

ANGEWANDTE CHEMIE

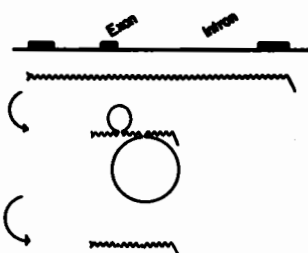
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

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.

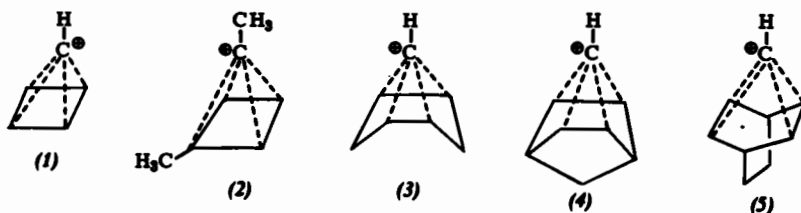


W. Gilbert

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 pyramidalen 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.

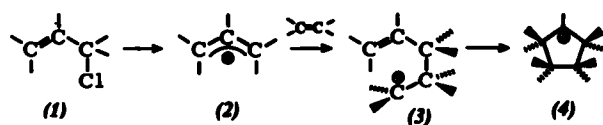
M. Grasserbauer

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

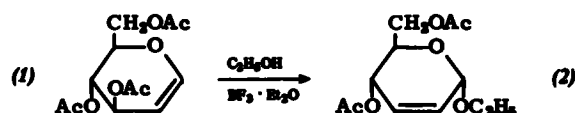
Physikalische Mikroanalyse von Festkörpern – allgemeine Bedeutung, neuere Entwicklungen und Limitierungen

Inhalt - Zuschriften

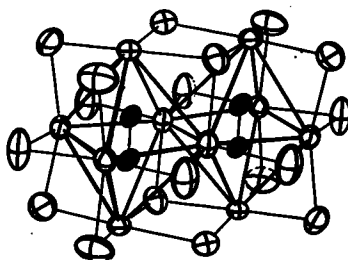
Trotz gegenteiliger Voraussagen gelingt die Cyclisierung von (3) zu (4), weil dabei ein tertiäres Carbeniumion entsteht. Die ZnCl_2 - Et_2O -katalysierte Umsetzung von 2-Methylallylchloriden (1) mit Alkenen zu (3) eröffnet so einen ergiebigen Zugang zu hochsubstituierten Cyclopenten.



Zur Aufklärung des Mechanismus der lange bekannten Reaktion (1) \rightarrow (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 $\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ 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_7 -Einheit in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}_3\text{S}_7\text{C}_{30}\text{H}_{56}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$; 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.

H. Klein und H. Mayr

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

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

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- α -D-erythro-2-hexenopyranosid

A. Simon, E. Warkentin und R. Masse

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

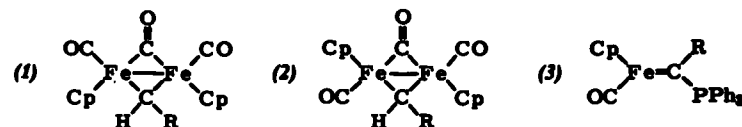
$\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$: Struktur mit Metall-Doppel-oktaedern und darin eingelagerten C_2 -Gruppen

G. Henkel, W. Tremel und B. Krebs

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

$[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3]^{2-}$: Die erste synthetische dreikernige Eisen-Schwefel-Cluster-Verbindung

In einem bisher unbekannten Reaktionstyp ergibt $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit Phosphor-Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}$) die *cis*- und *trans*-Alkyliden-Komplexe (1) bzw. (2) sowie wenig Organometall-substituiertes Ylid (3). Analoge Mangan-Komplexe reagieren mit Methylenphosphoran überraschenderweise unter *ortho*-Acylierung einer der *P*-Phenylgruppen.

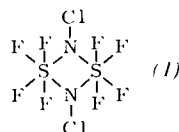


R. Korswagen, R. Alt, D. Speth und M. L. Ziegler

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

Neuartige Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Carbonyl(cyclopentadienyl)-metall-Komplexen: Präparativer Zugang zu μ -Alkyliden-Komplexen und unerwartete Acylierungen

Bei der Umsetzung von NSF_3 mit ClF entsteht neben $\text{Cl}_2\text{N}-\text{SF}_5$ der neue viergliedrige Heterocyclus (1), eine bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit. Er ist das erste Cyclo-diaza- λ^6 -thian mit hexakoordiniertem Schwefel.

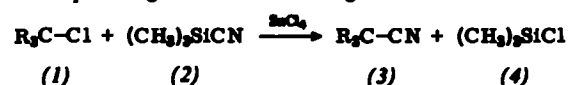


A. Waterfeld und R. Mews

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

Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclo-diaza- λ^6 -thian mit hexakoordiniertem Schwefel

Die SnCl_4 -katalysierte CC-Verknüpfung tertiärer 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.

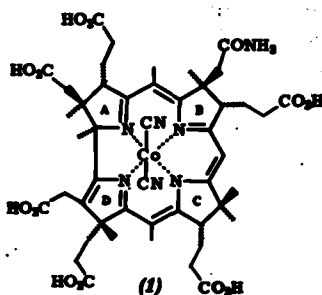


M. T. Reetz und I. Chatziiosifidis

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

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

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

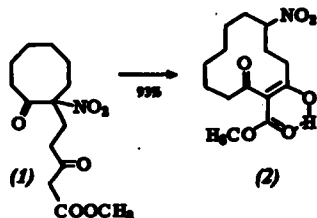


B. Dresow, L. Ernst, L. Grotjahn und V. B. Kopenhagen

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

18,19-Didehydrocorrinoides – mögliche Zwischenstufen bei der Vitamin-B₁₂-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.

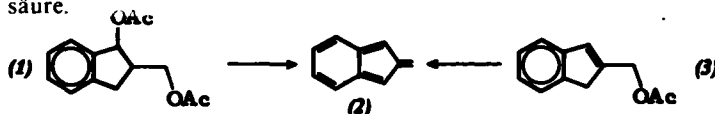


Y. Nakashita und M. Hesse

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 C₂₀H₁₆-Dimeren und Essigsäure.

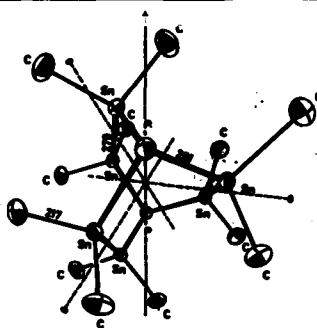


G. Gross, R. Schulz, A. Schweig und C. Wentrup

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_{3h}-Symmetrie hat. Das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst mit P in den Brückenkopfpositionen baut sich aus drei Sn₄P₂-Sechsringen auf, die jeweils die Konformation einer verdrehten Wanne haben.

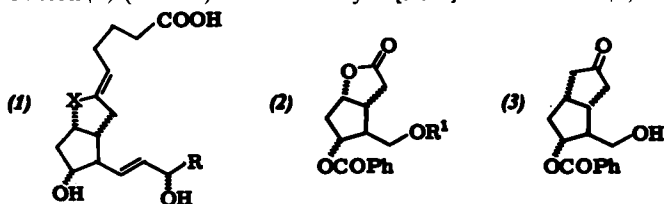


M. Dräger und B. Mathiasch

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

Dodecamethyl-1λ³,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.2]octan, ein hochsymmetrisches Käfigmolekül

Ein Vasodilatator und Inhibitor der Blutplättchenaggregation, der das gleiche Wirkprofil und eine ähnliche Wirkungsstärke wie Prostacyclin aufweist, ist das im Gegensatz zu Prostacyclin stabile 6a-Carbacyclin (1) (X=CH₂, R=CH(CH₃)CH₂C≡CCH₃). Es wurde ausgehend vom käuflichen Corey-Lacton (2) (R¹=H) über das Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat (3) hergestellt.



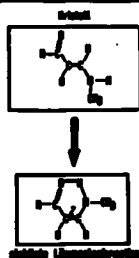
W. Skuballa und H. Vorbrüggen

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

Ein neuer Weg zu 6a-Carbacyclinen – Synthese eines stabilen, biologisch potenten Prostacyclin-Analogons

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⁺ im Zentrum des Kronenether-Hohlraums und ist zusätzlich von I⁻ koordiniert; Thioharnstoff bildet polymere, über H-Brücken geknüpfte Bänder. Nur leicht polarisierbare Ionen wie I⁻ sind in der Lage, als Bindeglied zwischen Kronenether-Komplexen und Thioharnstoffband zu fungieren, d. h. den „Superkomplex“ zusammenzuhalten.

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=C₆H₁₁) an der CC-Doppelbindung *E*-konfiguriert; in Lösung ist eine *Z*-Form am stabilsten.



R. Hilgenfeld und W. Saenger

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

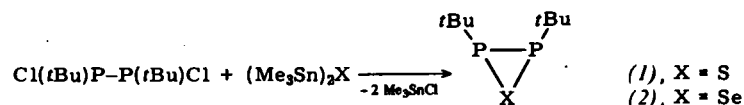
Ein ternärer Kronenether-„Superkomplex“: Röntgen-Strukturanalyse des 1:1:1-Addukts aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff

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

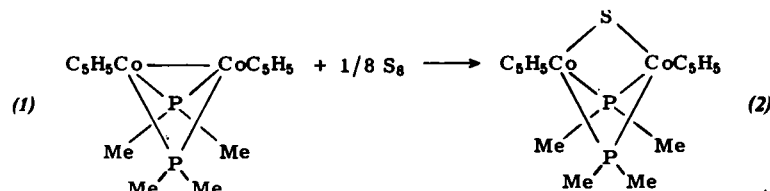
Angew. Chem. 93, **1085**... 1086 (1981)

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

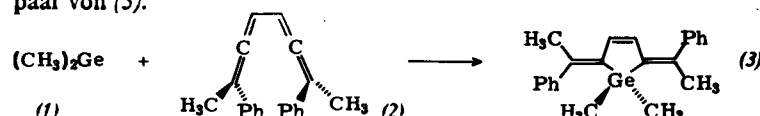
Die Titelverbindungen (1) und (2), die gegenüber polaren Solventien und thermisch erstaunlich stabil sind, lassen sich am besten durch [2 + 1]-Cyclocondensation von Dichlordiphosphan mit Stannyl-Verbindungen erhalten. (1) und (2), blaß- bzw. hellgelbe, viskose, übelriechende Flüssigkeiten, sind unter Luft- und Lichtausschluß bei -30°C wochenlang beständig.



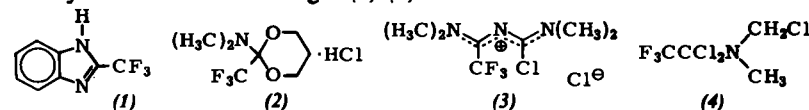
Die Cobalt-Verbindung (1) reagiert mit den Elementen der 6. Hauptgruppe und mit SO_2 unter Bildung überbrückter Komplexe. So entsteht z. B. aus Cyclooctaschwefel und (1) der Zweikernkomplex (2), der am Schwefelatom protoniert oder methyliert werden kann.



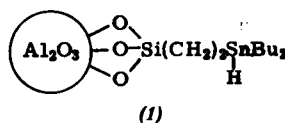
Dimethylgermylen (1) liegt im Grundzustand – anders als das Carbenanalogon – als Singulett-Spezies vor; dies ist in Einklang mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen. (1), aus benzoanelliertem 7,7-Dimethyl-7-germanorbornadien erzeugt, addiert sich stereospezifisch an das D,L-Diallen (2) zu (3). Mit *meso*-(2) gelang die Gegenprobe: Es entstand das Z,Z/E,E-Isomerenpaar von (3).



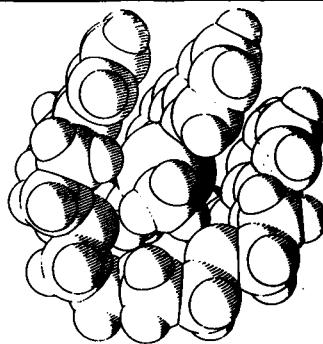
Zur Einführung der CF_3 - bzw. CCl_3 -Gruppe eignen sich die Titelverbindungen, die als Amidchloride der Trifluor- bzw. Trichloressigsäure angesehen werden können. Ihre zentrale CCl_2 -Einheit ist mit einem Elektronendonator und einem Elektronenacceptor substituiert; sie ermöglichen unter anderem die Synthese der Verbindungen (1)–(4).



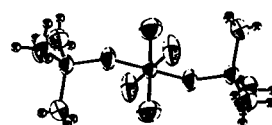
Hohe Stabilität und Regenerierbarkeit weisen an anorganische Träger wie Al_2O_3 oder SiO_2 fixierte Organozinnhydride auf. Derartige Reagentien, die wirksame Reduktionsmittel sind, wurden erstmals hergestellt. Mit dem an Al_2O_3 fixierten Zinnhydrid (1) gelingt es, 1,1-Dichlor-2,2-diphenylcyclopropan quantitativ zu 1,1-Diphenylcyclopropan zu reduzieren.



H-Brücken und Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisieren das kristalline 1:1-Addukt aus $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{PF}_6]^-$ und Dibenzo-[30]krone-10. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß der Kronenether das Dikation umhüllt; diese Koordination in der zweiten Sphäre, die – wie UV- und ^1H -NMR-Daten zeigen – auch in Lösung existiert, wird zum großen Teil durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden Benzolringen des Wirtmoleküls und einem Pyridinring des Gastkomplexes ermöglicht.



Bis über 100°C stabil und in Wasser unzer setzt löslich sind die Titelverbindungen, die sich durch Zusammenschmelzen von $\text{HO}-\text{TeF}_5$ und $\text{Te}(\text{OH})_6$ erhalten lassen. Die Isomerentrennung gelingt über die Trimethylsilyl ester: *cis*-(Me_3SiO) $_2\text{TeF}_4$ ist flüssig, das *trans*-Derivat ist fest; von ihm liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor.



M. Baudler, H. Suchomel,
G. Fürstenberg und U. Schings

Angew. Chem. 93, **1087**...1088 (1981)

Di-*tert*-butylthia- und -selenadiphosphoran

W. Hofmann und H. Werner

Angew. Chem. 93, **1088**...1089 (1981)

Elektrophile Addition eines Schwefel-, Selen- und Telluratoms sowie eines SO_2 -Moleküls an eine Metall-Metall-Bindung

M. Schriewer und W. P. Neumann

Angew. Chem. 93, **1089**...1090 (1981)

Carbenanaloge Germylene (Germandiyle): Singulett oder Triplett? Erste stereospezifische Cycloadditionen von R_2Ge an konjugierte Diene

M. Rover-Kevers, L. Vertommen,
F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek und
H. G. Viehe

Angew. Chem. 93, **1091**...1092 (1981)

Intramolekularer 1,3-Cl/H-Austausch in $\text{F}_3\text{CCCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_3\text{CCCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

H. Schumann und B. Pachaly

Angew. Chem. 93, **1092**...1093 (1981)

Heterogene Hydrierung organischer Halogenverbindungen durch trägerfixierte Organozinnhydride

H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart,
D. J. Williams, J. B. Wolstenholme
und R. Zarzycki

Angew. Chem. 93, **1093**...1095 (1981)

Koordination kationischer Platinkomplexe in der zweiten Sphäre durch Kronenether – Struktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Dibenzo-[30]krone-10}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.6$)

B. Pötter, D. Lentz, H. Pritzkow
und K. Seppelt

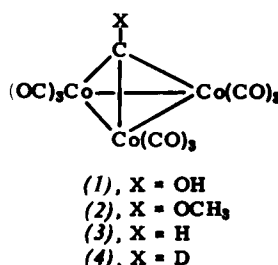
Angew. Chem. 93, **1095**...1096 (1981)

gem-Bis(halogenoxy)-Verbindungen aus *cis*- und *trans*-Tetrafluorodioxotellur(VI)säure

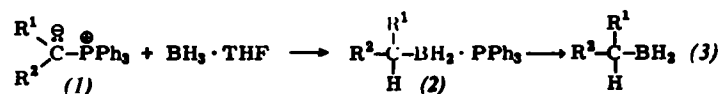
Methyl- und Ethylschwefelpentafluorid reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit AsF_5 oder SbF_5 . Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Systems $\text{H}_3\text{C}-\text{SbF}_5/\text{SbF}_5$ in SO_2 ergab, daß bei -70°C primär die Titelverbindung entsteht, die bei Erwärmen schnell zerfällt. $\text{H}_3\text{C}-\text{SF}_4^+\text{F}_6^-$ und $\text{H}_3\text{C}_2-\text{SF}_4^+\text{SbF}_6^-$ könnten als starke Alkylierungsmittel Verwendung finden.



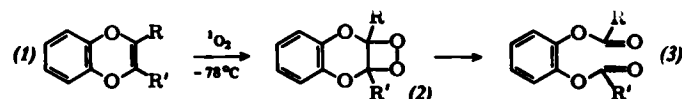
Das intermediäre Auftreten des Hydroxymethylidin-Clusters (1) bei der durch Carbonylcobalt-Verbindungen katalysierten Hydrierung von CO erklärt die Bildung von Methanol sowie von C₂-Alkoholen. Daß (1) tatsächlich eine Zwischenstufe bei dieser Reaktion ist, zeigen die Ergebnisse der Umsetzung der Alkylidin-Komplexe (2)–(4) mit CO/H₂ bei hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



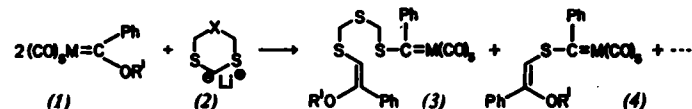
Einen einfachen Zugang zu den präparativ nützlichen Monoalkylboranen (3) bietet die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Phosphor-Yliden. Werden die Borane (3) aus (2) mit Methyl- oder Benzyljodid in Gegenwart eines Olefins freigesetzt, so findet eine Hydroborierung zu „gemischten“ Trialkylboranen statt, die sich z. B. in tertiäre Alkohole umwandeln lassen.



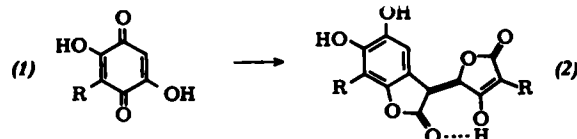
Die neuen „energiereichen“ Dioxetane (2), durch Photooxygenierung der 1,4-Benzodioxine (1) hergestellt und chromatographisch isoliert, zerfallen beim Erwärmen unter Lichtemission quantitativ zu den Brenzcatechin-Derivaten (3). Die Singulett- und Triplett-Quantenausbeuten wurden durch Energietransfer-Chemilumineszenz bestimmt.



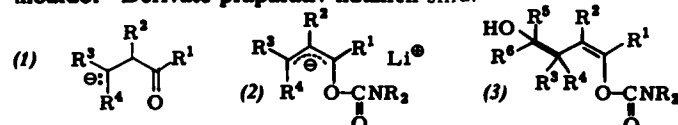
Alkoxy-carbenkomplexe wie (1) ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) reagieren mit 2-Lithio-1,3,5-trithian (2) ($\text{X} = \text{S}$) schon bei -60°C , wobei bevorzugt die Phenyl(thio-carben)-Komplexe (3) und (4) entstehen. Der erste Schritt der Synthese ist wahrscheinlich die Bildung eines 2:1-Addukts, das sowohl eine Metall-Ylidkohlensstoff- als auch eine Metall-Alkylkohlensstoff-Bindung enthält.



Die Stammverbindung (2a) des Pilzfarbstoffs Bovilacton-4,4 (2b) entsteht beim Erhitzen von 2,5-Dihydroxybenzochinon (1a) in Gegenwart von acetyliertem Polyamid-6. Da (2b) gemeinsam mit Bovichinon-4 (1b) in Fruchtkörpern des Kuhröhrlings vorkommt, könnte eine solche Reaktion auch bei der Biosynthese von (2b) eine Rolle spielen (a, R = H; b, R = Geranylgeranyl).



Synthese-Äquivalente für die Aldehyd- und Keton-Homoenolate (1) sind die 1-Oxyallyl-Anionen (2), die sich – auch wenn sie mehrfach alkyliert sind – problemlos erzeugen lassen. Sie reagieren mit Carbonylverbindungen überwiegend in γ -Position zu den Hydroxyenolestern (3), die als geschützte „Homoaldol“-Derivate präparativ nützlich sind.



G. Kleemann und K. Seppelt

Angew. Chem. 93, **1096**... 1097 (1981)

$\text{CH}_3-\text{SF}_4^+\text{SbF}_6^-$, ein „Sulfuranonium“-Salz

G. Fachinetti, R. Lazzaroni und S. Pucci

Angew. Chem. 93, **1097**... 1098 (1981)

Hydroformylierung von Alkylidin(nona-carbonyl)tricobalt-Clustern: Modellreaktion für die Umwandlung von Synthesegas in sauerstoffhaltige C₁- und C₂-Verbindungen

H. J. Bestmann, K. Sühs und Th. Röder

Angew. Chem. 93, **1098**... 1100 (1981)

Monoalkylborane aus Alkylidentriphenylphosphoranen und Boran; Kombination von Ylidreaktionen und Hydroborierung

W. Adam, O. Cueto, E. Schmidt und K. Takayama

Angew. Chem. 93, **1100**... 1103 (1981)

Dihydro-dioxetobenzodioxine: Synthese und Chemilumineszenz

H. G. Raubenheimer, E. O. Fischer, U. Schubert, C. Krüger und Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 93, **1103**... 1105 (1981)

Ringöffnung von 2-Lithio-1,3-dithian und -1,3,5-trithian durch Carbenkomplexe von Chrom und Wolfram

E. Jägers und W. Steglich

Angew. Chem. 93, **1105** (1981)

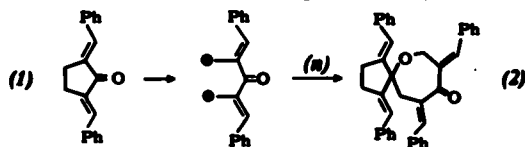
Polyamid-katalysierte Dimerisierung von 2,5-Dihydroxybenzochinonen zu 4-Ylidentetransäuren, ein Modell für die Biosynthese des Bovilactons-4,4

D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke und F. Lichtenberg

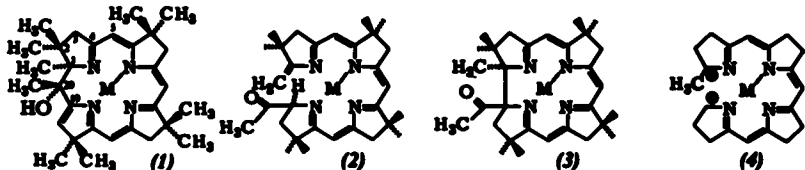
Angew. Chem. 93, **1106**... 1107 (1981)

Mehrfach alkylierte 1-Oxyallyl-Anionen aus N,N-Dialkylcarbamidsäure-allylestern: γ -Hydroxyalkylierung (Homoaldol-Reaktion)

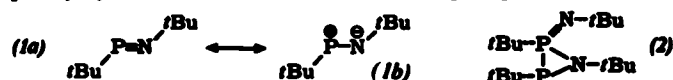
Die Addition einer π -Bindung an eine Fünfring- σ -Bindung wurde erstmals bei der Bestrahlung eines Kristallfilms des Cyclopentanon-Derivats (1) beobachtet. Durch intermolekulare Addition des aus (1) entstehenden π -gekoppelten 1,5-Diradikals an die Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls (1) wurde neben anderen Dimeren der Spiroheterocyclus (2) erhalten.



Die Strukturtypen des 20-Corphanols (1), des 1,19-Secocorrins (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.



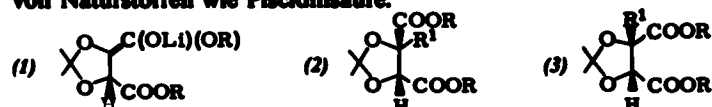
Auf zwei Wegen gelang die Synthese der Titelverbindung, die ein hochpolares π -Bindungssystem enthält, so daß sie durch die beiden Grenzstrukturen (1a) und (1b) beschrieben werden muß. Oberhalb von 0°C dimerisiert (1) unter [2+1]-Cycloaddition zum 1,2 λ^3 ,3 λ^5 -Azadiphosphoridin (2).



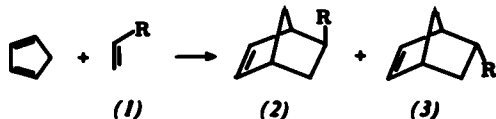
Das bisher unbekannte P_2Br_4 konnte erstmalig als Ligand, und zwar im Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex (1), stabilisiert werden. (1) entsteht u. a. aus $(CO)_5Cr \cdot THF$ und PBr_3 sowie aus (2) und HBr . Es wurden auch Hinweise auf die Bildung von freiem P_2Br_4 erhalten.



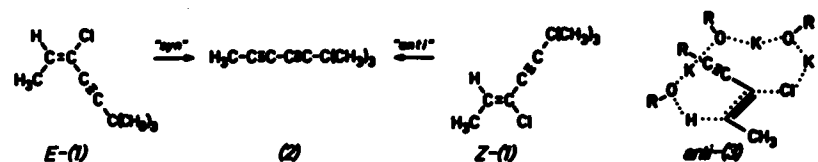
Die Lithium-Enolate (1) von (R,R)-Weinsäureester-Acetoniden zerfallen nicht unter β -Eliminierung; sie sind vielmehr stabil genug, um von reaktiven Elektrophilen zu pentasubstituierten trans- und cis-Dioxolanen (2) bzw. (3) (80:20) alkylert zu werden. Diese Umsetzung bietet einen Weg zur Synthese von 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)-Chlorheptenin (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 π -gekoppelten 1,5-Diradikals durch Cycloaddition

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

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

Die Dihydrocorphanol \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)

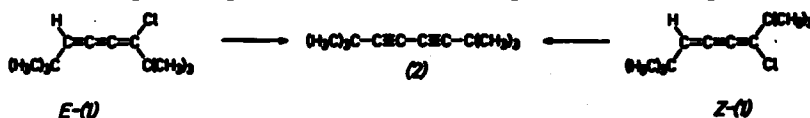
Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

M. Schlosser und Tran Dinh An

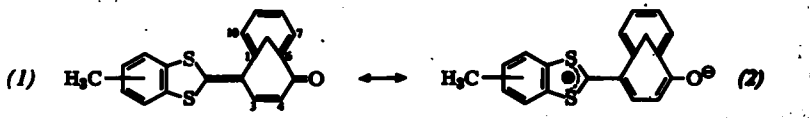
Angew. Chem. 93, 1114...1116 (1981)

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

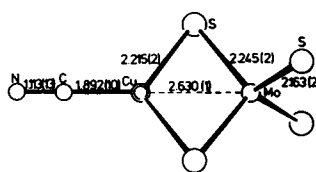
Nach einem „Förderband“- oder einem konzertierten, E1cb-ähnlichen Mechanismus verläuft je nach Lösungsmittelsystem die 1,4-HCl-Eliminierung aus *E*-(1) und *Z*-(1): In polaren Solventien ist der konzertierte, in unpolaren der „Förderband“-Prozeß wirksam. Aufgrund des größeren Abstands zwischen den Reaktionszentren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



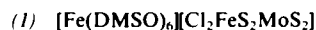
Überraschend stabil ist Verbindung (1), in der die bicyclische chinoide Struktur Bestandteil eines „push-pull-Systems“ ist; das Valenzisomer mit Norcadien-Struktur konnte nicht erhalten werden. Die Carbonyl-Streckschwingung im IR-Spektrum (1610 cm^{-1}) und die negative Solvatochromie der längstwelligen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



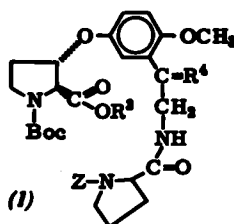
MoS_4^{2-} koordiniert auch neutrale Cu-Verbindungen: Es addiert sich z. B. an das „CuCN-Molekül“ zu einem Komplex mit zweikernigem Anion, in welchem eine lineare $\text{Mo} \cdots \text{Cu} \cdots \text{CN}$ -Anordnung mit fast trigonal-planarer Umgebung von Cu und tetraedrischer Umgebung von Mo vorliegt. Analog wird eine unendlich lange CuCN-Kette direkt koordiniert.



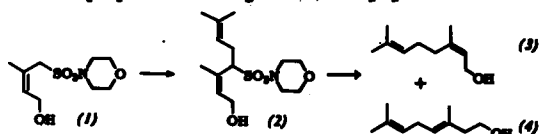
Für den Aufbau des MoFe-Cofaktors der Nitrogenase sind Vorstufen mit hohem Fe-Gehalt wie (1) besonders geeignet. Aus AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und PPh_3 entsteht der symmetrische Dreikernkomplex (2). Die Strukturen von (1) und (2) sowie von verwandten Verbindungen wurden mit der Resonanz-Raman-Effekt-Methode 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) ($\text{Z} = \text{Benzyloxycarbonyl}$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}^4 = \text{H}$, OH), die mit Pd/C unter Verdünnungsbedingungen in sehr guten Ausbeuten verläuft.



Um das Hydroxy-sulfonamid (1) als C_5 -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 Na/NH_3 in Gegenwart von Dibenzo-[18]kronen-6 reagiert (2) hingegen fast ausschließlich zu (3).



Ein anderes Reaktivitäts- und Selektivitätsverhalten als metallisches Kalium weist das Titelreagens K/SiO_2 auf. Es eignet sich besonders für Dimerisierungen: Schon bei Raumtemperatur kann Benzophenon mit K/SiO_2 in 72% Ausbeute zu Benzopinacol umgesetzt werden, Brom- und Iodobenzol 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*-Stereo-selektivität

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)

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{CuCN}(\text{MoS}_4)]$ und $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CuCN})_2\text{MoS}_4$: Thiomolybdat-Liganden an Cu-Atomen eines CuCN-Moleküls und einer zickzack-CuCN-Kette

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

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

Strukturbestimmung neuer Tetrathiomolybdat-Komplexe von Fe^{II} , Cu^I und Ag^I 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. Semenovskiy

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