

ANGEWANDTE CHEMIE

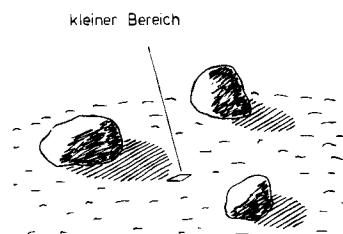
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

93/6-7
1981

Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (6/7) 495-626 (1981) · ISSN 0044-8249

Ein Denkmodell für die Entstehung des Lebens geht von einer Folge physikalisch und chemisch plausibler Modellschritte aus, die zur Selbstorganisation der Materie führt. Als Antriebskraft wird u. a. die periodische Temperaturänderung auf einem präbiotischen Planeten angesehen. – Die Betrachtung ermöglicht Aussagen über Vorbedingung, logisches Gerüst und Organisationsstruktur evolutiver Prozesse.

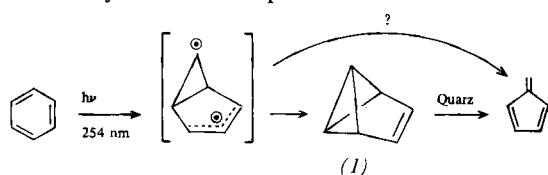


H. Kuhn und J. Waser

Angew. Chem. 93, 495...515 (1981)

Molekulare Selbstorganisation und Ursprung des Lebens

Benzvalen (I), das am besten untersuchte Valenzisomer des Benzols, wurde 1967 erstmals auf dem unten skizzierten Weg erhalten. Die Wechselwirkung mit dem σ -System verleiht der Doppelbindung des hochgespannten Kohlenwasserstoffs (I) außerordentliche Reaktivität. – Benzvalen-Folgeprodukte werden systematisch besprochen.



M. Christl

Angew. Chem. 93, 515...531 (1981)

Benzvalen – Eigenschaften und Synthesepotential

Detaillierte Kenntnisse über Aggregate aus Atomen, kleinen Ionen und/oder kleinen Molekülen in der Gasphase, die durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden, sind durch neue experimentelle Techniken und ausgedehnte ab-initio-Rechnungen gewonnen worden. Oft ergänzen sich Theorie und Experiment hinsichtlich der verlässlichen Aussagen.

P. Schuster

Angew. Chem. 93, 532...553 (1981)

Zwischenmolekulare Kräfte – Ein Beispiel für das Zusammenwirken von Theorie und Experiment

Aussagen über sehr schnelle intramolekulare Vorgänge, z. B. die Rotation von Methylgruppen, sind durch Messung der Dipol-Dipol- und Quadrupol-Relaxationszeiten möglich. Als Alternative zu den üblichen Linienformanalysen empfiehlt sich die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten. Mit dieser Methode kann der durch NMR-Spektroskopie erfassbare Bereich sowohl nach hohen als auch nach niedrigen Energiebarrieren hin ausgedehnt werden.

J. B. Lambert, R. J. Nienhuis und J. W. Keepers

Angew. Chem. 93, 553...566 (1981)

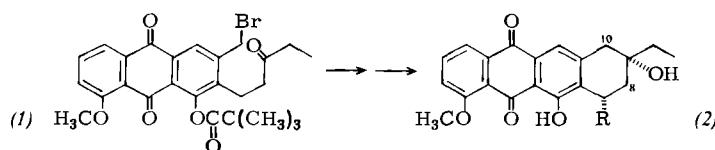
Kinetik intramolekularer Reaktionen aus Relaxationszeitmessungen [Neue analytische Methoden (21)]

Bei Konformationsuntersuchungen an *N*-methylierten Oligoazacyclohexanen ist es zweckmäßig, die Energiebarriere für die *N*-Methylinversion in zwei „Halbbarrieren“ für die Schritte äquatoriale Form [z. B. (1e)] → Übergangszustand und axiale Form [z. B. (1a)] → Übergangszustand zu zerlegen, da je nach Meßmethode die eine oder die andere Halbbarriere erfaßt wird. Derartige Überlegungen interessieren besonders bei Verbindungen mit mehreren methylierten Stickstoffatomen im Sechsring.

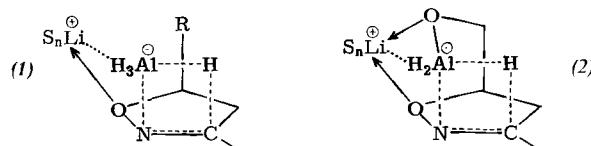


Inhalt - Zuschriften

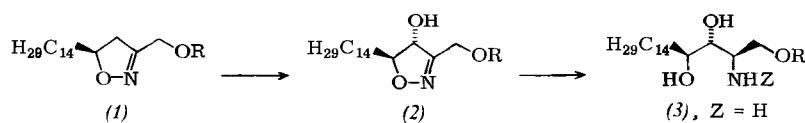
Die als Antibioticum interessierende, natürlich vorkommende Titelverbindung (2) wurde erstmals synthetisiert. Schlüsselschritt war die Cyclisierung des 2,3-dialkylierten Anthrachinons (1), die mit 70% Ausbeute verlief.



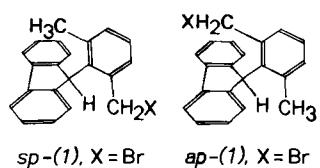
Substituenteneffekte auf die asymmetrische Induktion bei Hydrid-Additionen wurden an Isoxazolin-Derivaten untersucht; die Ergebnisse, die für die Synthese von hydroxylierten Aminosäuren, Sphingolipidbasen oder Aminozukern von Bedeutung sind, lassen sich mit den Modellen (1) und (2) rationalisieren.



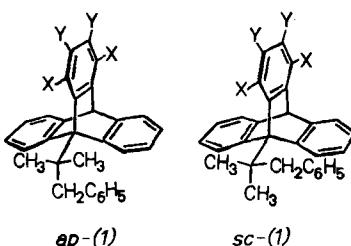
Die bisher kürzeste und effektivste Phytosphingosin-Synthese gelang nach einem Konzept, nach dem verschiedene Aminozucker einfach „zusammengebaut“ werden können. Die beiden entscheidenden Schritte bei der Herstellung der Titelverbindung (3), die hochstereoselektiv verlaufen, sind die Hydroxylierung des Isoxazolins (1) und die LiAlH4-Reduktion von (2).



Die rotameren Fluoren-Derivate *sp*-(1) und *ap*-(1) zeigen unterschiedliches Verhalten: die *sp*-Form setzt sich in S_N2 -Reaktionen schneller um als die *ap*-Form; an S_N1 -Reaktionen – z. B. Erhitzen in $CF_3CO_2H/CHCl_3$ – beteiligt sich hingegen nur das *sp*-Rotamer.



Die Rotationsbarriere in Verbindungen vom Typ (1), deren stabiles Rotamer die *ap*-Form ist, hängt sehr stark von der Größe des *peri*-Substituenten ab: In den Derivaten mit $X=F$ und OCH_3 ist die Barriere kleiner, in den Derivaten mit $X=CH_3$ und Cl größer als in der Stammverbindung mit $X=H$.



A. R. Katritzky, R. C. Patel und F. G. Riddell

Angew. Chem. 93, 567 ... 575 (1981)

N-Methylinversionsbarrieren in sechsgliedrigen Ringen

K. Krohn

Angew. Chem. 93, 575 ... 576 (1981)

Synthese von (\pm)-13-Desoxo-11-desoxydaunorubicinon

V. Jäger, W. Schwab und V. Buß

Angew. Chem. 93, 576 ... 578 (1981)

Modellreaktionen zur stereokontrollierten Synthese von Aminopolyolen; Reduktion von Isoxazolinen mit freier oder geschützter Hydroxygruppe in 4-Position oder in Seitenketten

W. Schwab und V. Jäger

Angew. Chem. 93, 578 ... 579 (1981)

4-Hydroxylierung von Isoxazolinen; Synthese von *rac*-Phytosphingosin (*ribo*-2-Amino-1,3,4-octadecantriol)

S. Murata, S. Kanno, Y. Tanabe, M. Nakamura und M. Ōki

Angew. Chem. 93, 579 ... 580 (1981)

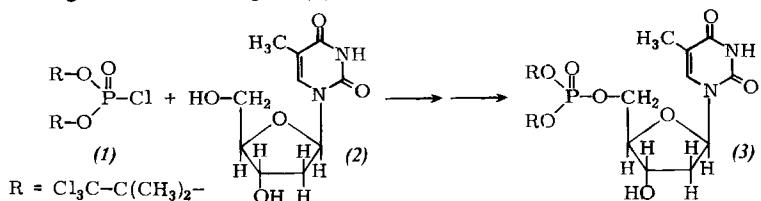
Unterschiedliches Verhalten der Rotamere von 9-(2-Bromomethyl-6-methylphenyl)fluoren in Substitutionsreaktionen

G. Yamamoto, M. Suzuki und M. Ōki

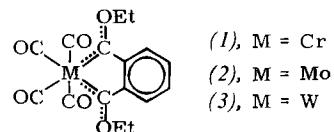
Angew. Chem. 93, 580 ... 581 (1981)

peri-Substituenteneffekte auf die Rotationsbarriere von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)triptycen

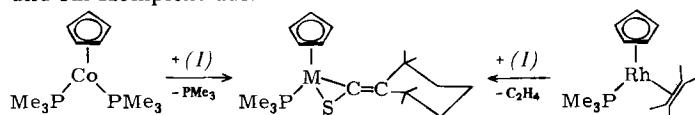
Zum selektiven Schutz der 5'-Position von Thymidin (2) ist das Reagens (1), $R = Cl_3C-C(CH_3)_2$, geeignet. Die Schutzgruppe übersteht alle für Oligonucleotid-Synthesen notwendigen Reaktionen. Durch reduktive Abspaltung der Reste R kann dann – ohne intermediär nochmals eine freie 5'-OH-Gruppe zu erzeugen – das 5'-Phosphat (3) erhalten werden.



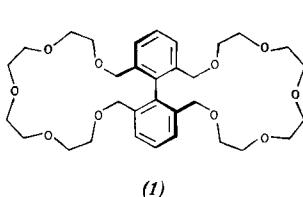
***o*-Dilithiobenzol addiert sich an Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram; Alkylierung der Intermediate führt zu den 1,4-chelatisierten Biscarbenkomplexen (1)–(3), die als permanganatfarbene bis schwarze Blättchen bei Raumtemperatur stabil sind. Spektroskopische Studien weisen auf eine verzerrte oktaedrische Struktur dieser Verbindungen hin.**



Als Modellsubstanzen für die komplexchemische Fixierung von CO_2 interessieren CS_2 und analoge Liganden wie 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (1). Dieser Ligand zeichnet sich durch die Bildung einkerniger Co- und Rh-Komplexe aus.



Der makrobicyclische Polyether (1) ist das erste „kleine“ Modellsystem, das eine Bindungscooperativität aufweist. Durch 600 MHz- 1H -NMR-Studien ließ sich zeigen, daß Bindung eines $Hg(CN)_2$ an (1) dessen Bindungsfähigkeit für ein zweites $Hg(CN)_2$ um den Faktor zehn vergrößert.



σ -Alkyl-Eisenporphyrine sowohl mit Fe^{II} als auch mit Fe^{III} können aus Carben-Eisen(II)-porphyrinen durch cyclovoltammetrische Reduktion erzeugt werden. $(TPP)Fe(HC=CPh_2)$ – ein σ -Vinyl- Fe^{II} -Komplex – wurde auch unabhängig aus $(TPP)Fe(ClO_4)$ und $BrMg-CH=CPh_2$ synthetisiert; seine Eigenschaften gleichen denen des Produkts der $(2e + H^+)$ -Reduktion von $(TPP)Fe(:C=CPh_2)$.

H. A. Kellner, R. G. K. Schneiderwind, H. Eckert und I. K. Ugi

Angew. Chem. 93, 581 ... 582 (1981)

Bis(2,2,2-trichlor-1,1-dimethylethyl)-monochlorophosphat, ein selektives Reagens für Phosphorylierung und Schutz der 5'-OH-Gruppe von Nucleosid-Derivaten

E. O. Fischer, W. Röll, U. Schubert und K. Ackermann

Angew. Chem. 93, 582 ... 583 (1981)

Synthese eines neuartigen Biscarben-Komplextyps

H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann

Angew. Chem. 93, 583 ... 584 (1981)

Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit CS_2 -analoger Koordination eines Thioketens

J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood und L. Marshall

Angew. Chem. 93, 584 ... 585 (1981)

Allosterische Effekte: Bindungscooperativität in einer Modellverbindung mit Untereinheiten

D. Lexa, J. M. Savéant, J. P. Battioni, M. Lange und D. Mansuy

Angew. Chem. 93, 585 ... 587 (1981)

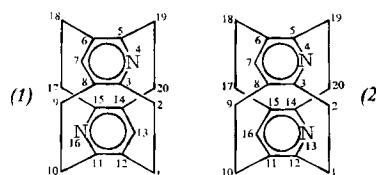
Redox-Beziehung zwischen Carben-Eisen- und σ -Alkyl-Eisenporphyrinen

H. C. Kang und V. Boekelheide

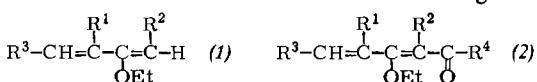
Angew. Chem. 93, 587 (1981)

4,13-Diaza[24](1,2,4,5)cyclophan und 4,16-Diaza[24](1,2,4,5)cyclophan

Ein Cyclophan-Analogon des Pyrazins und somit als Komplexligand von besonderem Interesse ist das 4,16-Diaza[24](1,2,4,5)cyclophan (1). Es wurde wie sein 4,13-Diaza-Isomer (2) durch Gasphasenpyrolyse synthetisiert.



2-Ethoxybutadiene – als Enolether α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen vielseitig verwendbare Synthone – können als Alkyl- und Aryl-substituierte Derivate (1) wie auch als Acyl-Derivate (2) aus primären Alkylhalogeniden, Carbonsäure-Derivaten und Aldehyden hergestellt werden. Intermediär auftretende Acylphosphorane cyclisieren zum Teil zu $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphorinen, die in Diels-Alder-Reaktionen als Diene fungieren.

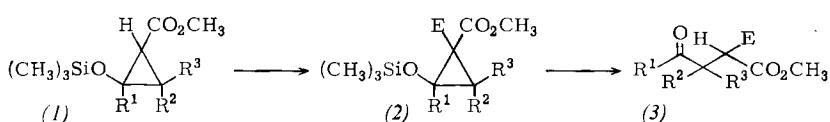


H. J. Bestmann und K. Roth

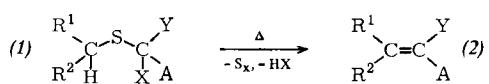
Angew. Chem. 93, 587 ... 593 (1981)

Ein neuer Weg zu 2-Ethoxybutadienen; Diels-Alder-Reaktion von $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphorinen

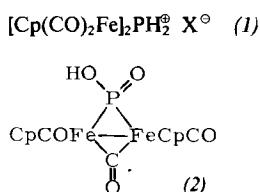
Siloxysubstituierte Cyclopropancarbonsäureester (1) wurden erstmals deprotoniert und zu (2) alkyliert; die hochsubstituierten Cyclopropane (2) ließen sich dann in sehr guten Ausbeuten durch Fluorid-Ionen zu 4-Oxocarbonsäureestern (3) – wertvollen Synthesebausteinen für Naturstoffe – spalten.



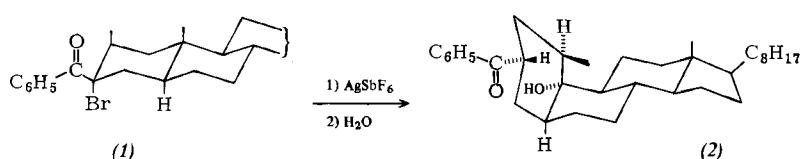
Eine dreistufige Synthese der Acrylsäure- oder Acrylnitril-Derivate (2) geht von Thiolen und α -Halogencarbonsäuren bzw. -nitrilen aus. Die zentrale Zwischenstufe sind die α -Halogensulfide (1), die bei der Gasphasenpyrolyse (2) ergeben; der Mechanismus dieser Umwandlung ähnelt dem der Ramberg-Bäcklund-Reaktion.



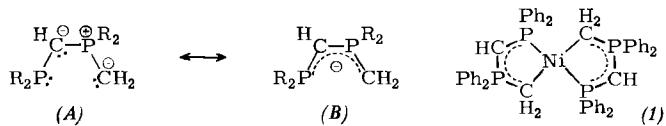
Kristalline, luftstabile, PH_2 -verbrückte Eisenkomplexe (1), $\text{X}=\text{Cl}$, Br oder BPh_4 , konnten erstmals hergestellt werden. Die aktivierten $\text{P}-\text{H}$ -Bindungen ermöglichen die Synthese von Derivaten, z. B. des Diferriophosphinsäure-Derivats (2), einer neutralen, im Kristall dimeren Verbindung.



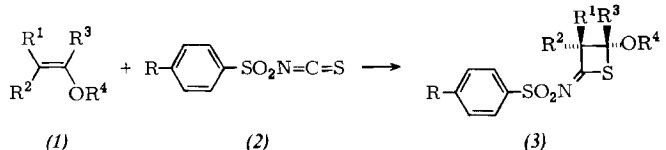
Nur selten gelingen regio- und stereoselektive Synthesen über Carbenium-Ionen so gut wie die γ -Hydroxylierung von Cyclohexan-Derivaten über α -Acylcarbenium-Ionen. Diese Methode ließ sich auch auf Cholestan anwenden: Aus dem Bromid (1) erhielt man in 45% Ausbeute das Hydroxyketon (2).



Eine besonders wirkungsvolle Kombination der Donoreigenschaften von Phosphanen und Phosphor-Yliden gelang in dem durch die mesomeren Grenzstrukturen (A) und (B) charakterisierten Chelat-System. Über Alkalimetall-Zwischenstufen ließ sich mit $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ der zitronengelbe, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Komplex (1) herstellen.



Interessante Konsequenzen für Heteroallen-Cycloadditionen ergeben sich aus der Titelreaktion: Der *cis*-Vinylether (1), $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^4=\text{Et}$, bildet mit (2), $\text{R}=\text{Me}$, $98 \pm 2\%$ *cis*-(3), das partiell zum *trans*-Produkt isomerisiert; ausgehend von *trans*-(1) erhält man dagegen 33–42% *cis*-(3). Die Befunde werden durch die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe erklärt, in der direkter Ringschluß und Rotation um die ursprüngliche π -Bindung in (1) konkurrieren.



I. Böhm, E. Hirsch und H.-U. Reißig

Angew. Chem. 93, 593...594 (1981)

Alkylierung von Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropanen: ein flexibler Weg zu 4-Oxo-carbonsäureestern

J. C. Pommelet, C. Nyns, F. Lahousse, R. Merényi und H. G. Viehe

Angew. Chem. 93, 594...595 (1981)

Eine neue Methode der CC-Verknüpfung: Thermolytische Eliminierung von Schwefel und Wasserstoffhalogeniden aus α -Halogensulfiden

H. Schäfer

Angew. Chem. 93, 595...597 (1981)

P-funktionalisierte Diferriophosphoni-umsalze und komplexstabilisierte Derivate der Phosphinsäure

J.-P. Bégué

Angew. Chem. 93, 597...598 (1981)

Regio- und stereoselektive „long-range“-Hydroxylierung von Cholestanen – ein neuer Weg zu 5α -Steroiden mit *cis*-verknüpften A,B-Ringen

H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahlra

Angew. Chem. 93, 598...599 (1981)

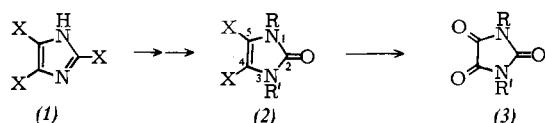
Ein neuer ylidischer Organophosphor-Ligand

E. Schaumann, H.-G. Bäuch und G. Adiwidjaja

Angew. Chem. 93, 600...601 (1981)

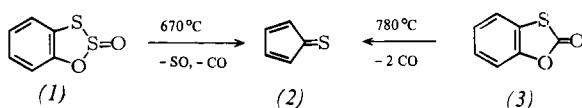
Die überraschende Stereochemie der Cycloaddition von Vinylthern mit Sulfonylisothiocyanaten

Dialkylparabansäuren (3) und andere Produkte können aus den 2(3*H*)-Imidazol-Derivaten (2) erhalten werden. Ein einfacher Zugang zu den Heterocyclen (2) ist die doppelte Alkylierung von substituierten Imidazolen (1); die entstehenden Imidazolium-Salze werden mit NaOH in (2) umgewandelt.

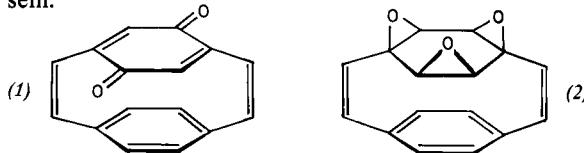


Norbornen und Norbornadien enthalten nichtplanare Doppelbindungen; diese Befunde von ab-initio-Berechnungen wurden jetzt durch Kraftfeldberechnungen („molecular mechanics“) bestätigt. Wenn man die Nichtplanarität der Doppelbindungen in den beiden genannten Verbindungen durch Torsionsspannungen erklärt, kann man denselben Effekt für andere cyclische Olefine voraussagen, u. a. für Cyclopenten.

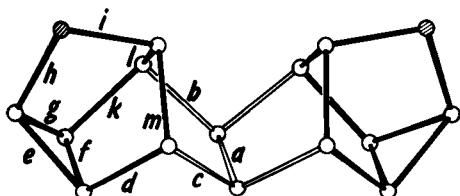
Ein neues cyclisches Thioketon, die Titelverbindung (2), wurde durch Gasphasenpyrolyse aus den Edukten (1) oder (3) erhalten und PE-spektroskopisch identifiziert. (2), ein gelbes Öl, bildet beim Stehen Kristalle.



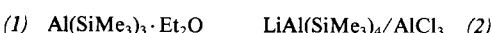
Die Funktionalisierung von Paracyclophandien hat sich als vorteilhafter Weg zu Verbindungen vom Typ (1) und (2) erwiesen; üblich ist die Einführung der funktionellen Gruppen auf einer Vorstufe. Derartige Verbindungen könnten als Modelle zum Studium intramolekularer Wechselwirkungen geeignet sein.



Das neue Hexadecaphosphor-Dianion P₁₆²⁻, aus suspendiertem Na₅P₇ in THF gebildet, konnte mit Ph₄PCl abgefangen werden. Außer den roten Kristallen der Titelverbindung entstanden gelbe, amorphe „höhere Phosphane“.



Um zu testen, ob sich organische Verbindungen mit Me₃Si—Al-Verbindungen wie (1) und (2) nucleophil silylieren lassen, wurden ein Aldehyd, ein Keton und eine Säure mit (1) und (2) umgesetzt. Wesentlichen Einfluß haben Komplexbildner wie Diethylether und AlCl₃. Fazit: Die Reagentien (1) und (2) können zur gezielten nucleophilen Silylierung von Carbonylverbindungen verwendet werden; dabei entstehen α -Hydroxy-trimethylsilyl-Derivate. Vorteilhaft ist das Fehlen unerwünschter Nebenprodukte.



Läßt sich die Alkylaluminium-Verbindung in Ziegler-Natta-Katalysatoren durch eine Silylaluminium-Verbindung ersetzen? Als geeignet für die Polymerisation von Ethylen erwies sich z. B. TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O (5:2). Dies ist der erste Katalysator, bei dem zumindest im ersten Polymerisationsschritt keine Übergangsmetall-Kohlenstoff-, sondern eine Übergangsmetall-Silicium-Bindung vorliegen dürfte.

H. Wamhoff, W. Kleimann, G. Kunz und C. H. Theis

Angew. Chem. 93, 601 ... 602 (1981)

Einfache Synthese von 1,3-Dialkyl-4,5-dihalogen-2(3*H*)-imidazolonen

U. Burkert

Angew. Chem. 93, 602 ... 603 (1981)

Nichtplanare Doppelbindungen und erhöhte Reaktivität in spannungsarmen Olefinen

R. Schulz und A. Schweig

Angew. Chem. 93, 603 ... 605 (1981)

Cyclopentadienthion

I. Erden, P. Gölitz, R. Näder und A. de Meijere

Angew. Chem. 93, 605 ... 606 (1981)

Neue phanartige Moleküle mit *p*-Benzochinon- und Oxahomobenzoleinheiten

H. G. von Schnering, V. Manriquez und W. Höhne

Angew. Chem. 93, 606 ... 607 (1981)

Bis(tetraphenylphosphonium)-hexadecaphosphid, ein Salz mit dem neuen polycyclischen Anion P₁₆²⁻

L. Rösch, G. Altnau und W. H. Otto

Angew. Chem. 93, 607 ... 608 (1981)

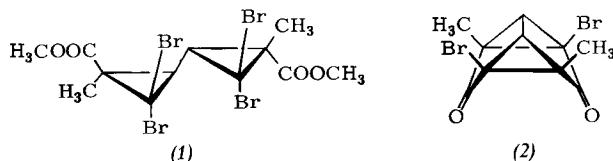
Einfache nucleophile Silylierungsreaktionen an Carbonylfunktionen mit Trimethylsilylaluminium-Verbindungen

L. Rösch und G. Altnau

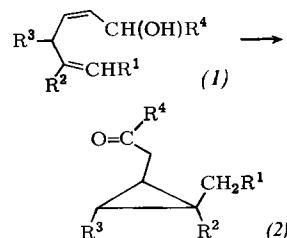
Angew. Chem. 93, 608 ... 611 (1981)

Trimethylsilylaluminium-Verbindungen als Katalysatorkomponente bei der Ethenpolymerisation

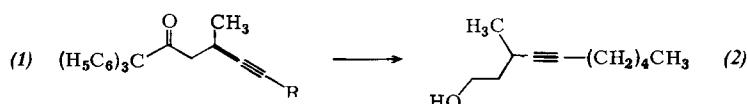
Nicht der erwartete Bisallen-dicarbonsäureester, sondern das Käfig-dion (2) entstand bei der Umsetzung des Bicyclopropylidicarbonsäureesters (1) mit *t*BuLi. Die Röntgen-Strukturanalyse von (2) bestätigte die spektroskopisch getroffenen Zuordnungen.



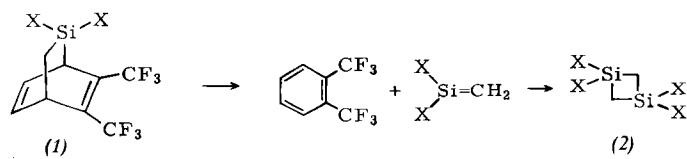
Die stereoselektive Umwandlung von Hexadienolen (1) in Cyclopropylacetaldehyde (2), $R^4=H$ oder Cyclopropylmethyl-methyleketone (2), $R^4=CH_3$, kommt durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung“ zustande. Bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen befindet sich das Gleichgewicht auf der Seite des acyclischen Diens.



Die direkte 1,4-Addition von Lithiumacetylienen gelingt durch Verwendung von Propenyltritylketon $Ph_3C-CO-CH=CH-CH_3$ als Michael-Acceptor. Die dabei entstehenden 4-Alkinone (1) ($R=z. B. n-C_5H_{11}$) lassen sich mit LiBH₃ reduktiv zu den als Synthesebausteinen wertvollen Alkoholen (2) spalten.

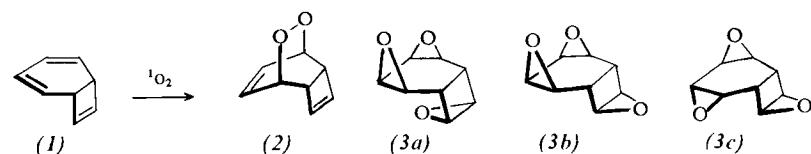


$H_2Si=CH_2$, die einfachste Verbindung mit Si=C-Doppelbindung, wurde durch Retrodien-Spaltung aus dem Bicyclus (1), $X=H$, erzeugt, in der Argonmatrix bei 10 K isoliert und durch IR- und UV-Spektren identifiziert. Beim Aufwärmen entstand (2), $X=H$. Derivate mit $X=D$ und $X=Cl$ verhalten sich analog.



Für die PE-spektroskopische Suche nach $H_2Si=CH_2$ -erzeugenden Reaktionen wurde zunächst mit quantenchemischen ab-initio-Verfahren dessen erste Ionisierungsenergie abgeschätzt. Bei umfangreichen Pyrolyseversuchen konnten keine reproduzierbaren Banden im Erwartungsbereich beobachtet werden. Eine neue Bande mit Schwingungsfeinstruktur trat jedoch bei der thermischen Retrodien-Spaltung des Silabicyclus (1), $X=H$ (siehe vorigen Beitrag) auf. Die Zuordnung wird durch weitere Argumente gestützt.

Drei der sechs isomeren **Triepoxide des Bicyclotriens (1)** konnten über das Endoperoxid (2) gezielt synthetisiert werden. Für (3a)–(3c) liegen Röntgen-Strukturanalysen vor.



K. Kratzat, F. W. Nader und T. Schwarz

Angew. Chem. 93, 611...613 (1981)

Eine ungewöhnliche, doppelte intramolekulare Cyclisierung – Strukturanalyse des 2,6-Dibrom-4,8-dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3,7-dions

F.-G. Klärner, W. Rüngeler und W. Maifeld

Angew. Chem. 93, 613...614 (1981)

Stereoselektive Cyclopropansynthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“

R. Locher und D. Seebach

Angew. Chem. 93, 614...615 (1981)

Michael-Addition von Lithiumacetylienen an Propenyltritylketon

G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer

Angew. Chem. 93, 615...616 (1981)

Silaethen

P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm

Angew. Chem. 93, 616...618 (1981)

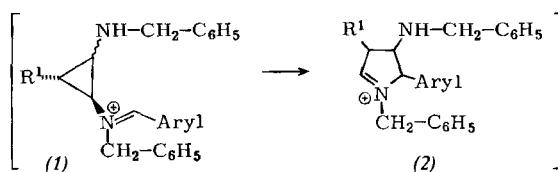
Silaethen: Hochkorrelierte Wellenfunktion und photoelektronenspektroskopischer Nachweis

W. Adam, O. Cueto, O. De Lucchi, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. von Schnering

Angew. Chem. 93, 618...619 (1981)

Trioxide des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens

Schlüsselschritt einer neuen, einfachen Pyrrolsynthese aus (substituierten) 1,2-Bis(benzylamino)cyclopropanen und aromatischen Aldehyden ist die Ringerweiterung (1)→(2). Im letzten Schritt werden Benzylammoniumionen abgespalten.

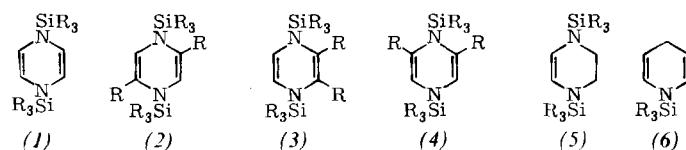


H. Quast, W. von der Saal und J. Stawitz

Angew. Chem. 93, 619...620 (1981)

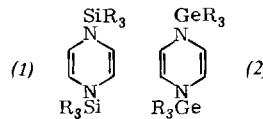
Einfache Pyrrolsynthese durch überraschend leichte 1,3-Verschiebung in *N*-Benzyl-*N*-(2-benzylaminocyclopropyl)-*N*-benzyliden-ammoniumionen

Der Einfluß der 8π -Elektronenstruktur auf die Protonenresonanz wurde an den Verbindungen (1)–(6) studiert. Wenn man den paramagnetischen Ringstrom als Kriterium betrachtet, sind nur (1) und (2) antiaromatisch ($\text{R} = \text{CH}_3$).



Die lange vorausgesagte Elektronenstruktur der 1,4-Dihydropyrazine wurde u. a. an den Modellverbindungen (1) und (2), $\text{R} = \text{CH}_3$, PE-spektroskopisch bestätigt. Diese Messungen ergaben äußerst niedrige Ionisationspotentiale der Heterocyclen; den Rekord hält (2) mit $IE_1^* = 5.87$ eV (zum Vergleich: Na 5.1 eV).

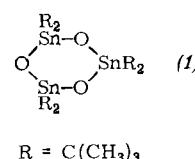
Die erste Verbindung mit planarem (SnO_3)-Ring ist eine auch in der Kälte in organischen Solventien gut lösliche Form von (1), die aus $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ und NaOH in siedendem Toluol erhalten wurde. Bisher war nur schwerlösliches – im Festkörper wahrscheinlich polymeres – (1) bekannt.



W. Kaim

Angew. Chem. 93, 620...621 (1981)

Zur „Antiaromatizität“ von 1,4-Dihydropyrazinen

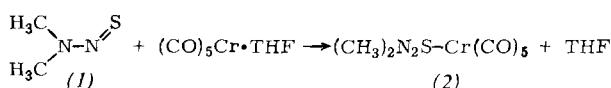


H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer

Angew. Chem. 93, 621...622 (1981)

Organometall-stabilisierte 1,4-Dihydropyrazine: Extrem elektronenreiche Heterocyclen

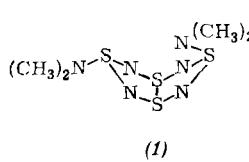
Über Schwefel und nicht über Stickstoff an das Metall koordiniert ist das instabile (1) als erster acyclischer Schwefel-Stickstoff-Ligand. Der 1:1-Komplex (2) bildet rubinrote, bei Raumtemperatur beständige Kristalle.



H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg und G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 93, 622...623 (1981)

Koordinierung von Dimethyl(thionitroso)amin an Pentacarbonylchrom über das Schwefelatom



H. W. Roesky, M. N. S. Rao, C. Graf, A. Gieren und E. Hädicke

Angew. Chem. 93, 624...625 (1981)

1,5-Bis(dimethylamino)tetrathioether-tetrinitrid – ein Käfigmolekül mit einer nicht symmetrischen Stickstoffbrücke

Neue Geräte und Chemikalien A-118

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Juni/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.

Bezugsquellen A-131

Neue Bücher 625