnet den Zugang zu Biscarbin-Clustern wie (1) auf dem denkbar einfachsten Weg. Bis(trimethylsilyl)butadiin und -hexatriin bilden bei dieser Reaktion u. a. Komplexe mit zwei Cluster-Einheiten. Alle diese Komplexe sind möglicherweise als Modelle für H/D-Austauschreaktionen und die Hydroformylierung geeignet.

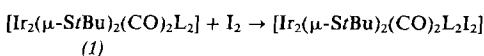


J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt

Angew. Chem. 92, **570**...572 (1980)

Biscarbin-Cluster durch Alkinspaltung: Eine allgemeine Reaktion

Die kleine Familie der Iridium(II)-Komplexe hat neue Mitglieder bekommen. Die unten skizzierte Reaktion führt bei (1), $L = CO$ und $L = PMe_3$ zu je zwei Isomeren, die sich nicht ineinander umwandeln. Das Produkt mit $L = PMe_2Ph$ wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

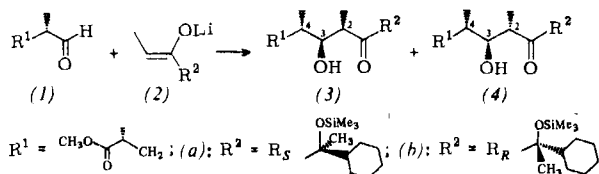


J.-J. Bonnet, P. Kalck und R. Poilblanc

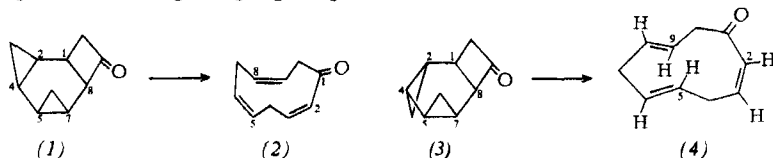
Angew. Chem. 92, **572**...573 (1980)

Neue zweikernige Iridium(II)-Komplexe durch oxidative Addition von I_2 an $[Ir_2(μ-SrBu)_2(CO)_2L_2]$

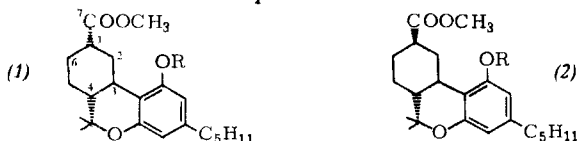
Die 3,4-Stereochemie von Aldoladdukten lässt sich mit dem neuen, chiralen, gut zugänglichen Enolat-Reagens (2) erstmals kontrollieren; d. h. aus dem chiralen Aldehyd (1) kann sowohl das 3,4-*anti*- als auch das 3,4-*syn*-Aldoladdukt (3) bzw. (4) als überwiegendes Produkt gewonnen werden: (2a) bildet (3a) und (4a) im Verhältnis 15:1, mit (2b) entstehen (3b) und (4b) im Verhältnis 1:10.



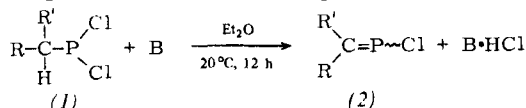
Die Ringöffnung der neuen *cis*-/*trans*-isomeren Ketone (1) und (3) führt bei 150 bzw. 300 °C unter $[\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion zu den Cyclodecatrienonen (2) (100%) bzw. (4) (88%) + (2) (5%). Diese Reaktionen sind eindrucksvolle Beispiele für die Begünstigung kooperativer Prozesse in Tris- σ -homobenzolen.



Die ungewöhnliche Umwandlung einer äquatorialen CO_2Me -Gruppe in eine axiale wird am Hexahydrocannabinolskelett beobachtet [(2a) \rightarrow (1a), R = Ac]. Bei den Methylethern findet dagegen die erwartete Reaktion statt [(1b) \rightarrow (2b), R = Me]. Die Epimerisierung von (2a) in Gegenwart starker Basen wird auf das fünf C-Atome entfernte potentielle Phenolat-Ion zurückgeführt.

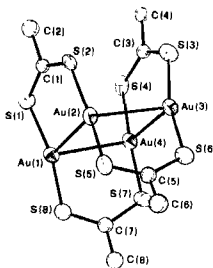


Wertvolle Synthesebausteine - die acyclischen *P*-chlorierten P^{III} -Verbindungen (2) mit der Koordinationszahl 2 - sind aus den Dichlorphosphanen (1) mit Basen leicht zugänglich. Möglicherweise eröffnet (2), R = Ph, R' = SiMe₃, einen Weg zu $\text{P}=\text{C}$ -Dreifachbindungen.



Struktur/Wirkung-Beziehungen bei chiralen Arzneimitteln lassen sich nur dann untersuchen, wenn die absolute Konfiguration bekannt ist. Die linksdrehende Form des Cancerostatics Isophosphamid hat nach der Röntgen-Strukturanalyse *S*-Konfiguration.

Einen Au_4 -Rhombus enthält der neue Komplex $[\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4]$, der durch kurze Au—Au-Abstände und weitgehende Mischung von Metall- und Ligandorbitalen charakterisiert ist. (1) entsteht aus NaAuCl_4 und CH_3CSSH und bildet rote, luftbeständige Kristalle.



Interessante Konsequenzen für neue theoretische Ansätze könnte die im Titel genannte neuartige Beziehung haben, die für den Elektronentransfer zwischen zwei Übergangsmetallkomplexen (im Begegnungskomplex) gefunden wurde. Reaktion (a) ist ein Beispiel. Bisherige Theorien sahen die nachgewiesene Selektivität nicht vor.

$$RG = \frac{k_{\text{et}} \cdot K_0[\text{Ox}][\text{Red}]}{1 + K_0[\text{Red}]} \quad (\text{a})$$

S. Masamune, Sk. A. Ali, D. L. Snitman und D. S. Garvey

Angew. Chem. 92, **573**...575 (1980)

Aldolkondensation mit hoher Stereoselektivität durch Verwendung eines enantioselektiven chiralen Enolats

H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler und H. Fritz

Angew. Chem. 92, **575**...577 (1980)

cis-/*trans*-Tris-[2.1.1]- σ -homobenzole; Synthesen und Stereochemie der $[\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversionen

R. Mechoulam, N. Lander, I. Tamir, Z. Ben-Zvi und Y. Kimmel

Angew. Chem. 92, **577**...578 (1980)

Basekatalysierte Umwandlung einer äquatorialen in eine axiale Methoxycarbonylgruppe aufgrund einer Substituenten-1,5-Fernwirkung

R. Appel und A. Westerhaus

Angew. Chem. 92, **578** (1980)

$\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{P}-\text{Cl}$, das erste *P*-halogenfunktionalisierte Methylenphosphan

D. A. Adamiak, M. Gdaniec, K. Pankiewicz und W. J. Stec

Angew. Chem. 92, **578**...579 (1980)

Absolute Konfiguration des Cancerostatics *S*(-)-Isophosphamid

O. Piovesana und P. F. Zanazzi

Angew. Chem. 92, **579**...580 (1980)

Gold(I)-Gold(I)-Wechselwirkungen im tetrameren Gold(I)-dithioacetat

H.-M. Huck und K. Wieghardt

Angew. Chem. 92, **580**...581 (1980)

„Outer-sphere“-Elektronentransferreaktionen: Eine neuartige, lineare Beziehung zwischen der Selektivität und dem Normalpotential des Reduktionsmittels

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 1980)

Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
92 (1980)		19 (1980)		92 (1980)		19 (1980)
417	C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus	429		479	B. Krebs und H.-U. Hürter	481
429	E. J. M. Helmreich und H. W. Klein	441		480	B. Eisenmann und H. Schäfer	490
445	G. Binsch und H. Kessler	411		481	D. Mootz und M. Steffen	483
463	W. Steglich, B. Steffan, L. Kopanski und G. Eckhardt	459		481	H. Nöth und H. Pommerening	482
464	D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer	456		483	H. Seltzer, S. Gäb und F. Korte	474
465	M. Christl, R. Lang, R. Herbert und G. Freitag	457		483	B. Franck, G. Bringmann und G. Flohr	460
466	H. Leininger und M. Christl	458		484	B. Franck und H.-P. Gehrken	461
468	R. Gompfer und A. Schmidt	463		486	Y. Köksal, P. Raddatz und E. Winterfeldt	472
469	J. Mulzer, M. Zippel und G. Brüntrup	465		487	F. H. Köhler, K.-H. Doll und W. Pröbldorf	479
470	J. Mulzer und T. Kerkmann	466		488	W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker	485
471	W. Offermann und F. Vögtle	464		490	A. Mannschreck, M. Mintas, G. Becher und G. Stühler	469
473	B. Koppenhoefer, K. Hintzer, R. Weber und V. Schurig	471		492	H. J. Bestmann, H. L. Hirsch, H. Platz, M. Rheinwald und O. Vostrowsky	475
474	M. Böhme, W. Pfeiderer, E. F. Elstner und W. J. Richter	473		493	H. Schäfer-Stahl und R. Abele	477
475	H.-O. Stühler	468		494	C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. Dean Wilson und R. C. Ryan	478
476	H.-F. Klein, J. Groß und J. O. Besenhard	491		496	P. Jutzi, A. Karl und P. Hofmann	484
477	R. Schöllhorn, W. Schramm und D. Fenske	492		497	M. Schlosser und M. Stähle	487
478	B. Weinberger und W. P. Fehlhammer	480		499	R. Domesle und R. Hoppe	489

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thiesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering, G. Tölg, E. Vogel, K. Weissmehl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14036 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14031 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 21 vom 1. 10. 1979.



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 900 440, D-6000 Frankfurt. Telephon (0611) 791 71. Telex 412 526 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: \$ 175.00 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., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441