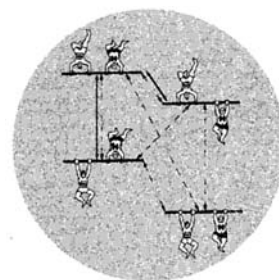


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

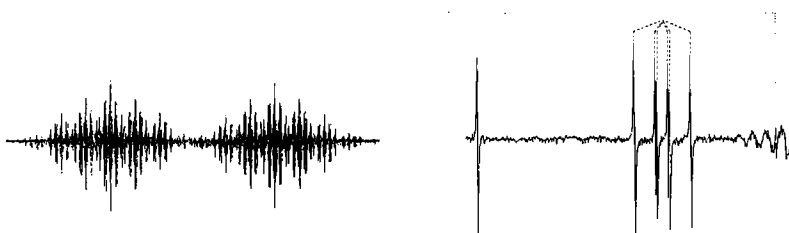
96 (1984) 3

Die Titelseite zeigt die „Spinakrobatik“ von Elektronen und Protonen beim Doppelresonanzexperiment aus künstlerisch-heiterer Sicht. ENDOR-Untersuchungen haben beispielsweise zu neuen Einsichten in den Primärprozeß der Photosynthese sowie die Katalyse durch Flavoenzyme in biologischen Redoxketten geführt. Außer Protonen sind viele andere Kerne ENDOR-fähig. Mehr darüber berichten H. Kurreck et al. in ihrem Aufsatz auf Seite 171 ff.



Aufsätze

Neue Dimensionen für die Untersuchung komplizierter paramagnetischer Moleküle eröffnet die ENDOR(Electron Nuclear DOuble Resonance)-Spektroskopie. Sie sprengt die Auflösungsgrenzen der EPR-Spektroskopie und ermöglicht unter anderem interessante Anwendungen in der Biochemie. Die untenstehenden EPR- (links) und ENDOR-Spektren (rechts) stammen von einem 1,1,3,3-tetrasubstituierten Allylradikal; sie verdeutlichen die im Mehrfachresonanzexperiment erreichbare Vereinfachung sowie die Steigerung von Auflösung und Empfindlichkeit.

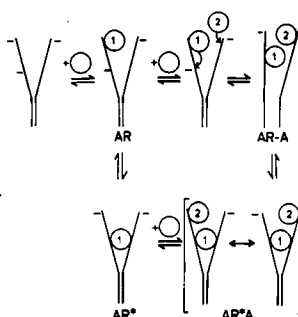


H. Kurreck*, B. Kirste, W. Lubitz

Angew. Chem. 96 (1984) **171** ... 193

ENDOR-Spektroskopie – eine fortschrittliche Methode zur Strukturuntersuchung organischer Radikale

Die Kommunikation zwischen den Zellen in lebenden Organismen ist hauptsächlich chemischer Natur: Als Botenstoffe werden Neurotransmitter wie Acetylcholin und als Signalempfänger Rezeptoren benutzt. Der sehr gut untersuchte nicotinische Acetylcholinrezeptor nimmt den Reiz entgegen und setzt ihn in eine elektrische Aktivität der Zelle um. Ein neues biochemisches Modell erklärt diese Vorgänge auf molekularer Ebene.



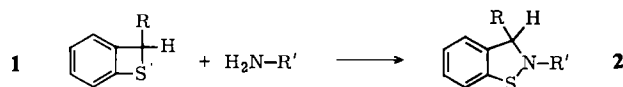
A. Maelicke*

Angew. Chem. 96 (1984) **193** ... 219

Biochemische Aspekte der cholinergen Reizung

Zuschriften

Das Grundgerüst von Saccharin und anderen künstlichen Süßstoffen ist in den Titelverbindungen **2** enthalten. Der neue Weg in diese Substanzklasse geht von den leicht zugänglichen Benzothieten **1** aus. **2** entsteht über eine thermische Ringöffnung von **1**; ein tricyclisches Dimer von **1** kann als Zwischenstufe ausgeschlossen werden.

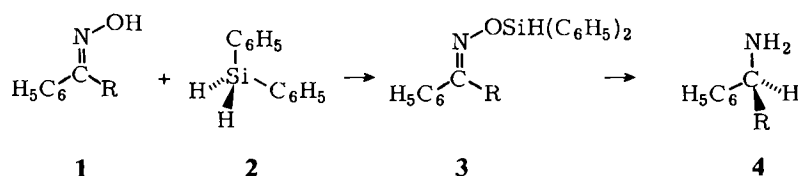


K. Kanakarajan, H. Meier*

Angew. Chem. 96 (1984) **220**

Ringerweiterung von Benzothiet zu 2,3-Dihydrobenz[d]isothiazolen

Die Umwandlung von Oximen **1** in optisch aktive Amine **4** (*ee* < 19%) gelingt durch Hydrosilylierung mit **2** in Gegenwart chiraler Rh-Katalysatoren. Die *E*-Konfiguration von **1** bleibt bei der Umsetzung zu **3** erhalten, **3** isomerisiert jedoch im Verlauf der Reaktion teilweise zu (*Z*)-**3**.

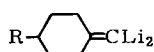


H. Brunner*, R. Becker

Angew. Chem. 96 (1984) **221**

Enantioselektive katalytische Hydrosilylierung von Oximen

Die ersten Verbindungen mit der Teilstruktur $>C=CLi_2$ konnten aus den entsprechenden *t*BuHg-Verbindungen mit *t*BuLi erhalten werden. **1** und **2**, in denen eine orthogonale „Doppelbindung“ und ein Triplett-Grundzustand vorliegen sollten, sind stabil, aber unlöslich.



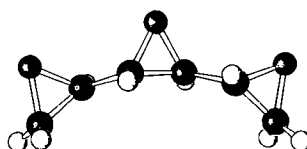
1: R = H
2: R = *t*Bu

A. Maercker*, R. Dujardin

Angew. Chem. 96 (1984) **222**

Dilithiomethylen-cyclohexan – ein stabiles 1,1-Dilithioalken

Die ersten Hexantriepoxide wurden aus den entsprechenden *trans*-3,4-ungesättigten Diepoxiden synthetisiert. So ergab das *D-erythro*-Edukt die Diastereomere mit *D-manno*- und *D-ido*-Konfiguration (siehe rechts). – Analoge Diepoxide können sowohl carcinogen als auch tumorstatisch wirken.

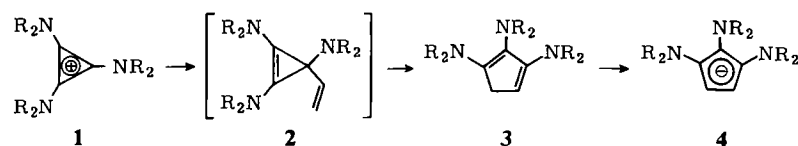


P. Köll*, M. Oelting, J. Kopf

Angew. Chem. 96 (1984) **222**...223

Synthese von 1,2:3,4:5,6-Trihydrohexitolen mit *gluco*-, *manno*- und *ido*-Konfiguration

Einen einfachen Zugang zu aminosubstituierten Cyclopentadien-Anionen **4** eröffnet die Reaktion des Triaminocyclopropenyl-Kations **1** mit Vinylolithium bei -10 bis $+30$ °C. Als Zwischenstufen werden **2** und das daraus sehr schnell gebildete **3** angesehen. Umlagerungen dieser Art erfordern normalerweise sehr viel höhere Temperaturen.

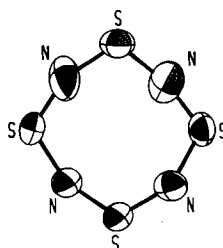


E. Bartmann*, T. Mengel

Angew. Chem. 96 (1984) **224**...225

1,2,3-Triaminocyclopentadienid-Ionen – Herstellung über eine ungewöhnlich schnelle Vinylcyclopropen-Cyclopentadien-Umlagerung

Zur Familie der neutralen und ionischen S_mN_n -Verbindungen gesellt sich die Titelverbindung **1**. Sie wurde aus $(NSCl)_3$ und $FeCl_3$ gewonnen. Das Radikalkation $S_4N_4^+$ bildet einen gewellten Achttring. Die Möglichkeit, daß $[S_4N_4]^{2+}[FeCl_4]^{2-}$ anstelle von **1** vorliegt, konnte ausgeschlossen werden.

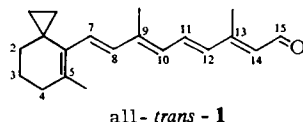


U. Müller*, E. Conradi, U. Demant, K. Dehnicke

Angew. Chem. 96 (1984) **225**

$[S_4N_4]^+ [FeCl_4]^-$, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation

Ein Retinal-Analogon, das zwar die sterischen, nicht aber die elektronischen Eigenschaften des Naturstoffs aufweist, wurde in vielstufiger Reaktion hergestellt. Mit Verbindungen wie **1** sollte es möglich sein, sterische und elektronische Faktoren bei den Umsetzungen von Retinal („Vitamin-A-Aldehyd“) getrennt zu studieren.

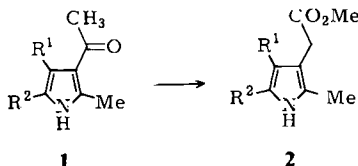


K. Bartels, H. Hopf*

Angew. Chem. 96 (1984) **225** ... 226

Herstellung von Spiroretinal und verwandten Retinoiden

Das sehr giftige Thallium(III)-nitrat war bisher das Reagens der Wahl für die oxidative Umlagerung **1** → **2**. Mit einer Reaktionsfolge unter Verwendung von Silbernitrat läßt sich das Ziel genau so gut erreichen – nur eben ohne Ti^{3+} .

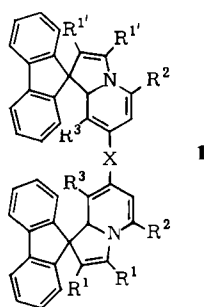


T. Wollmann, B. Franck*

Angew. Chem. 96 (1984) **227**

Ungiftige Alternative für einen Schlüsselschritt der Porphyrin-Synthese

Zwei verschiedene chromophore Molekülteile sind in den neuartigen Verbindungen **1** enthalten. Durch Bestrahlen mit Licht verschiedener Wellenlängen läßt sich jeder der beiden Molekülteile selektiv anregen (→ Öffnung jeweils eines Fünfringes). Beispiel: **1**, $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{R}^{1'} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Null}$.

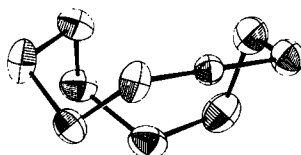


P. Spang, H. Dürr*

Angew. Chem. 96 (1984) **227** ... 229

Photochrome Systeme nach Maß: Erste bichromophore Spiro-1,8a-dihydroindolizine

Ein gewellter Zehnring aus neun S-Atomen und einem Au-Atom liegt im Anion $[\text{AuS}_9]^-$ vor. Die Titelverbindung, aus $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ und Ph_4AsS_x hergestellt, bildet gelbe, luftbeständige Kristalle. Strukturen anderer Polysulfidoaurate sind noch nicht bekannt.

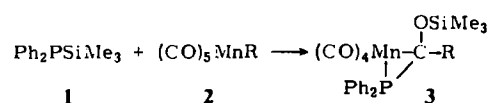


G. Marbach, J. Strähle*

Angew. Chem. 96 (1984) **229** ... 230

Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AuS}_9]$, einem cyclischen Nona-sulfidoaurat(I)

Die Erleichterung der CO-Insertion in Metall-Alkyl-Bindungen ist von aktuellem Interesse. Eine neue Möglichkeit bietet die Anwendung des Silylphosphans **1**: Die CO-Einschiebung wird durch die Bildung der Si-O-Bindung unterstützt. Diese Reaktion eröffnet den Zugang zu Ylidkomplexen **3**.



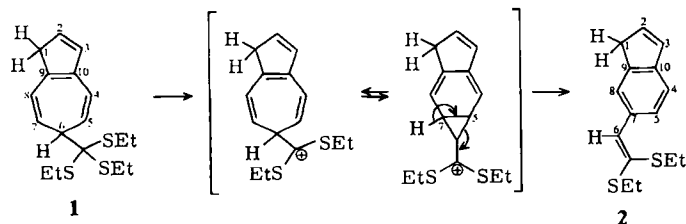
a, R = Me; b, R = CH_2SiMe_3 ; c, R = Ph; d, R = 2-Naphthyl

G. D. Vaughn, K. A. Krein, J. A. Gladysz*

Angew. Chem. 96 (1984) **230** ... 231

Reaktionen von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan mit Alkyl(pentacarbonyl)mangan; Synthese der Ylidkomplexe $(\text{CO})_4\text{MnCR}(\text{OSiMe}_3)\text{PPh}_2$ unter Beteiligung einer CO-Einschiebung

Ein Novum auf dem Azulengebiet ist die Umwandlung von **1** in **2** mit 95% Ausbeute. Für diese Reaktion kann ein sehr plausibler Mechanismus angegeben werden. Üblicherweise lagern sich Azulene in Naphthaline um.

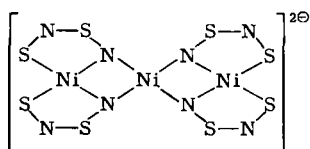


S. Hünig*, B. Ort

Angew. Chem. 96 (1984) **231**

Eine neue Umlagerung des Azulengerüsts: Ringkontraktion eines Dihydroazulens zu einem Inden

Ein zentrosymmetrisches Anion mit planarer Umgebung der drei Nickelatome ist in der Titelverbindung enthalten. Sie kann gezielt aus $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$, NiCl_2 und Ph_4POH hergestellt werden. Das Anion bildet sich auch bei der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ mit Ph_4PBr .

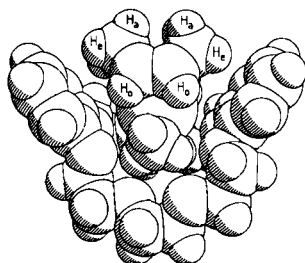


J. Weiss*

Angew. Chem. 96 (1984) **232**

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ni}_3\text{N}_8\text{S}_8]$, ein neuartiger Dreikernkomplex mit Schwefel-Stickstoff-Liganden

Eine unerwartete räumliche Anordnung der Liganden wurde bei den 1:1-Komplexen aus $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]^+$ und Dibenzo-[24]kronen-8 sowie Dibenzo-[30]kronen-10 beobachtet (L = Cyclooctadien oder Norbornadien). Die Liganden sind sandwichartig von den beiden Benzolringen des Rezeptormoleküls umgeben. Die Stabilisierung dürfte vor allem auf $[\text{N} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen und anderen elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen.

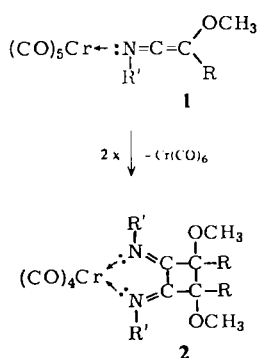


H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart*, D. J. Williams

Angew. Chem. 96 (1984) **232** ... 234

Kronenether-Metallkomplex-Wechselwirkung in der zweiten Koordinationssphäre: Additionsverbindungen aus kationischen Rhodiumkomplexen und Dibenzo-[3n]kronen-n

Eine Reaktionslenkung durch Komplexbildung mit $\text{Cr}(\text{CO})_4$ wurde beim Addukt 1 aus $\text{R}'\text{-NC}$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{OMe}$ beobachtet. Während freie Ketenimine zu Azetiden, Diazetidinen oder offenkettigen Produkten dimerisieren, bildet 1 beim Erwärmen das Cyclobutan-Derivat 2. Es kann als Depotverbindung für 1,2-Bis(imino)cyclobutane dienen.

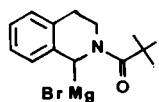


R. Aumann*, H. Heinen, C. Krüger

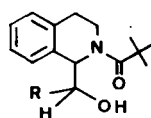
Angew. Chem. 96 (1984) **234** ... 235

Metalltemplate zur symmetrischen [2+2]-Dimerisierung von Ketenimininen

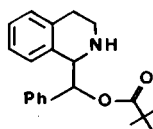
Die erste diastereoselektive Synthese der Hydroxyamide 2 ist mit dem Magnesium-Reagens 1 und Aldehyden möglich. Säurekatalysierte Umlagerung von 2, R = Ph, führt je nach den Bedingungen sauber zum *l*- oder *u*-Aminoester 3. Diese Befunde interessieren unter anderem im Zusammenhang mit der Synthese von Isochinolinalkaloiden mit α -hydroxylierter Seitenkette in 1-Stellung.



1



2



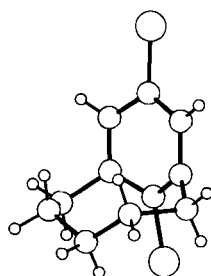
3

D. Seebach*, M. A. Syfrig

Angew. Chem. 96 (1984) **235** ... 236

Diastereoselektive Hydroxyalkylierungen in 1-Stellung von 2-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin über ein Magnesiumderivat

Ein bootförmig verzerrter Benzolring mit trotzdem „aromatischen“ Bindungslängen zeichnet die Titelverbindung 1 aus. Die Cyclohexatrien-Hypothese muß demnach korrigiert werden. 1 hält gleich zwei Rekorde: 26.8° Abweichung des Benzolrings (am „Bug“) von der Planarität und kürzeste Brücke in einem [n]Metacyclophan.

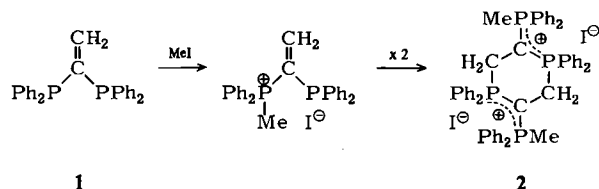


L. W. Jenneskens, J. C. Klammer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt*, C. H. Stam

Angew. Chem. 96 (1984) **236** ... 237

Molekülstruktur von 8,11-Dichlor[5]metacyclophan: Ein stark verbogener Benzolring

Als „Ylid-Bildung ohne Base“ kann die bemerkenswerte Titelreaktion des Bisphosphans **1** beschrieben werden. Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt den Semiylid-Quartärsalz-Charakter des dimeren Produktes **2**.

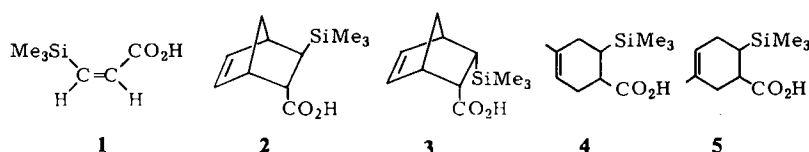


H. Schmidbaur*, R. Herr, J. Riede

Angew. Chem. 96 (1984) **237** ... 238

Unerwartete Folgereaktion der einfachen CH_3I -Quaternisierung von Vinylidenbis(diphenylphosphan)

Zur Synthese von 1,4-Cyclohexadienen durch [4+2]-Cycloaddition sind Äquivalente für Acetylen erwünscht, die stärker dienophil und weniger druckempfindlich sind. Die Silylcarbonsäure **1** hat gleich mehrere Vorteile: Sie addiert sich glatt z. B. an Cyclopentadien und Isopren zu **2** und **3** bzw. **4** und **5**; die „Schutzgruppen“ lassen sich anodisch abspalten, wobei man Norbornadien bzw. 1-Methyl-1,4-cyclohexadien erhält.

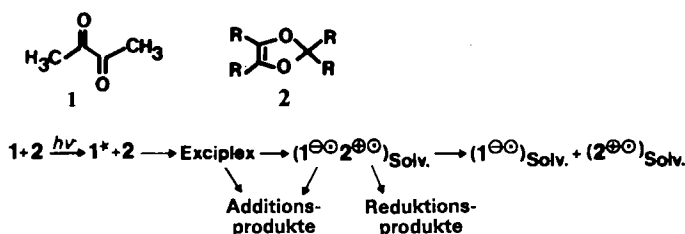


D. Hermeling, H. J. Schäfer*

Angew. Chem. 96 (1984) **238** ... 239

3-Trimethylsilylacrylsäure als Acetylen-Äquivalent in Diels-Alder-Reaktionen; Olefine durch anodische Decarboxylierung-Desilylierung

Das Ausmaß des Ladungstransfers (CT) bei Photoreaktionen von Biacetyl **1** mit Dioxolen **2** bestimmt den Reaktionsverlauf: Bei geringem CT-Anteil (z. B. $\text{R}=\text{H}$) überwiegt die Addition, bei hohem (z. B. $\text{R}=\text{Me}$) die Reduktion. Die letztgenannten Systeme dissoziieren in polaren Lösungsmitteln zu freien Radikationen (ESR-Nachweis).

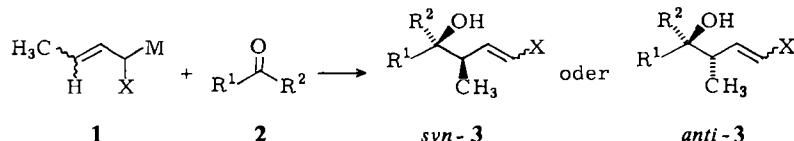


J. Mattay*, J. Gersdorf, H. Leismann, S. Steenken

Angew. Chem. 96 (1984) **240** ... 241

Photoreaktion von Biacetyl mit 1,3-Dioxol-Derivaten: Modifizierung des Mechanismus der Photoreaktion von Carbonylverbindungen mit elektronenreichen Olefinen

Die Herstellung von *syn*-Homoaldol-Derivaten *syn*-**3** mit $\geq 85\%$ Stereoselektivität gelingt durch Umsetzung des lithiierten (*Z*)-2-Butenylcarbamats **1**, $\text{X}=\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{iPr})_2$, $\text{M}=\text{Li}$, mit Aldehyden oder Ketonen. Bisher war nur die *anti*-diastereoselektive Reaktionsführung möglich. *syn*-**3** cyclisiert bei der Quecksilber(II)-acetat-katalysierten Methanolyse zu einem *cis*- γ -Lactolmethylether; dabei bleibt die relative Konfiguration an C-3 und C-4 erhalten. Anschließende Oxidation führt zu Lactonen, z. B. zum (\pm)-Quercus-Lacton b.



D. Hoppe*, F. Lichtenberg

Angew. Chem. 96 (1984) **241** ... 243

syn-Diastereoselektive Homoaldol-Reaktionen: γ -Hydroxyalkylierung von (*Z*)-2-Butenylcarbamaten und Synthese von β,γ -*cis*-di- und -trisubstituierten γ -Lactonen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Technische Chemie I. Grundverfahren

W. Brötz und A. Schönbacher

The Chemistry of the Allenes

S. R. Landor

Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis

A. Mizuike

Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis

S. G. Davies

B. Egerer

Angew. Chem. 96 (1984) **243**

G. Himbert

Angew. Chem. 96 (1984) **243**

M. Grasserbauer

Angew. Chem. 96 (1984) **245**

K. H. Dötz

Angew. Chem. 96 (1984) **245**

Neue Geräte und Chemikalien A-64

Bezugsquellen A-77

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der März-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im April-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thiesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Pommer, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering,
G. Tölg, E. Vogel, A. Weiss, K. Weissermel

Redaktion:

P. Göllitz, G. Kruse, O. Smrekar
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602 328

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602 328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Preise:

Bezug durch den Verlag jährlich DM 428.00
Einzelheft DM 37.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Ordentliche persönliche Mitglieder DM 208.00

Studentische Mitglieder DM 82.00

Institutionelle Mitglieder DM 328.00

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For U.S.A., Canada, Mexico, Central and South America: Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. For subscribers in the U.S.A. and Canada: \$ 299.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY.—Printed in the Federal Republic of Germany.—Airfreighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441 (U.S.A.). **U.S. Postmasters:** Send address changes for Angewandte Chemie to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441.