

# ANGEWANDTE CHEMIE

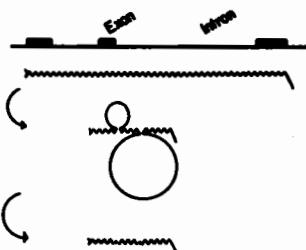
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**93/12  
1981**

## Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (12) 1037-1124 (1981) · ISSN 0044-8249

**Die Sequenzanalyse – im Fachjargon „Sequenzierung“ – von DNA ist heute nicht nur schneller, sondern auch genauer als die Sequenzbestimmung von Proteinen. So brachte die Sequenzanalyse des Gens, das den lac-Repressor codiert, es an den Tag, daß die früher gefundene Proteinsequenz zu korrigieren war: An einer Stelle fehlten zwei, an einer anderen elf Aminosäuren. An Wirbeltier-Genen fand man, daß codierende und nicht codierende Regionen – Introns und Exons – miteinander abwechseln.**

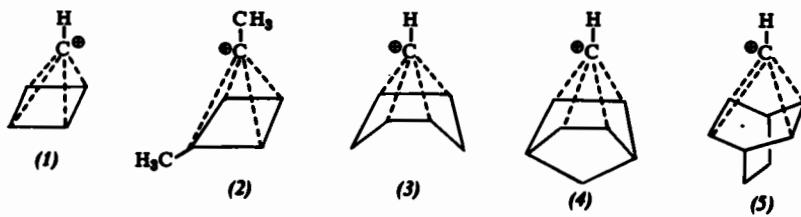


W. Gilbert

Angew. Chem. 93, 1037 ... 1046 (1981)

DNA-Sequenzierung und Gen-Struktur  
(Nobel-Vortrag)

**Als Bindeglieder par excellence zwischen der Organischen Chemie und der Organometall-Chemie lassen sich Carbokationen mit pyramidaler Struktur betrachten. In der Gasphasenchemie organischer Kationen spielen sie eine zentrale Rolle. Während sich der Prototyp (1) in kondensierter Phase bisher dem Nachweis entzog, konnten z. B. die stabilen Ionen (2)–(5) in supersauren Medien erzeugt und einwandfrei charakterisiert werden.**



H. Schwarz

Angew. Chem. 93, 1046 ... 1059 (1981)

Pyramidale Carbokationen

**Als anspruchsvolle Beispiele für die Charakterisierung stofflicher Systeme mit physikalischen Methoden werden u. a. die direkte Identifizierung von Verbindungen in Feststoff-Phasen und die quantitative Elementaranalyse von Aerosolteilchen (z. B. Asbestfasern) im Submikrometerbereich besprochen. Fortschritte dieser Art sind zum Teil auf die Erhöhung des Informationsgehaltes der analytischen Signale durch Anwendung mathematischer Verfahren sowie die nunmehr möglich gewordene Untersuchung extrem kleiner Stoffmengen und Konzentrationen zurückzuführen.**

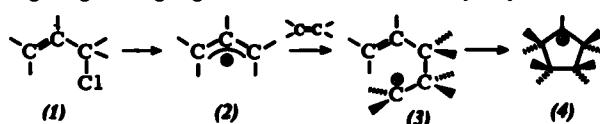
M. Grasserbauer

Angew. Chem. 93, 1059 ... 1068 (1981)

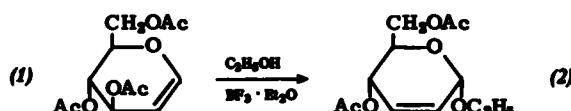
Physikalische Mikroanalyse von Festkörpern – allgemeine Bedeutung, neuere Entwicklungen und Limitierungen

# Inhalt - Zuschriften

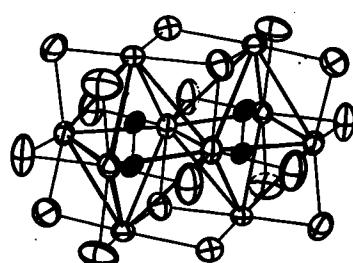
Trotz gegenteiliger Voraussagen gelingt die Cyclisierung von (3) zu (4), weil dabei ein tertiäres Carbeniumion entsteht. Die  $ZnCl_2\text{-}Et_2O$ -katalysierte Umsetzung von 2-Methylallylchloriden (1) mit Alkenen zu (3) eröffnet so einen ergiebigen Zugang zu hochsubstituierten Cyclopentenen.



Zur Aufklärung des Mechanismus der lange bekannten Reaktion (1) → (2) in der Reihe der ungesättigten Pyranoside wurden Röntgen-Strukturanalysen von (1) und (2) durchgeführt. Demnach verläuft die Umlagerung stereospezifisch und weitgehend in einer Ebene.

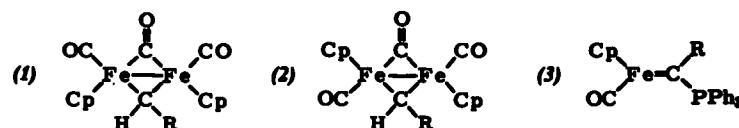


Der Aufbau der Gadolinium-Verbindung  $Gd_5Cl_9C_2$  überrascht in zweierlei Hinsicht: Einerseits liegt ein neuartiger Cluster aus zwei kantenverknüpften Metall-Oktaedern vor, andererseits ist dies die erste Cluster-Verbindung von Lanthanoiden, in der die Oktaederzentren – und zwar von  $C_2$ -Gruppen – besetzt sind.

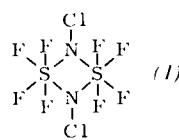


Das erste Modell für dreikernige Eisen-Schwefel-Zentren in erst kürzlich gefundenen Proteinen ist die zentrale  $Fe_3S_4$ -Einheit in  $[Fe_3S_4(C_2H_5)_4N]^+ \cdot [Fe_3S_4(C_2H_5)_4] \cdot CH_3OH$ ; die Fe-Atome bilden ein vollständig gebundenes Dreieck und sind jeweils verzerrt tetraedrisch von einem „anorganischen“ S-Atom, das alle drei Fe-Atome verbrückt, und weiteren drei Mercapto-S-Atomen umgeben, von denen zwei leicht asymmetrische Brücken zu den benachbarten Fe-Atomen bilden.

In einem bisher unbekannten Reaktionstyp ergibt  $\eta^5\text{-Cp}Fe(CO)_2I_2$  mit Phosphor-Ylid  $Ph_3P=CHR$  ( $R = H, Me, iPr$ ) die *cis*- und *trans*-Alkylen-Komplexe (1) bzw. (2) sowie wenig Organometall-substituiertes Ylid (3). Analoge Mangan-Komplexe reagieren mit Methylenphosphoran überraschenderweise unter *ortho*-Acylierung einer der *P*-Phenylgruppen.



Bei der Umsetzung von  $NSF_3$  mit  $ClF$  entsteht neben  $Cl_2N-SF_3$  der neue viergliedrige Heterocyclicus (1), eine bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit. Er ist das erste Cyclodiazia- $\lambda^6$ -thian mit hexakoordiniertem Schwefel.



Die  $SnCl_4$ -katalysierte CC-Verknüpfung tertärer Alkylhalogenide (1) mit Trimethylsilylcyanid (2) ist präparativ interessant; die entstehenden Nitrile (3) können z. B. durch Grignard-Reaktion oder Reduktion vielfältig modifiziert werden. Da die Edukte (1) aus Ketonen zugänglich sind, ist so die geminale Dialkylierung von Ketonen möglich.



H. Klein und H. Mayr

Angew. Chem. 93, 1069 ... 1070 (1981)

[3 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen – Synthese von Permethylcyclopenten und anderen hochsubstituierten Cyclopentenen

W. Voelter, W. Fuchs, J. J. Stezowski, P. Schott-Kollat

Angew. Chem. 93, 1070 ... 1071 (1981)

Molekülstrukturen von Tri-*O*-acetyl-D-glucal und Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-di-desoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-2-hexenopyranosid

A. Simon, E. Warkentin und R. Masse

Angew. Chem. 93, 1071 ... 1072 (1981)

$Gd_5Cl_9C_2$ : Struktur mit Metall-Doppeloktaedern und darin eingelagerten  $C_2$ -Gruppen

G. Henkel, W. Tremel und B. Krebs

Angew. Chem. 93, 1072 ... 1073 (1981)

$[Fe_3S_4(C_2H_5)_4]^+$ : Die erste synthetische dreikernige Eisen-Schwefel-Clusterverbindung

R. Korswagen, R. Alt, D. Speth und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 93, 1073 ... 1075 (1981)

Neuartige Reaktionen von Phosphor-Ylid mit Carbonyl(cyclopentadienyl)-metall-Komplexen: Präparativer Zugang zu  $\mu$ -Alkylen-Komplexen und unerwartete Acylierungen

A. Waterfeld und R. Mews

Angew. Chem. 93, 1075 (1981)

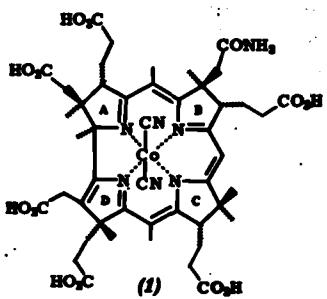
Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclodiazia- $\lambda^6$ -thian mit hexakoordiniertem Schwefel

M. T. Reetz und I. Chatziosifidis

Angew. Chem. 93, 1075 ... 1076 (1981)

Cyanierung tertärer Alkylchloride: Eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen

Eine gemeinsame Biosynthesevorstufe metallfreier und cobalthaltiger Corrinoidie könnte das 18,19-Didehydrocobyrinsäure-camid (1) in seiner cobaltfreien Form sein; die Struktur von (1) wurde an dessen Hexamethylester insbesondere  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt.

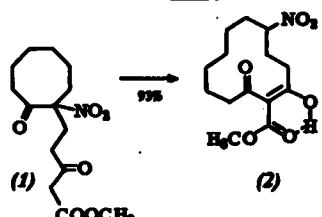


B. Dresow, L. Ernst, L. Grotjahn und V. B. Koppenhagen

Angew. Chem. 93, 1076 ... 1077 (1981)

18,19-Didehydrocorrinoidie – mögliche Zwischenstufen bei der Vitamin-B<sub>12</sub>-Biosynthese

Die für die Ringerweiterung *N*-alkylierter Lactame entwickelte Zip-Reaktion ist auch bei Carbocyclen anwendbar: Das Cyclooctan-Derivat (1) reagiert mit Tetrabutylammoniumfluorid unter Ringerweiterung zum Cyclododecen-Derivat (2), für das eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt.

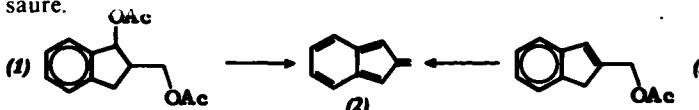


Y. Nakashita und M. Hesse

Angew. Chem. 93, 1077 ... 1078 (1981)

Die Kohlenstoff-Zip-Reaktion: Eine Methode zur Erweiterung von Carbocyclen

Blitzpyrolyse der Acetate (1) oder (3) ergibt bei 650 °C die Titelverbindung (2), die durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie charakterisiert wurde. Werden die Pyrolyseprodukte bei -196 °C kondensiert und dann aufgewärmt, erhält man ein Gemisch von C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>-Dimeren und Essigsäure.

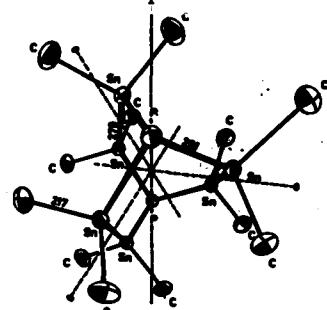


G. Gross, R. Schulz, A. Schweig und C. Wentrup

Angew. Chem. 93, 1078 ... 1079 (1981)

Isobenzofulven

Weißer Phosphor reagiert mit 1,1,2,2-Tetramethyldistannan im Dunkeln bei 0 °C zur Titelverbindung, die nach der Röntgen-Strukturanalyse D<sub>3</sub>-Symmetrie hat. Das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst mit P in den Brückenkopfpositionen baut sich aus drei Sn<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Sechsringen auf, die jeweils die Konformation einer verdrillten Wanne haben.

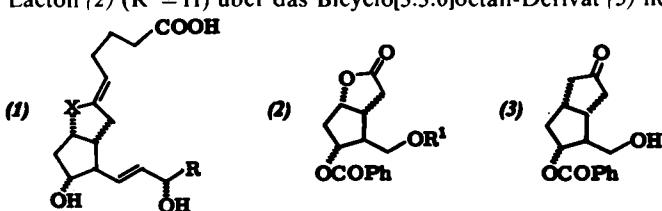


M. Dräger und B. Mathiasch

Angew. Chem. 93, 1079 ... 1080 (1981)

Dodecamethyl-1λ<sup>3</sup>,4λ<sup>3</sup>-diphospho-2,3,5,6,7,8-hexastannabicyclo[2.2.2]octan, ein hochsymmetrisches Käfigmolekül

Ein Vasodilator und Inhibitor der Blutblättchenaggregation, der das gleiche Wirkprofil und eine ähnliche Wirkungsstärke wie Prostacyclin aufweist, ist das im Gegensatz zu Prostacyclin stabile 6a-Carbacyclin (1) ( $X = \text{CH}_2$ ,  $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ). Es wurde ausgehend vom käuflichen Corey-Lacton (2) ( $R^1 = \text{H}$ ) über das Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat (3) hergestellt.



W. Skuballa und H. Vorbrüggen

Angew. Chem. 93, 1080 ... 1081 (1981)

Ein neuer Weg zu 6a-Carbacyclinen – Synthese eines stabilen, biologisch potenteren Prostacyclin-Analogs

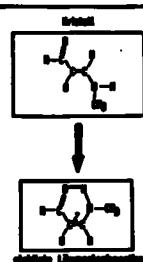
Von entscheidender Bedeutung für die Bildung ternärer „Superkomplexe“ ist der Charakter des beteiligten Anions. In den polymeren 1:1:1-Komplexen aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff befindet sich K<sup>+</sup> im Zentrum des Kronenether-Hohlraums und ist zusätzlich von I<sup>-</sup> koordiniert; Thioharnstoff bildet polymere, über H-Brücken geknüpfte Bänder. Nur leicht polarisierbare Ionen wie I<sup>-</sup> sind imstande, als Bindeglied zwischen Kronenether-Komplexen und Thioharnstoffband zu fungieren, d. h. den „Superkomplex“ zusammenzuhalten.

R. Hilgenfeld und W. Saenger

Angew. Chem. 93, 1082 ... 1085 (1981)

Ein ternärer Kronenether-„Superkomplex“: Röntgen-Strukturanalyse des 1:1:1-Addukts aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff

Der Vergleich von Strukturen im Festkörper und in Lösung mit einer Methode – der NMR-Spektroskopie – ermöglichte den zweifelsfreien Nachweis von Strukturänderungen beim Lösen einer festen Verbindung. So ist z. B. im Kristall das untersuchte vinyloge Amid ( $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) an der CC-Doppelbindung *E*-konfiguriert; in Lösung ist eine *Z*-Form am stabilsten.



H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen und W. S. Sheldrick

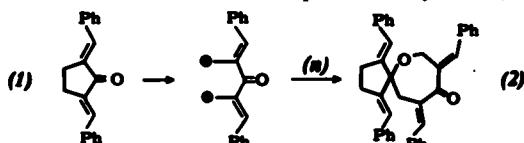
Angew. Chem. 93, 1085 ... 1086 (1981)

Ist die Konformation eines Moleküls im Kristall und in Lösung gleich? NMR-Befunde an Festkörper und Lösung im Vergleich zur Röntgen-Strukturbestimmung

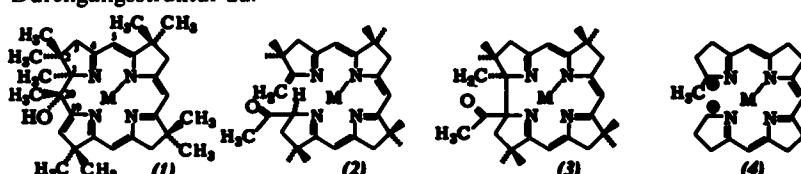




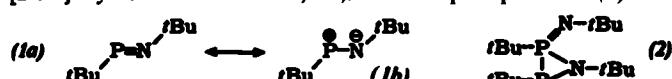
Die Addition einer  $\pi$ -Bindung an eine Fünfring- $\sigma$ -Bindung wurde erstmals bei der Bestrahlung eines Kristallfilms des Cyclopentanone-Derivats (1) beobachtet. Durch intermolekulare Addition des aus (1) entstehenden  $\pi$ -gekoppelten 1,5-Diradikals an die Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls (1) wurde neben anderen Dimeren der Spiroheterocycles (2) erhalten.



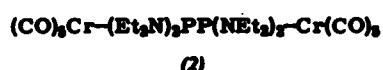
Die Strukturtypen des 20-Corphinols (1), des 1,19-Secocorins (2) und des 19-Acetyl-1-methylcorrins (3) sind kinetisch leicht ineinander umwandelbar; dabei kommt einem Secocorrin-Diradikal vom Typ (4) die Rolle einer zentralen Durchgangsstruktur zu.



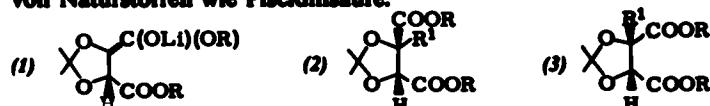
Auf zwei Wegen gelang die Synthese der Titelverbindung, die ein hochpolares  $\pi$ -Bindungssystem enthält, so daß sie durch die beiden Grenzstrukturen (1a) und (1b) beschrieben werden muß. Oberhalb von 0°C dimerisiert (1) unter [2 + 1]-Cycloaddition zum 1,2,3,3 $\lambda^5$ -Azadiphosphoridin (2).



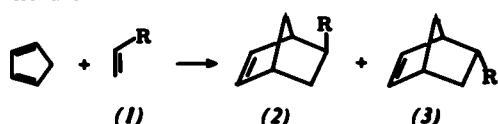
Das bisher unbekannte  $P_2Br_4$  konnte erstmalig als Ligand, und zwar im Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex (1), stabilisiert werden. (1) entsteht u. a. aus  $(CO)_5Cr \cdot THF$  und  $PBr_3$  sowie aus (2) und HBr. Es wurden auch Hinweise auf die Bildung von freiem  $P_2Br_4$  erhalten.



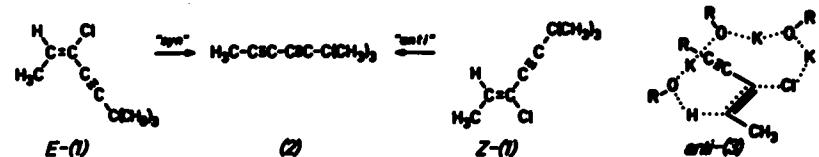
Die Lithium-Enolate (1) von (*R,R*)-Weinsäureester-Acetoniden zerfallen nicht unter  $\beta$ -Eliminierung; sie sind vielmehr stabil genug, um von reaktiven Elektrophilen zu pentasubstituierten *trans*- und *cis*-Dioxolanen (2) bzw. (3) (80:20) alkyliert zu werden. Diese Umsetzung bietet einen Weg zur Synthese von Naturstoffen wie Placidinsäure.



Das *exo/endo*-Verhältnis der Umsetzungsprodukte von Acrylsäure-Derivaten (1) mit Cyclopentadien ist in homogener Phase kaum beeinflußbar; in heterogener Phase hingegen hängt es stark vom Trägermaterial ab. Reagiert z. B. (1) ( $R = CHO$ ) mit Cyclopentadien in homogener Phase zu (2) und (3) im Verhältnis 3:1, so ergibt die gleiche Reaktion auf  $Al_2O_3$  ein Verhältnis von nahezu 1:1.



Im entscheidenden Schritt der HCl-Eliminierung aus dem (*Z*)- oder (*E*)-Chloheptenin (1) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat sind dimere, trimere oder - seltener - tetramere Alkoholat-Aggregate beteiligt; die Dehydrochlorierung könnte nach einem „Förderband-Mechanismus“, wie in *anti*-(3) für die (*Z*)-Verbindung angedeutet, verlaufen.



G. Kaupp und I. Zimmermann

Angew. Chem. 93, 1107...1108 (1981)

Erster Nachweis eines  $\pi$ -gekoppelten 1,5-Diradikals durch Cycloaddition

V. Rasetti, K. Hilpert, A. Fässler,  
A. Pfaltz und A. Eschenmoser

Angew. Chem. 93, 1108...1110 (1981)

Die Dihydrocorphinol  $\rightarrow$  Corrin-Ringkontraktion: Eine potentiell biomimetische Bildungsweise der Corrinstruktur

E. Niecke, R. Rüger und  
W. W. Schoeller

Angew. Chem. 93, 1110...1112 (1981)

*tert*-Butylimino-*tert*-butylphosphan: Ein anorganisches Carben-Analogon

A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter

Angew. Chem. 93, 1112 (1981)

Stabilisierung von Diphosphortetrabromid als Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex

R. Naef und D. Seebach

Angew. Chem. 93, 1113 (1981)

Direkte diastereoselektive Alkylierung der Weinsäure über ein Enolat

H. Parlar und R. Baumann

Angew. Chem. 93, 1114 (1981)

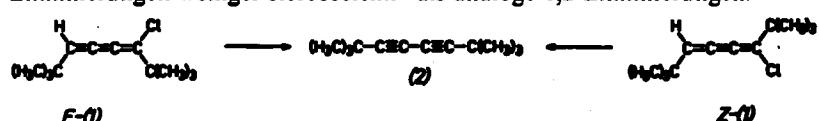
Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

M. Schlosser und Tran Dinh An

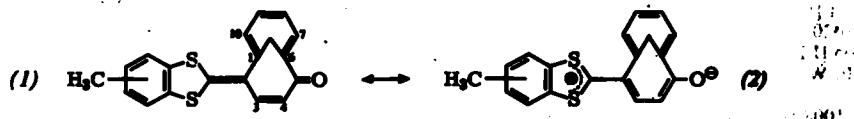
Angew. Chem. 93, 1114...1116 (1981)

Alkoholat-Bündel („Aggregate“) und ihre Rolle bei Alkin-bildenden Eliminierungsreaktionen

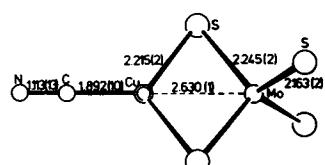
Nach einem „Förderband“- oder einem konzertierten, E1cb-ähnlichen Mechanismus verläuft je nach Lösungsmittelsystem die 1,4-HCl-Eliminierung aus E-(1) und Z-(1). In polaren Solventien ist der konzertierte, in unpolaren der „Förderband“-Prozeß wirksam. Aufgrund des größeren Abstands zwischen den Reaktionszentren sind in polaren Lösungsmitteln Alkin-bildende 1,4-Eliminierungen weniger stereoselektiv als analoge 1,2-Eliminierungen.



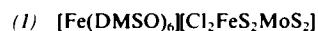
Überraschend stabil ist Verbindung (1), in der die bicyclische chinoide Struktur Bestandteil eines „push-pull-Systems“ ist; das Valenzisomer mit Norcadien-Struktur konnte nicht erhalten werden. Die Carbonyl-Streckschwingung im IR-Spektrum ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ) und die negative Solvatochromie der längstwelligen UV-Bande deuten auf die Beteiligung der polaren Grenzstruktur (2) hin.



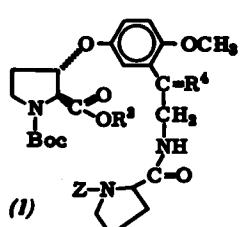
$\text{MoS}_4^{2-}$  koordiniert auch neutrale Cu-Verbindungen: Es addiert sich z. B. an das „CuCN-Molekül“ zu einem Komplex mit zweikernigem Anion, in welchem eine lineare  $\text{Mo}\cdots\text{Cu}\cdots\text{CN}$ -Anordnung mit fast trigonal-planarer Umgebung von Cu und tetraedrischer Umgebung von Mo vorliegt. Analog wird eine unendlich lange CuCN-Kette direkt koordiniert.



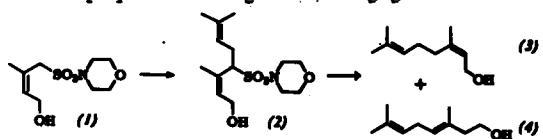
Für den Aufbau des MoFe-Cofaktors der Nitrogenase sind Vorstufen mit hohem Fe-Gehalt wie (1) besonders geeignet. Aus  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  und  $\text{PPh}_3$  entsteht der symmetrische Dreikernkomplex (2). Die Strukturen von (1) und (2) sowie von verwandten Verbindungen wurden mit der Resonanz-Raman-Effekt-Methode bestimmt; dabei wird der Einfluß der nächsten und übernächsten Nachbarn auf die Schwingungen eines Liganden-Chromophors untersucht.



Die erste Totalsynthese der zu den Ansapeptiden zählenden Titelverbindungen gelingt auf einem vielstufigen Weg; zentraler Schritt ist die Cyclisierung des Pentafluorphenylesters (1) ( $Z = \text{Benzoyloxycarbonyl}$ ,  $R^3 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $R^4 = \text{H}, \text{OH}$ ), die mit  $\text{Pd/C}$  unter Verdünnungsbedingungen in sehr guten Ausbeuten verläuft.



Um das Hydroxy-sulfonamid (1) als C<sub>5</sub>-Baustein für Isoprenoidsynthesen zu nutzen, war es notwendig, Allylsulfonamide wie (2) regioselektiv zu reduzieren. Werden hierfür klassische Verfahren verwendet, so entsteht ein ca. 1:9-Gemisch aus Nerol (3) und Isogeraniol (4); mit  $\text{Na}/\text{NH}_3$  in Gegenwart von Dibenzo-[18]krone-6 reagiert (2) hingegen fast ausschließlich zu (3).



Ein anderes Reaktivitäts- und Selektivitätsverhalten als metallisches Kalium weist das Titelreagens  $\text{K/SiO}_2$  auf. Es eignet sich besonders für Dimerisierungen: Schon bei Raumtemperatur kann Benzophenon mit  $\text{K/SiO}_2$  in 72% Ausbeute zu Benzopinacol umgesetzt werden, Brom- und Iodbenzol reagieren mit über 80% Ausbeute zu Biphenyl.

M. Schlosser, C. Tarchini, Tran Dinh An, R. Ruzziconi und P. J. Bauer

Angew. Chem. 93, 1116...1117 (1981)

Base-induzierte 1,4-Eliminierungen: Über die Ursachen möglicher *syn*-Stereoselektivität

R. Neidlein und H. Zeiner

Angew. Chem. 93, 1117...1118 (1981)

Donor-Acceptor-stabilisierte 1,6-Methano[10]annulen-Derivate

A. Müller, M. Dartmann, C. Römer, W. Clegg und G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 93, 1118...1119 (1981)

( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>[CuCN(MoS<sub>4</sub>)] und ( $\text{Me}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>(CuCN)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>: Thiomolybdat-Liganden an Cu-Atomen eines CuCN-Moleküls und einer zickzack-CuCN-Kette

A. Müller, A.-M. Domröse, W. Jaegermann, E. Krickemeyer und S. Sarkar

Angew. Chem. 93, 1119...1121 (1981)

Strukturbestimmung neuer Tetrathiomolybdato-Komplexe von Fe<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> mit dem Resonanz-Raman-Effekt: Schulbeispiele für die Anwendung in der Koordinationschemie

U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Bökens und H. Griesser

Angew. Chem. 93, 1121...1122 (1981)

Totalsynthese von Zizyphin A und N-Acetylzizyphin B

A. M. Moiseenkov, E. V. Polunin und A. V. Semenovsky

Angew. Chem. 93, 1122...1123 (1981)

Durch Kronenether bewirkte Änderung der Regioselektivität bei der reduktiven Spaltung von Allylsulfonamiden

J. Levy, D. Tamarkin, H. Selig und M. Rabinovitz

Angew. Chem. 93, 1123...1124 (1981)

Dispergiertes Kaliummetall auf Siliciumdioxid: Ein vielseitiges Reagens in der Organischen Chemie