

ANGEWANDTE CHEMIE

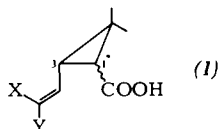
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

93/ 9
1981

Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (9) 719-842 (1981) · ISSN 0044-8249

Pyrethrum-Inhaltsstoffe, als natürliche Insektizide bekannt, waren die Vorbilder für Ester synthetischer Cyclopropan-carbonsäuren mit spezifischer Struktur. Beispiele für diese Pyrethroidsäuren: (1), $X=Y=Cl$; $X=Y=Br$ (1*R*,3*R*); $X=CF_3$, $Y=Cl$ oder umgekehrt.



D. Arlt, M. Jautelat und
R. Lantzsich

Angew. Chem. 93, **719**...738 (1981)

Synthesen von Pyrethroidsäuren

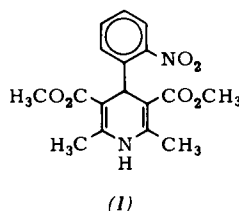
Der Kohlenhydratabbau im Intestinaltrakt läßt sich durch Inhibitoren von α -Glucosidasen beeinflussen. Besonders gut untersucht sind die mikrobiellen α -Glucosidasen-Inhibitoren, die Glieder einer homologen Reihe von Pseudooligosacchariden sind. Therapeutische Anwendungen bei Stoffwechselerkrankungen wie Diabetes mellitus und Adipositas erscheinen möglich.

E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge,
L. Müller, D. D. Schmidt und
W. Wingender

Angew. Chem. 93, **738**...755 (1981)

Chemie und Biochemie mikrobieller α -
Glucosidasen-Inhibitoren

Neues Interesse an der Hantzsch-Synthese und anderen Möglichkeiten zur Gewinnung der Titelverbindungen wurde durch die Beobachtung geweckt, daß die lange bekannten 4-Aryldihydropyridine als Calcium-Antagonisten wirken können. Zum Beispiel setzt Nifedipine (1) die Anfallshäufigkeit bei Angina pectoris herab und senkt den Blutdruck.



F. Bossert, H. Meyer und E. Wehinger

Angew. Chem. 93, **755**...763 (1981)

4-Aryldihydropyridine, eine neue Klasse
hochwirksamer Calcium-Antagonisten

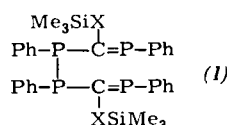
Maßgeschneiderte anorganische Pigmente für viele Anwendungszwecke sind heute keine Utopie mehr. Seit Anfang des 18. Jahrhunderts werden anorganische Pigmente, die schon in prähistorischen Zeiten aus natürlichen Materialien gewonnen wurden, Schritt für Schritt auch wissenschaftlich untersucht. In den letzten siebenzig Jahren ist es gelungen, synthetische Pigmente den natürlichen überlegen zu machen.

F. Hund

Angew. Chem. 93, **763**...771 (1981)

Anorganische Pigmente: Grundlagen für
Buntes, Unbuntes und Transparentes

Stoffe mit PC-Doppelbindung, für die es zahlreiche Syntheseverfahren gibt, ähneln eher den Olefinen als den Phosphor-Yliden: So treten *E,Z*-Isomere auf, und an (1), $X=NPh$, wurde eine pericyclische Reaktion nach Art der Cope-Umlagerung beobachtet.



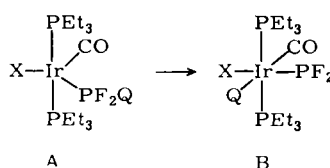
R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert

Angew. Chem. 93, **771**...784 (1981)

Phospha-alkene und Phospha-alkine,
Genese und Charakteristika ihrer (p-p) π -
Mehrfachbindung

Inhalt - Zuschriften

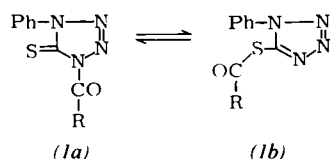
Um seltene Beispiele mit metallgebundenem, trikoordinierten Phosphor handelt es sich bei den stabilen Iridiumverbindungen vom Typ B ($X=Q=Cl, Br, I$); sie entstehen aus Komplexen vom Typ A – hergestellt bei $-40^\circ C$ aus PF_2X und *trans*- $Ir(CO)X(PEt_3)_2$ – durch Umlagerung bei Raumtemperatur.



E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus,
D. W. H. Rankin und J. D. Whitelock
Angew. Chem. 93, **785**...786 (1981)

Iridiumkomplexe mit terminalen PF_2 -Liganden

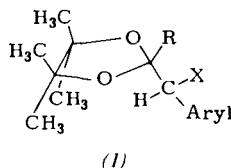
Ein Gemisch der hochreaktiven *N*- und *S*-Acylverbindungen (*1a*) bzw. (*1b*) lässt sich in situ aus dem Titelreagens und *tert*-Butylisocyanid mit Carbonsäuren herstellen. Verwendet man eine Hydroxycarbonsäure, so entsteht direkt in guter Ausbeute das entsprechende Lacton.



U. Schmidt und M. Dietsche
Angew. Chem. 93, **786** (1981)

1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion, ein wirksames Agens zur Bildung makrocyclischer Lactone

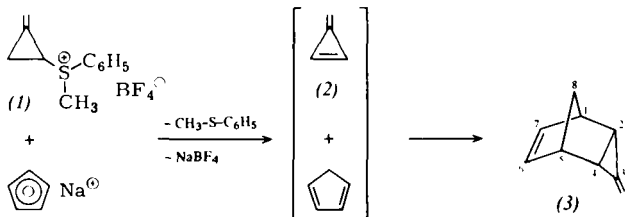
Das Potential der CC-Verknüpfung durch CH-Insertion von Carbenen wird durch Verwendung von Chlor- und Brom(phenyl)carben erweitert. Neben der Hydroalkylierung und Hydroalkoxyalkylierung dieser Carbene gelingt insbesondere ihre verkappte Hydroacylierung: Durch Reaktion mit 2,4,4,5,5-pentasubstituierten Dioxolanen entstehen Ketale von α -Halogenketonen (*1*), $X=Cl, Br$.



K. Steinbeck und J. Klein
Angew. Chem. 93, **787** (1981)

Selektive CH-Einschiebung von freien Arylhalogen-carbenen

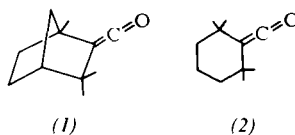
Methylenecyclopropan (*2*) – ein extrem gespannter Dreiring – lässt sich aus dem Sulfoniumsalz (*1*) durch Reaktion mit Natriumcyclopentadienid erhalten. Es addiert sich sofort an das gleichzeitig gebildete Cyclopentadien zum tricyclischen Methylenecyclopropan (*3*).



A. Weber und M. Neuenschwander
Angew. Chem. 93, **788**...791 (1981)

Synthese und Reaktionen von Methylen-cyclopropanen; Isolierung eines [4+2]-Cycloaddukts von Methylenecyclopropan

Die photochemische Umpolung von Ketenen – in den angeregten Zuständen trägt das Carbonyl-C-Atom eine negative Partialladung – macht sich bemerkbar, wenn sperrige Substituenten wie in (*1*) und (*2*) der Ketengruppe benachbart sind: Es tritt dann in protonischen Lösungsmitteln bevorzugt eine Photoprotonierung ein.



W. Kirmse und W. Spaleck
Angew. Chem. 93, **791**...792 (1981)

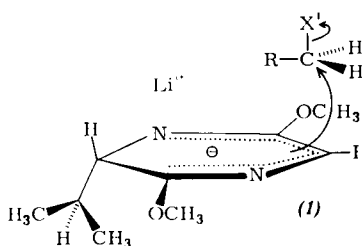
Photoreaktionen sterisch gehinderter Ketene

Die quantitative Bestimmung von Verbindungen mit einer OH- oder NH-Gruppe gelingt durch ein sehr einfaches photometrisches Verfahren. Durch Spektroskopie im nahen IR-Bereich (1350 nm) mit einer Laser-Diode als Lichtquelle kann sogar der D_2O -Gehalt in H_2O und in nativem Serum sowie Urin gemessen werden.

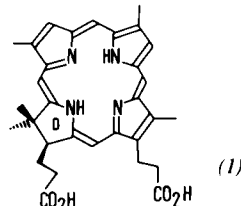
M. Wenzel
Angew. Chem. 93, **793** (1981)

Photometrie mit Laser-Dioden: Bestimmung von D_2O und Verbindungen mit OH-Gruppen

Über cyclische Bislactimether (Dihydropyrazine) von *cyclo*-(L-Val-Gly) können (*R*)-Aminosäuren durch sukzessive Metallierung, Alkylierung und Hydrolyse mit guten Ausbeuten in hoher optischer Reinheit synthetisiert werden. Sie sind z. B. als Enzymhemmer von Bedeutung. Es wird angenommen, daß die Reaktion über das planare Dihydropyrazin-Anion (1) verläuft.



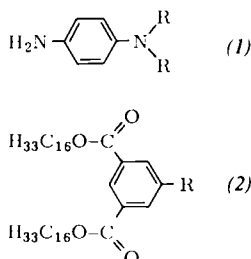
Das vollständige Ringgerüst der Chlorine, zu denen z. B. Bonellin (1) gehört, konnte achtstufig gezielt aufgebaut werden. Methoden sowohl der Corrin- und Porphyrin- als auch der Gallenfarbstoffchemie wurden dabei angewendet.



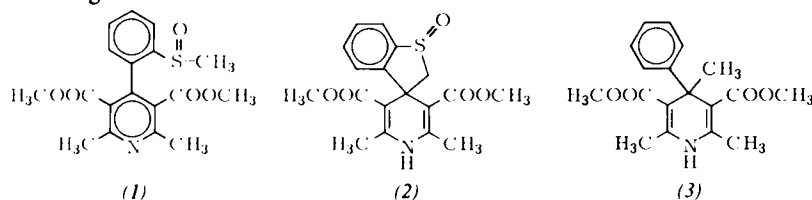
Einen Vierring und zugleich einen Achtring aus Metallatomen enthält der Komplex (1): Die vier Hg-Atome liegen fast in einer Ebene, und der kurze Hg—Hg-Abstand deutet auf eine Wechselwirkung zwischen ihnen hin. Zusammen mit den vier Mn-Atomen bilden sie einen Achtring, in dem die MnHgMn-Gruppen mit 157.2° einen bemerkenswert kleinen Winkel einschließen.



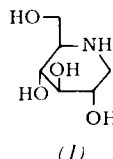
Erstmals wurden nicht-biologische Vesikel mit einer unsymmetrischen Doppelschichtmembran synthetisiert. An Vesikeln aus (1), $\text{R} = n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ oder $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, und (2), $\text{R} = \text{N}_3^+\text{BF}_4^-$, wurde nur die äußere Membranoberfläche durch Kupplungsreaktionen modifiziert. Vesikel aus (2) lassen sich durch Bestrahlung ausfällen – eine Reaktion, die für die Farbphotographie von Interesse sein könnte.



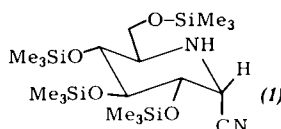
Über ein Sulfoxid-stabilisiertes Carbanion verläuft die Spiroverknüpfung von (1) zu (2). Mit Raney-Nickel läßt sich reduktiv der „Henkel“ öffnen, wobei das 4,4-disubstituierte 1,4-Dihydropyridin (3) entsteht; von Verbindungen dieser Art erwartet man vor allem eine coronardilatierende und hypotensive Wirkung.



Eine quantitative und selektive Oxidation mit *Gluconobacter oxydans* ist der zentrale Schritt einer von Glucose ausgehenden, vierstufigen Synthese von 1-Desoxynojirimycin (1); Derivate davon sind als Inhibitoren intestinaler α -Glucosidasen zur Behandlung kohlenhydratabhängiger Stoffwechselerkrankungen von Interesse.



In 80% Ausbeute läßt sich, ausgehend von 1-Desoxynojirimycin-1-sulfonsäure, 1- α -Cyan-1-desoxynojirimycin herstellen. Durch Silylierung aller OH-Gruppen entsteht (1), das mit Alkyl- und Aryl-Grignard-Reagentien in guten Ausbeuten unter vollständigem Austausch der CN-Gruppe reagiert. 1-Desoxynojirimycin-Derivate sind als α -Glucosidasen-Inhibitoren pharmakologisch wirksam.



U. Schöllkopf, U. Groth und C. Deng
Angew. Chem. 93, **793**...795 (1981)

Enantioselektive Synthese von (*R*)-Aminosäuren unter Verwendung von L-Valin als chiraalem Hilfsstoff

F.-P. Montforts

Angew. Chem. 93, **795**...796 (1981)

Ein gezielter Aufbau des Chlorinsystems

W. Gäde und E. Weiss

Angew. Chem. 93, **796**...797 (1981)

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$, eine Verbindung mit einem Mn_4Hg_4 -Achtring und zusätzlichen Hg—Hg-Bindungen

J.-H. Fuhrhop, H. Bartsch und D. Fritsch

Angew. Chem. 93, **797**...798 (1981)

Farbige, unsymmetrische und lichtzerstetzliche Vesikelmembranen

S. Goldmann

Angew. Chem. 93, **798**...799 (1981)

4,4-Disubstituierte 1,4-Dihydropyridine durch intramolekulare Addition von Carbanionen an Pyridine

G. Kinast und M. Schedel

Angew. Chem. 93, **799**...800 (1981)

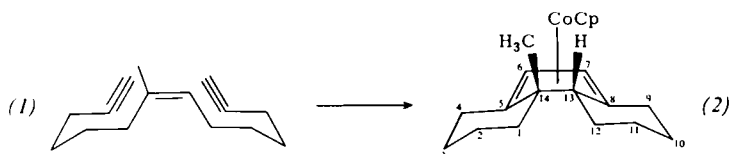
Vierstufige 1-Desoxynojirimycin-Synthese mit einer Biotransformation als zentralem Reaktionsschritt

H. Böshagen, W. Geiger und B. Junge

Angew. Chem. 93, **800**...801 (1981)

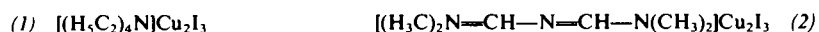
Umsetzung von 1- α -Cyan-desoxynojirimycin mit Grignard-Verbindungen – vollständiger Austausch der CN-Gruppe

Durch Wittig-Reaktion hergestellte Endiine wie (1) können durch simultanen dreifachen Ringschluß in guten Ausbeuten mit $(C_5H_5)(CO)_2Co$ unter Bestrahlung in Cobalt-komplezierte Tricyclen wie (2) umgewandelt werden. Die Liganden – die teilweise als Modellverbindungen für Vorstufen von Vitamin D anzusehen sind – lassen sich durch oxidative Entmetallierung freisetzen.

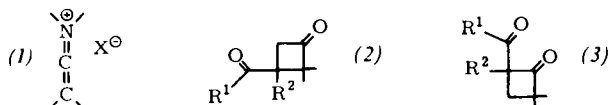


Die Synthese von Verbindungen mit quartären C-Atomen durch Michael-Addition scheitert häufig, wenn das Reaktionszentrum des Donors mit raumfüllenden Gruppen substituiert ist. Bei hohen Drücken kann aber Fluorid-katalysiert z. B. Chalcon selbst mit Isopropyl- und Phenylmalonsäurediethylester in 20 bzw. 24% Ausbeute umgesetzt werden.

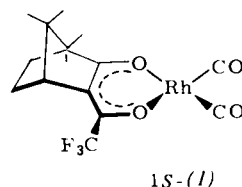
Sehr kurze Cu—Cu-Abstände liegen in den Triiododicupraten (1) und (2) vor, die aus Kupfer und Ammoniumiodiden in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden können. Die Kationen der kristallinen Komplexe zeichnen sich dadurch aus, daß CuI₄-Tetraeder abwechselnd über gemeinsame Kanten und Flächen verknüpft sind.



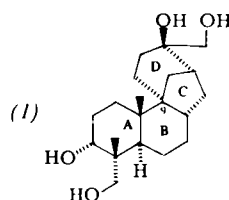
Weit reaktiver als Ketene ist bei [2+2]-Cycloadditionen die Titelverbindung (1), die aufgrund eines energetisch extrem tief liegenden unbesetzten MOs selbst mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen reagiert. Mechanismen, die die Orientierung der Substituenten in den gebildeten Cyclobutanonen (2) und (3) erklären, werden diskutiert.



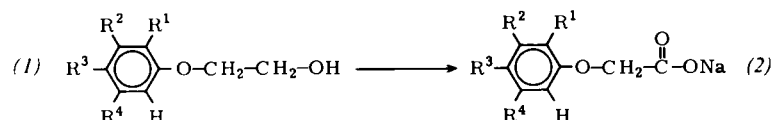
Eine Beziehung zwischen der Farbe und der Enantiomerenzusammensetzung existiert beim Komplex (1). Die reinen Enantiomere 1S-(1) und 1R-(1) bilden gelbe Kristalle, ihr 1:1-Gemisch kristallisiert dagegen als tiefrotes Racemat. Dieser Chirodichroismus wird auf die unterschiedliche Kristallpackung der reinen Enantiomere und des Racemats zurückgeführt.



Der Aufbau des eigenartig verknüpften Ringsystems in Aphidicolin (1) und ähnlichen Naturstoffen gelingt, wenn man von 5-Methoxy-2-indanon ausgeht, nach einem neuen Konzept stereokontrolliert in wenigen Schritten in guter Gesamtausbeute. (1) wirkt stark antiviral und antimitotisch.



Bei Normaldruck in kurzer Zeit mit nahezu quantitativer Ausbeute Phenoxyethanole (1) zu Phenoxyessigsäuren (2) zu oxidieren, gelingt mit O₂ oder Luft an Pd-haltiger Aktivkohle in wäßriger Natronlauge in Gegenwart geringer Mengen Bismut(III)-nitrat.



T. R. Gadek und K. P. C. Vollhardt

Angew. Chem. 93, 801...803 (1981)

Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen: Stereospezifische intramolekulare Reaktionen von Endiinen zu Tricyclodienen mit angularen Methylgruppen

K. Matsumoto

Angew. Chem. 93, 803...804 (1981)

Fluorid-katalysierte Michael-Addition bei hohen Drücken

H. Hartl und

F. Mahdjour-Hassan-Abadi

Angew. Chem. 93, 804...805 (1981)

Herstellung und Strukturuntersuchung von Iodicupraten(1) mit Tetraeder-Flächenverknüpfung

H.-G. Heine und W. Hartmann

Angew. Chem. 93, 805...806 (1981)

[2+2]-Cycloadditionen des *N,N*-Dimethyl-*N*(2-methyl-1-propenyliden)ammonium-(„Tetramethylketeniminium“-)-Ions mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

V. Schurig

Angew. Chem. 93, 806...811 (1981)

Chirodichroismus verschiedener Enantiomerenzusammensetzungen eines planaren d⁸-Metallkomplexes

K. C. Nicolaou und R. E. Zipkin

Angew. Chem. 93, 811...812 (1981)

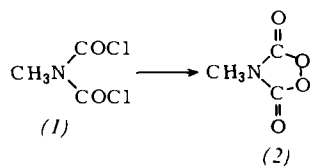
Eine schnelle und ergiebige Synthese des Ringgerüsts von Aphidicolin und ähnlichen Naturstoffen

H. Fiege und K. Wedemeyer

Angew. Chem. 93, 812...813 (1981)

Aktivierung von Oxidationen mit Sauerstoff an Platinmetallen am Beispiel der Umwandlung von 2-Phenoxyethanolen zu Phenoxyessigsäuren

Das erste Beispiel der bisher unbekannten 1,2,4-Dioxazolidin-3,5-dione, die Titelverbindung (*N*-Methylazamalonperoxid) (2), kann durch Oxidation aus dem Dicarbonsäuredichlorid (1) gewonnen werden. Das intensiv riechende Diacylperoxid (2) ist ein starkes Oxidationsmittel, das bei 50°C sublimiert.

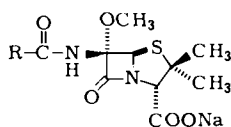


H. Hagemann

Angew. Chem. 93, **813**...814 (1981)

4-Methyl-1,2,4-dioxazolidin-3,5-dion, ein cyclisches Iminodiacylperoxid

Eine schonende Methoxylierung von Penicillinen und Cephalosporinen an C6 bzw. C7 ohne Verwendung von Schutzgruppen gelang durch *N*-Chlorierung der Li-Salze, HCl-Abspaltung zur Schiff-Base und anschließende CH₃OH-Anlagerung. Die so eingeführte Methoxygruppe verhindert den Abbau – und damit den Wirkungsverlust – der Antibiotica durch β -Lactamasen aus Bakterien.

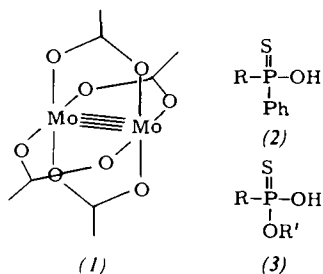


P. Feyen und W. Schröck

Angew. Chem. 93, **814**...815 (1981)

Stereospezifische, einstufige Einführung einer Methoxygruppe an C6 von Penicillinen und C7 von Cephalosporinen

Die absolute Konfiguration der Phosphorverbindungen (2) und (3) läßt sich aus dem Circular dichroismus ihrer in-situ-Komplexe mit der Dimolybdänverbindung (1) ermitteln. Solvens ist CF₃CO₂H oder Pyridin. Bei direkten CD-Messungen – ohne (1) – liegen die Cotton-Effekte in einem weit schlechter zugänglichen Wellenlängenbereich.

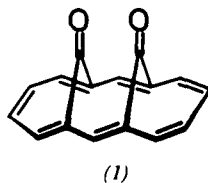


J. Omelańczuk und G. Snatzke

Angew. Chem. 93, **815**...816 (1981)

Bestimmung der absoluten Konfiguration von Alkyl(phenyl)-thiophosphin-O-säuren und von Alkyl-thiophosphon-O-säure-alkylestern aus dem Circular dichroismus ihrer Komplexe mit [Mo₂(O₂CCH₃)₄]

Der aromatische Charakter der Titelverbindung (1) – aufgrund der Eigenschaften des nächstniedrigen Homologen erwartet – wurde durch NMR-Spektren und Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen. Das erstmals synthetisierte (1) ist thermisch außerordentlich beständig: Es übersteht kurzes Erhitzen auf 500°C im Vakuum.

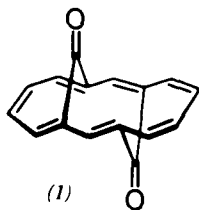


M. Balci, R. Schalenbach und E. Vogel

Angew. Chem. 93, **816**...818 (1981)

15,16-Dioxo-*syn*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen

Der olefinische Charakter der Titelverbindung (1), die auf ähnlichem Weg wie das *syn*-Isomer erhalten wurde (siehe vorigen Beitrag), ist durch die starke Polymerisationsneigung sowie das ¹H-NMR-Spektrum gesichert. (1) und sein *syn*-Isomer sind Musterbeispiele für den Einfluß der Molekülgeometrie auf die Bindungsverhältnisse.

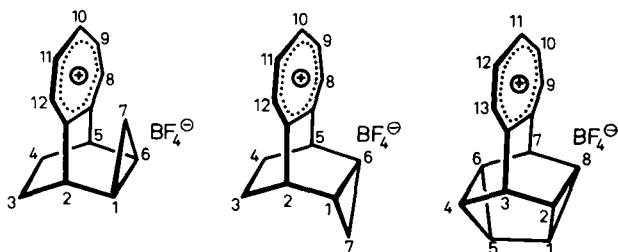


E. Vogel, R. Nitsche und H.-U. Krieg

Angew. Chem. 93, **818**...820 (1981)

15,16-Dioxo-*anti*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen

Eine Serie stabiler, überbrückter Tropylium-Salze eröffnet Möglichkeiten, um die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropanring und einem entfernten Carbeniumionen-Zentrum im gleichen Molekül zu studieren.

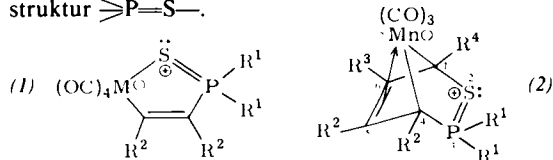


T. Nakazawa, K. Kubo, A. Okimoto, J. Segawa und I. Murata

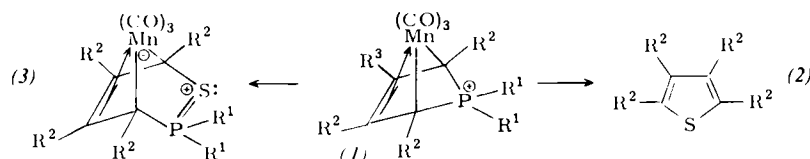
Angew. Chem. 93, **820**...821 (1981)

Intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Tropylium-Ion und einem nicht direkt benachbarten Cyclopropanring

Ähnliche Zwischenstufen wie bei der metallkatalysierten Cyclotrimerisierung von Alkinen lassen sich in Gegenwart von deren Phosphor-Schwefel-Analoga abfangen: das Metallacyclopentadien (1) und der Bicyclus (2) mit der Teilstruktur $\geq P=S$.



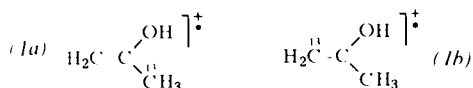
Heterocyclensynthesen unter Metallkatalyse sind noch kaum beschrieben. Als günstiges Edukt erwies sich der Bicyclus (1) (siehe vorigen Beitrag). Mit Cer(IV)-Salzen sind Thiophenderivate (2), mit Raney-Nickel Phosphametalbicyclen (3) zugänglich.



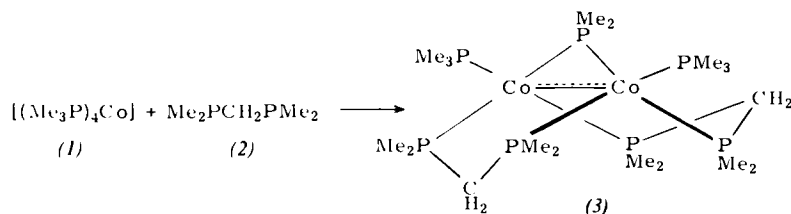
Warum hat verdünnte Flußsäure – im Gegensatz zu den anderen Halogenwasserstoffsäuren – nur geringe Säurestärke? Eine ältere Erklärung basierte auf dem IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemachten Ionenpaar $H_3O^+ \cdot F^-$ mit besonders starker H-Brücke. Mit dieser Erklärung korrelieren nun Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen: Die zwischen -36 und $-100^\circ C$ schmelzenden Verbindungen $H_2O \cdot HF$, $H_2O \cdot 2HF$ und $H_2O \cdot 4HF$ sind Oxo-niumsalze mit sehr starken H-Brücken.

Eine besondere Art der Dimerisierung wurde bei der Titelverbindung $N(CH_2CH_2OH)_3$ gefunden. Die sechs Hydroxygruppen bilden einen Ring von sechs Wasserstoffbrücken, so daß eine Käfigverbindung zustandekommt. Die dimeren Einheiten sind im Kristall nach dem Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet.

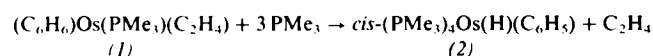
Daß eine der Grundannahmen der Quasigleichgewichtstheorie (QET) von Massenspektren verletzt wird, ließ sich am Beispiel von (1) erstmals experimentell nachweisen. Die Grundannahme ist die statistische Verteilung der inneren Energie auf die vibronischen Zustände des reagierenden Systems. Im Massenspektrometer werden aus (1a) und (1b) die Radikale $^{13}CH_3$ und $^{12}CH_3$ zu ungleichen Anteilen eliminiert – die Radikalkationen verhalten sich mithin nicht-ergodisch.



Die spontane Bildung eines Dicobaltkomplexes (3) mit der „gemischten“ Oxidationsstufe Co_2^{1+} wurde bei der Reaktion des Co^0 -Komplexes (1) mit dem Bis(phosphan) (2) beobachtet. Andere zweikernige Komplexe dieser Art mit ungerader Elektronenzahl sind nur in Ausnahmefällen zugänglich.



Die intramolekulare Einschlebung von Osmium(0) in eine C—H-Bindung von komplexgebundenem Benzol verläuft unter Bildung der Teilstruktur $C_6H_5-Os^{II}-H$. Dieser Befund kann als Schritt auf dem Weg zu einer metallkatalysierten Synthese z. B. von Benzoesäure aus Benzol und CO_2 angesehen werden. Die Reaktion (1) \rightarrow (2) gelang auch mit (1), Propen statt Ethen.



E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne

Angew. Chem. 93, **821**...822 (1981)

Thiaphosphametallacyclopentadiene als Zwischenstufen bei der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit deren Phosphor-Schwefel-Analoga

E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne

Angew. Chem. 93, **822**...823 (1981)

Synthesen mit λ^4 -Thia- λ^5 -phospha- η^2 -manganabicyclo[2.2.1]heptadien

D. Mootz

Angew. Chem. 93, **823**...824 (1981)

Kristallchemisches Korrelat zur Anomalie der Flußsäure

D. Brodalla und D. Mootz

Angew. Chem. 93, **824** (1981)

Triethanolamin: Dimerisierung über einen Wasserstoffbrücken-Sechsering

G. Depke, C. Lifshitz, H. Schwarz und E. Tzidon

Angew. Chem. 93, **824**...825 (1981)

Nicht-ergodisches Verhalten angeregter Radikationen in der Gasphase

H. H. Karsch und B. Milewski-Mahr

Angew. Chem. 93, **825**...826 (1981)

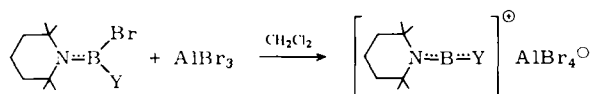
Ein dreifach überbrückter Dicobaltkomplex mit ungerader Elektronenzahl (Co_2^{1+})

R. Werner und H. Werner

Angew. Chem. 93, **826**...830 (1981)

Synthese von Hydrido(phenyl)-osmium(II)- aus Benzol-osmium(0)-Komplexen: Intramolekulare Insertion eines Lewis-basischen Metallatoms in eine sp^2 -C—H-Bindung

Heteroallen-Analoga mit dem linearen Strukturelement $\text{>N}\equiv\text{B}\equiv\text{N}<$ sind auf dem unten skizzierten Weg erhalten worden ($\text{Y} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{Ph}$). Es handelt sich um die ersten Kationen mit Bor der Koordinationszahl zwei.

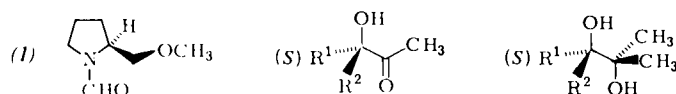


H. Nöth und R. Staudigl

Angew. Chem. 93, **830**...831 (1981)

Bor-Kationen mit zweifach koordiniertem B-Atom

Die Kombination von asymmetrischer CC-Verknüpfung, chromatographischer Trennung der Diastereomere und deren Reaktion zu Enantiomeren ermöglicht die Synthese enantiomerenreiner (*R*)- und (*S*)- α -Hydroxyketone und vicinaler Dirole aus Ketonen $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$, dem chiralen Formamid (1) und CH_3Li .

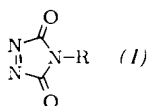


D. Enders und H. Lotter

Angew. Chem. 93, **831**...832 (1981)

Synthese von enantiomerenreinen (*R*)- und (*S*)- α -Hydroxyketonen und vicinalen Diolen; asymmetrische nucleophile Carbamoylierung

Die in-situ-Erzeugung der extrem reaktiven 1,2,4-Triazolin-3,5-dione (1) gelingt vorteilhaft durch Elektrosynthese aus den entsprechenden gesättigten Heterocyclen. Auch die bisher nur unvollständig charakterisierte Stammverbindung (1), $\text{R} = \text{H}$ ist auf diese Weise zugänglich.

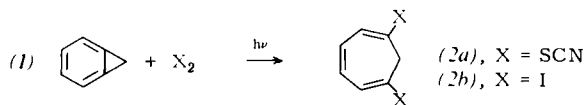


H. Wamhoff und G. Kunz

Angew. Chem. 93, **832**...833 (1981)

Einfache Elektrosynthese von 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen

Photochemisch können 1,6-Dithiocyanato- (2a) und 1,6-Diiodocycloheptatrien (2b) – beide vielseitig nutzbare Synthone – aus Benzocyclopropen (1) mit $(\text{SCN})_2$ bzw. I_2 in über 60% Ausbeute hergestellt werden; als Nebenprodukte entstehen Benzyl-Derivate.

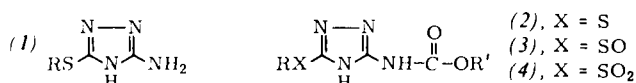


R. Okazaki, M. O-oka, N. Tokitoh, Y. Shishido und N. Inamoto

Angew. Chem. 93, **833**...834 (1981)

Synthese 1,6-disubstituierter Cycloheptatrien-Derivate aus Benzocyclopropen

Die Carbamidsäureester (2)–(4), die für biologische Untersuchungen benötigt werden, sind nicht durch Acylierung der Amino-triazole (1) zugänglich, wie eine Reihe gescheiterter Syntheserversuche zeigt (R und $\text{R}' = \text{Alkyl}$ oder Aryl). Der Carbamidsäure-Rest muß vielmehr schon bei der Synthese des Heterocyclus mit eingeführt werden.

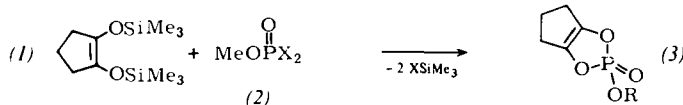


K. Sasse und H. Niedrig

Angew. Chem. 93, **835**...836 (1981)

Kohlensäure-Derivate von 3-Alkylthio-5-amino- und 3-Alkylsulfonyl-5-amino-1,2,4-triazolen

Einen neuen Zugang zu cyclischen Phosphorsäureestern (3) mit CC-Doppelbindung im Ring eröffnet die Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethenen wie (1) mit den Dihalogenuosphoraten (2). Die hochreaktiven Phosphorylierungsreagentien vom Typ (3) interessieren vor allem für Oligonucleotid-Synthesen ($\text{R} = \text{Me}$).

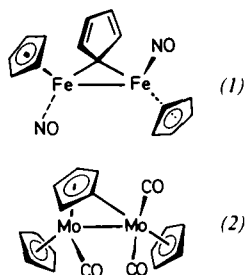


R. Schwarz und I. Ugi

Angew. Chem. 93, **836**...838 (1981)

Synthese hochreaktiver cyclischer Endiolphosphate und cyclischer Acylphosphate durch direkten phosphorylierenden Ringschluß

Eine allgemeine Methode zur Einführung einer C_5H_4 -Brücke ist die Umsetzung von Diazocyclopentadienen mit MM-Mehrfachbindungen in Zweikernkomplexen. $\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2\text{Fe}_2$ (mit $\text{Fe}=\text{Fe}$ -Bindung) bildet (1), $\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2$ (mit $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung) reagiert unter zusätzlicher Komplexierung des Ringsystems zu (2).



W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 93, **838**...839 (1981)

Zur Strukturchemie der Cyclopentadienyl-Brücke