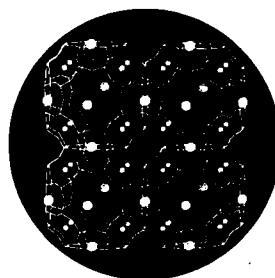


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

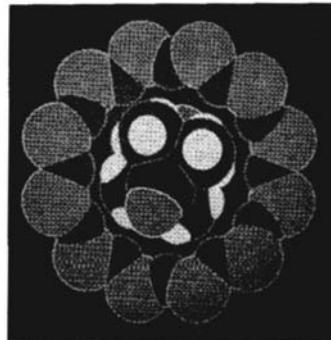
96 (1984) 9

Die Titelseite zeigt eine Computer-Graphik, die einen fast räumlichen Eindruck einer Zeolithstruktur vermittelt. Das Gitter umschließt Hohlräume und Kanäle, in denen sich Kationen, aber auch eingelagerte Edukte und Produkte aufhalten und bewegen können. Struktur- und Reaktionsstudien mit dem Computer gewinnen eine zusätzliche Dimension, wenn Farbe ins Spiel kommt. Mehr darüber berichten J. M. Thomas et al. in einem farbig bebilderten Aufsatz auf S. 629 ff.



Aufsätze

Hinweise auf „Struktur-Wirkungs-Beziehungen“ bei Zeolithen lassen sich durch Computer-Graphik, besonders Farbgraphik, gewinnen. Beispielsweise können die Positionen von Kationen und eingelagerten Spezies sowie Verwachsungen aller Art anschaulich dargestellt werden. Dabei ist der formselektierende Charakter dieser mikroporösen Festkörper unmittelbar zu erkennen. Auch dynamische Phänomene können interaktiv am Bildschirm untersucht werden.



S. Ramdas, J. M. Thomas*,
P. W. Betteridge, A. K. Cheetham,
E. K. Davies

Angew. Chem. 96 (1984) 629 ... 637

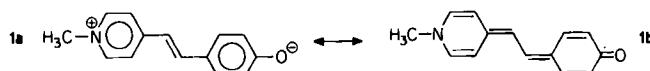
Simulation der Chemie von Zeolithen
mit Computer-Graphik

Viele Bereiche der Optoelektronik – z. B. optische Kommunikationstechnik, Positionierung und Steuerung von Lasern sowie integrierte Optik – machen zunehmend von den nichtlinearen Eigenschaften organischer Verbindungen Gebrauch. Diese Eigenschaften hängen von den elektronischen Verhältnissen und der Struktur im Festkörper ab. Die Bedeutung dieser Materialien wird schon heute mit der der Halbleiter verglichen. Als Beispiele für den Verbindungstyp seien Merocyanin-Farbstoffe **1** genannt.

D. J. Williams*

Angew. Chem. 96 (1984) 637 ... 651

Organische polymere und nichtpolymere Materialien mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften



Daß das Schicksal der Sterne von ihrer Masse bestimmt wird und daß somit nicht alle Sterne als Weiße Zwerge enden, ist eine der wesentlichen Erkenntnisse von S. Chandrasekhar (Nobel-Preis für Physik 1983). Wegen der relativistischen Massenzunahme der Elektronen gibt es eine Obergrenze für die Masse Weißer Zwerge: etwa 1.4 Sonnenmassen. Sterne bis etwa 2 Sonnenmassen bilden als Endzustand Neutronensterne; jenseits dieser Grenze entstehen Schwarze Löcher.

S. Chandrasekhar*

Angew. Chem. 96 (1984) 651 ... 661

Über Sterne, ihre Entwicklung und ihre Stabilität (Nobel-Vortrag)

Die schwereren chemischen Elemente entstanden – und entstehen! – in den Sternen. Um diese Vorstellung zu erhärten, war unter anderem die detaillierte Kenntnis zahlreicher Kernprozesse erforderlich. W. A. Fowler (Nobel-Preis für Physik 1983) konnte mit seinen quantitativen experimentellen Daten die Theorie der Elemententstehung im Inneren der Sterne auf eine sichere Basis stellen. Auch Supernovae sind an der Nucleosynthese beteiligt.

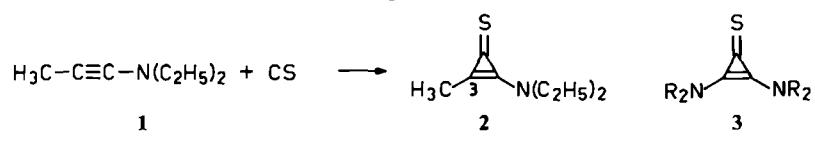
W. A. Fowler*

Angew. Chem. 96 (1984) 662 ... 690

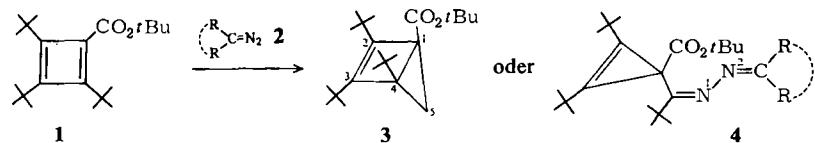
Experimentelle und theoretische Nucléare Astrophysik; die Frage nach dem Ursprung der Elemente (Nobel-Vortrag)

Zuschriften

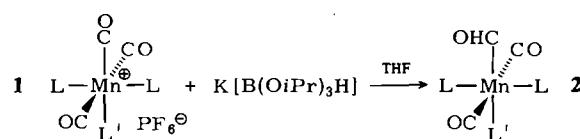
Die ersten erfolgreichen Cycloadditionen von CS führten zu den Cyclopropenthionen **2** und **3**. Inamine **1** bzw. Indiamine wurden wegen ihres Elektronenreichtums als Reaktionspartner gewählt.



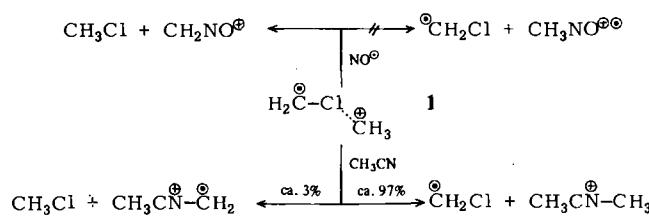
Die Substituenten des Diazoalkans **2** entscheiden, ob bei der Reaktion mit dem stabilen Cyclobutadien **1** Verbindungen vom Typ **3** oder **4** entstehen. Mit Diazomethan oder -ethan erhält man Dihydropyrazolderivate, die N₂ abspalten und thermisch stabile Homocyclobutadiene wie **3** ergeben. Mit doppelt acyliertem oder aryliertem **2** bilden sich Azine **4** mit Cyclopropenylgruppen. Diese Reaktionen verlaufen unter Addition von **2** und Ringverengung.



Die ersten stabilen ungeladenen Formylkomplexe eines leichten Übergangsmetalls, die Titelverbindungen **2** mit Arylphosphit-Liganden, wurden durch Reduktion der Kationen von **1** hergestellt. Formylkomplexe sind als Zwischenstufen der homogenkatalytischen Hydrierung von CO postuliert worden (L = P(OPh)₃, L' = CO; L = P(*o*-OToly)₃, L' = CO; L = L' = P(OPh)₃).



Nichtklassische Chloronium-Radikalionen wie **1** sind durch Elektronenstoß-Ionisation aus ClCH₂-COOMe zugänglich. Nach ab-initio-Berechnungen kann **1** am besten als Ion-Dipol-Komplex beschrieben werden. Die erwarteten wohldefinierten Reaktionen eines solchen Komplexes konnten nun im FT-ICR-Experiment nachgewiesen werden.



A. Krebs*, A. Guntner, A. Senning*, E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, M. P. Kramer

Angew. Chem. 96 (1984) 691

[2 + 1]-Cycloadditionen von Inaminen und Indiaminen an Kohlenstoffmonosulfid

U.-J. Vogelbacher, P. Eisenbarth, M. Regitz*

Angew. Chem. 96 (1984) 691 ... 693

Homocyclobutadiene und Cyclopropene durch Reaktion eines stabilen Cyclobutadiens mit Diazoverbindungen

H. Berke*, G. Huttner, O. Scheidsteiger, G. Weiler

Angew. Chem. 96 (1984) 693 ... 694

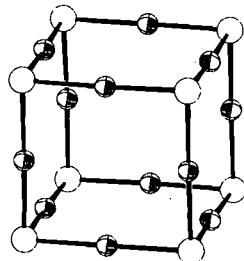
Stabile Formylmangan-Komplexe

T. Weiske, H. van der Wel, N. M. M. Nibbering, H. Schwarz*

Angew. Chem. 96 (1984) 694 ... 695

Zur Reaktivität von CH₂-X-CH₃[⊕] (X = Cl, Br) mit Elektrophilen und Nucleophilen in der Gasphase, eine FT-Ionencyclotronresonanz-Untersuchung

Ein Würfel mit zwölf Au-Atomen auf den Kanten und acht S-Atomen an den Ecken – das ist die Struktur des neuen Thioaurat(I)-Ions $[Au_{12}S_8]^{4-}$. Es wird beim Zusatz von Ph₄AsCl zu einer wäßrigen Lösung von Au₂S und Na₂S quantitativ als gelbes [Ph₄As]-Salz erhalten. Für Thioaurate(I) gibt es erst sehr wenige Beispiele.

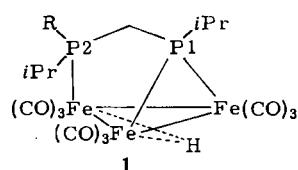


G. Marbach, J. Strähle*

Angew. Chem. 96 (1984) 695 ... 696

Synthese und Kristallstruktur von [Ph₄As]₄[Au₁₂S₈], einem würfelförmigen Thioaurat(I)

Neue μ_3 -Liganden für dreikernige Cluster sind die Phosphido-Phosphan-Gruppen der Formel $R(iPr)P-CH_2-P(iPr)$, $R = H, iPr$. Die Cluster 1, $R = H, iPr$, entstehen spontan bei der Umsetzung von $R(iPr)P-CH_2-P(iPr)H$ mit $Fe_2(CO)_9$ im Molverhältnis 1 : 6. Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist das Fe—H—Fe-System als $2e3z$ -Bindung zu beschreiben.

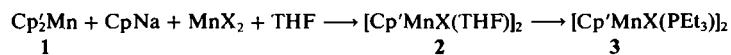


D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer,
O. Stelzer*

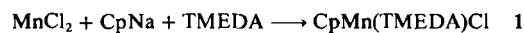
Angew. Chem. 96 (1984) 696 ... 697

Eisencluster mit gekoppelten Phosphido-Phosphan-Brücken

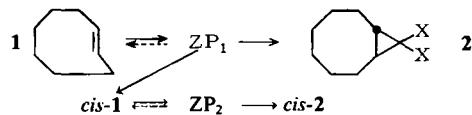
Die Chemie der Halbsandwich-Komplexe interessiert unter anderem wegen der hohen Reaktivität dieser Verbindungen und wegen der Möglichkeit, mit ihnen neuartige Komplexe aufzubauen. Aus dem Manganocen **1** wurden über die THF-Komplexe **2** die dimeren PEt₃-Derivate **3** synthetisiert; **3**, X = Cl, ist durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert. **2**, X = I, setzt sich mit PMe₃ überraschenderweise zum monomeren Komplex Cp' MnI(PMe₃)₂ um. Mangan(II)-Halbsandwich-Komplexe waren vorher nicht bekannt (Cp' = MeC₅H₄).



Der basestabilisierte Mangan(II)-Halbsandwich-Komplex 1, das erste unsubstituierte Cyclopentadienylmangan(II)-halogenid, wurde auf dem unten skizzierten Weg synthetisiert. **1** kann breite Anwendung als CpMn-Übertragungsgens finden, z. B. zur Synthese unsymmetrischer Sandwichverbindungen, besonders „gemischter“ Manganocene, die ein eingehendes Studium des high-spin – low-spin-Gleichgewichts ermöglichen sollten. Die Thermoalyse von **1** führt zu $\text{Cp}_2\text{Mn}(\text{TMEDA})$, der ersten Mn^{II}-Verbindung, die einen η^5 - und einen η^1 -Liganden enthält ($\text{TMEDA} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$).



Daß die Addition von Dibromcarben an Alkene über eine Zwischenstufe (ZP) verläuft, wird aus Beobachtungen an *trans*-Cycloocten 1 geschlossen. Das weniger reaktive Dichlorcarben liefert das erwartete *trans*-Addukt 2; Dibromcarben jedoch addiert sich nicht stereospezifisch und isomerisiert außerdem das unumgesetzte 1 zu *cis*-Cycloocten *cis*-1. Damit ist eine Zwischenstufe – wahrscheinlich ein CT-Komplex – bewiesen.



J. Heck*, W. Massa, P. Weinig

Angew. Chem. 96 (1984) 699 ... 700

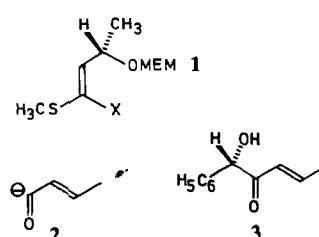
TMEDA-Addukte von CpMnCl und Manganocen

E. V. Dehmlow*, R. Kramer

Angew. Chem. 96 (1984) 700...701

Ein stereochemischer Beweis für den Zweistufen-Mechanismus der Dihalogencarben-Addition

Die Addition umgepolter Carbonylverbindungen an Aldehyde – eine der wichtigsten CC-Verknüpfungen überhaupt – wurde mit dem chiralen Vinylsulfid **1**, X = Li, studiert. **1** (aus (*S*)-Milchsäure erhältlich) fungiert als Crotonaldehyd-d¹-Synthon **2** und ergibt mit Benzaldehyd stereoselektiv das ungesättigte Acyloin **3**.

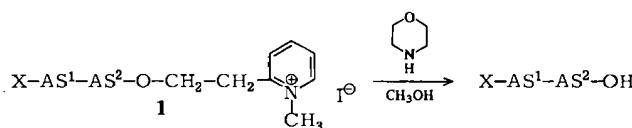


M. Braun*, W. Hild

Angew. Chem. 96 (1984) 701 ... 702

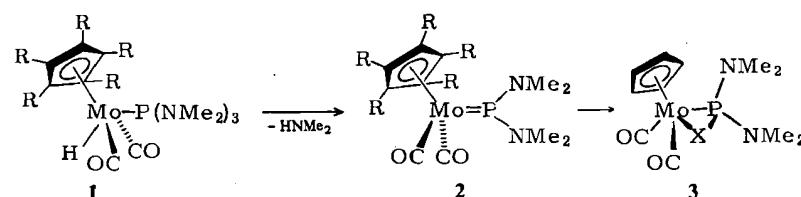
Stereoselektive nucleophile Acylierung von Benzaldehyd mit einem Crotonaldehyd-d¹-Reagens

Pet (Pyridyl-ethylester) bezeichnet zwei vorteilhafte neue Carboxy-Schutzgruppen für die Peptidsynthese. 2-(2-Pyridyl)- und 2-(4-Pyridyl)ethylester von Aminosäuren und Peptiden sind sowohl säure- als auch relativ basestabil; so überstehen sie die acidolytische Abspaltung der Z- und der Boc-Schutzgruppe. Pet-Ester lassen sich nach Methylierung zur äußerst baselablen Pyridinumform (z. B. 1) mit Morpholin sehr schonend spalten.

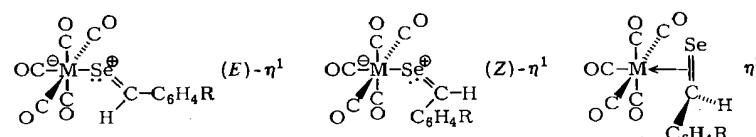


Die Ionisationsbanden von OPCl und SPCl im PE-Spektrum konnten durch ab-initio-SCF-Rechnungen zugeordnet werden. Die für das Minimum der Gesamtenergie berechneten Strukturdaten unterscheiden sich nur wenig von denen der Edukte OPCl_3 bzw. SPCl_3 . Der Einfluß des Elektronenpaares am P-Atom äußert sich nach den Rechnungen in der Verkleinerung der Winkel OPCl und SPCl von 115 auf 109° bzw. von 116 auf 110° ; die $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen sind um $1\text{--}2$ pm kürzer und die $\text{P}-\text{Cl}$ -Abstände um 6 pm länger als in den Edukten.

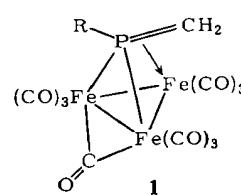
Die schonende Herstellung von $\text{Mo}=\text{P}$ - und $\text{W}=\text{P}$ -Verbindungen gelingt durch baseassistierte Dehydrohalogenierung oder Desaminierung von Phosphanen: $\text{M}(\text{X})-\text{P}(\text{Y}) \rightarrow \text{M}=\text{P}+\text{XY}$. Nach diesem Reaktionsprinzip aus 1 erhaltenes 2, $\text{R}=\text{H}$, lässt sich kontrolliert in Metallacyclen vom Typ 3 umwandeln ($\text{X}=\text{S}, \text{CH}_2, \text{Fe}(\text{CO})_4$).



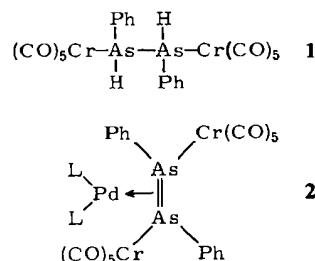
Neuartige Komplexe mit Selenobenzaldehyd, der in der Ligandensphäre von Wolfram erzeugt wurde, zeichnen sich durch ein Gleichgewicht zwischen (E) - η^1 -, (Z) - η^1 - und η^2 -gebundenen Formen aus. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Temperatur, dem Solvens und den Substituenten ab. Beispiele für solche Gleichgewichte sind sehr selten. $\text{M}=\text{W}$.



Die Umwandlung eines Clusters mit μ_3 -Phosphanyl-Liganden in die Titelverbindung 1, $\text{R}=p\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$, gelingt durch Reaktion mit NaNH_2 und CH_2I_2 . In 1 ist erstmals ein Phosphaalken $\text{RP}=\text{CH}_2$ als μ_3 - η^2 -Brücke stabilisiert; es lässt sich im Cluster zu einem neuartigen μ_3 - η^3 -Phosphino-Liganden RPC_3 reduzieren.



Die Dehydrierung komplexierter Diphenyl-diarsane 1 zu Komplexen mit „Arsenobenzol“-Liganden (mit Pd/C bzw. Pt/C) ist ein günstiger Weg in diese sonst schwer zugängliche Verbindungsklasse. Von 2, $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$ oder $2\text{L}=\text{bpy}$, bzw. 2, $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3$ statt PdL_2 , liegen Röntgen-Strukturanalysen vor.



H. Kunz*, M. Kneip

Angew. Chem. 96 (1984) 702...704

2-(Pyridyl)ethylester als sicherer und dennoch leicht ablösbarer polarphiler Carboxy-Schutz bei der Peptidsynthese

M. Binnewies*, B. Solouki, H. Bock*, R. Becherer, R. Ahlrichs*

Angew. Chem. 96 (1984) 704...705

$\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$ und $\text{S}=\text{P}-\text{Cl}$: Ionisation in der Gasphase

E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch*, R. Boese

Angew. Chem. 96 (1984) 705...706

Neuartige Synthese von Komplexen mit Metall-Phosphor-Doppelbindungen

H. Fischer*, S. Zeuner, J. Riede

Angew. Chem. 96 (1984) 707...708

Ungewöhnliches Gleichgewicht zwischen η^1 - und η^2 -Isomeren von Selenobenzaldehyd-Komplexen

K. Knoll, G. Huttner*, M. Wasiucionek, L. Zsolnai

Angew. Chem. 96 (1984) 708...709

Synthese, Struktur und Reaktionen clusterstabilisierter Phosphaalkene

G. Huttner*, I. Jibril

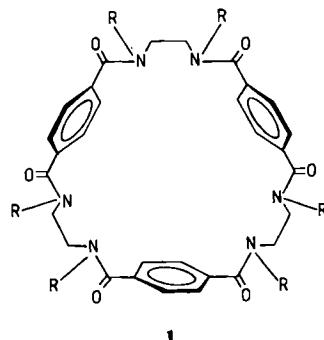
Angew. Chem. 96 (1984) 709...710

Einfache Synthese von $\text{PhAs}=\text{AsPh}$ -Komplexen

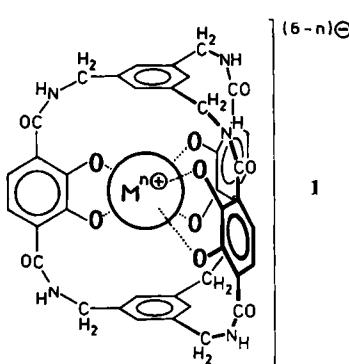
Ethyl-, Isopropyl- und sec-Butylester aus Benzyl- oder Arylbromiden, Aluminiumalkoxiden und CO sind in Gegenwart von Katalysatoren erhältlich. Metall-katalysierte Reaktionen der leicht handhabbaren und preiswerten Aluminiumalkoxide waren bisher nicht bekannt. (Kat. bei Benzylbromiden: [(1,5-Hexadien)RhCl]₂; Kat. bei Arylbromiden: Rh-Katalysator + [Pd(PPh₃)₄]).



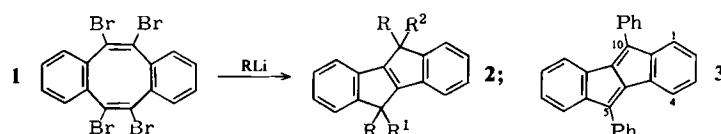
Dreißiggliedrige cyclische Hexalactame des Typs **1** mit je sechs α-, β- oder γ-Pyridylmethyl-Seitenarmen sind neuartige Wirtverbindungen. Sie können in wäßriger Lösung sowohl aromatische als auch aliphatische organische Neutralmoleküle einfangen. **1**, R=β-Pyridylmethyl, induziert bei allen untersuchten Gastmolekülen die stärksten Hochfeldverschiebungen ihrer ¹H-NMR-Signale. Im Hinblick auf den erwünschten Enzymmodellcharakter interessiert, daß **1**, R=α-Pyridylmethyl, Salze wie NaMnO₄ in CH₂Cl₂ auflöst.



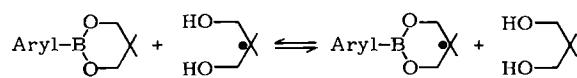
Ein grundsätzlich neuer Typ von Komplexliganden zeichnet sich durch dreifach verbrückte Hexalactam-Struktur und oktaedrische Donorgeometrie aus. Der Ligand löst Edelstahl, Eisen, Chrom und Nickel unter Bildung farbiger stabiler Komplexanionen vom Typ **1** auf, die selbst mit EDTA im Überschuß nicht zerlegt werden! Für den Eisen(III)-Komplex wird 1:1-Stöchiometrie nachgewiesen. – Durch eine vorteilhafte Synthese sind fast 1 g Ligand pro Ansatz zu erhalten.



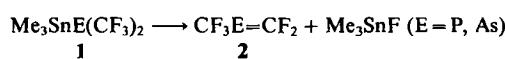
Eine überraschende Ringverengung zu Derivaten des Indeno[2,1-a]indens **2** und **3** wird bei der Umsetzung von **1** mit Organolithium-Verbindungen beobachtet (R = Alkyl, Ph; R¹, R² = H, Alkyl, Ph). Die erwartete nucleophile Substitution an **1** ist bisher nur in einem Fall gelungen: Mit CuCN entsteht das Tetraacarbonitril **1**, CN statt Br.



Eine Beschleunigung der Umesterung von Arylboronsäureestern um etwa einen Faktor 10⁹ kann durch Einführung stickstoffhaltiger Substituenten oder Teilstrukturen in Phenylboronsäureester erreicht werden. Beispiele sind Aryl = o-(Dimethylaminomethyl)phenyl, o-(Dimethylamino)phenyl, 8-Chinolyl. Damit stehen Arylboronsäuren zur Verfügung, die nach Immobilisierung für eine sehr schnelle chromatographische Trennung von Diolen geeignet sind.



Ein genereller Zugang zu E=C(p-p)π-Systemen dürfte die Me₃SnF-Eliminierung aus stannylierten Trifluormethylelement-Verbindungen sein. So reagieren das Phosphan **1a** (E=P) und das Arsan **1b** (E=As) in der Gasphase bei 10⁻³ Torr und 300–340°C quantitativ zu den Heteroalkenen **2a** bzw. **2b**. CF₃As=CF₂ ist das bisher kleinste Molekül mit As=C-Bindung. – Weitere Beispiele für so erzeugte Spezies sind S=CF₂, Se=CF₂ und Me₃SnP=CF₂.



H. Alper*, S. Antebi, J. B. Woell

Angew. Chem. 96 (1984) 710...711

Metall-katalysierte Carbonylierungen von Benzyl- und Arylbromiden in Gegenwart von Aluminiumalkoxiden, eine einfache Estersynthese

F. Vögtle*, W. M. Müller

Angew. Chem. 96 (1984) 711...712

Neuartige Wirtstrukturen zum selektiven Einschluß aromatischer und aliphatischer Gäste in wäßriger Lösung

W. Kiggen, F. Vöggle*

Angew. Chem. 96 (1984) 712...713

Funktionalisierte oligocyclische Großhöhlräume – ein neuartiger Siderophor

D. Hellwinkel*, H.-J. Hasselbach, F. Lämmerzahl

Angew. Chem. 96 (1984) 713...714

Carbanionisch induzierte Skelettlumagerungen: Vom Dibenzo[a,e]cycloocten zum Indeno[2,1-a]inden-Gerüst

G. Wulff*, M. Lauer, H. Böhneke

Angew. Chem. 96 (1984) 714...716

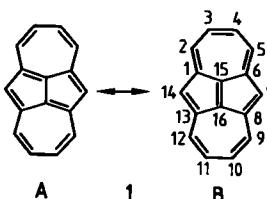
Schneller Protonentransfer als Ursache für einen ungewöhnlich großen Nachbargruppeneffekt

J. Grobe*, Duc Le Van

Angew. Chem. 96 (1984) 716...717

Einfache Synthese von Heteroalkenen CF₃E=CF₂ (E=P, As)

Der planare Bau der Titelverbindung 1 konnte durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden. Die Kürze der zentralen Bindung (1.35 Å) legt ein großes Gewicht der Resonanzstruktur **B** nahe; **1** kann also als ein durch die C=C-Brücke gestörtes [14]Annulen aufgefaßt werden. – Entscheidender Reaktionsschritt bei der Synthese ist eine neuartige Ramberg-Bäcklund-analoge Umlagerung.

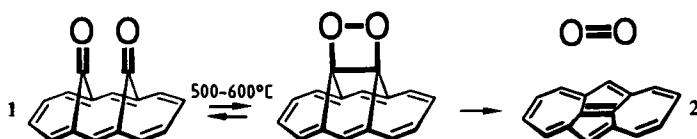


E. Vogel*, H. Wieland,
L. Schmalstieg, J. Lex

Angew. Chem. 96 (1984) 717 ... 719

Neue Synthese und Molekülstruktur des Pyren-Isomers Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-*i,j*]azulen)

Eine einzigartige Reaktion findet bei der Pyrolyse des Diketons **1** statt. Die Bildung des Pyren-Isomers **2** (60%) ist kaum anders zu erklären als über ein 1,2-Dioxetan; diese Reaktion wäre damit die Umkehr der oxidativen Spaltung elektronenreicher Doppelbindungen mit Singulett-Sauerstoff. Durch den erwarteten schrittweisen Zerfall von **1** über ein Norcaradienon-Derivat erhält man außerdem 30% Anthracen.

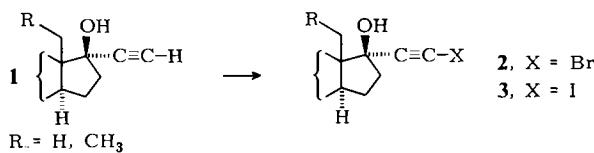


E. Vogel*, G. Markowitz,
L. Schmalstieg, S. Itô, R. Breuckmann,
W. R. Roth

Angew. Chem. 96 (1984) 719 ... 720

Thermische Desoxygenierung von *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulen zum Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-*i,j*]azulen)

Der Austausch des H-Atoms in $-\text{C}\equiv\text{CH}$ durch Br oder I gelingt mit *N*-Brom- bzw. *N*-Iodsuccinimid unter Silbersalz-Katalyse. Mit dieser Methode ließen sich unter anderem zahlreiche 17 α -Brom- **2** und 17 α -Iodethinyl-Steroide **3** herstellen. Anders als bei älteren Methoden müssen Hydroxy- (und Carbonyl-)gruppen in **1** nicht geschützt werden.

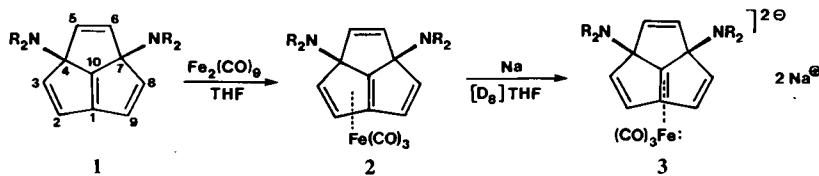


H. Hofmeister*, K. Annen,
H. Laurent, R. Wiechert

Angew. Chem. 96 (1984) 720 ... 722

Ein neuer Zugang zu 17 α -Brom- und 17 α -Iodethinyl-Steroiden

Die ersten spektroskopisch charakterisierten (η^2 -Olefin)ferrate(–2) **3** entstanden bei der Reduktion der ebenfalls neuen (η^4 -Dien)eisen-Komplexe **2** mit Natrium. Diese Reaktion lässt sich über ein Radikal anion formulieren; hohe Spindichte am Eisen ist beim Reduktionsprodukt von **2**, $\text{NR}_2 = \text{Piperidino}$, ESR-spektroskopisch nachzuweisen.

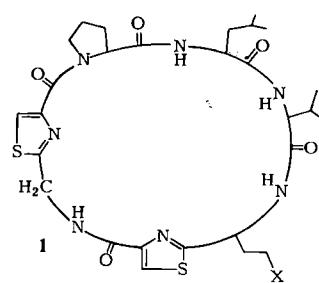


H. Butenschön, A. de Meijere*

Angew. Chem. 96 (1984) 722 ... 723

Neuartige Tricarbonyl(η^4 -dihydroaceptalenen)eisen-Komplexe und Tricarbonyl(η^2 -dihydroaceptalenen)ferrate(–2)

Welche Struktur hat Dolastatin 3? Die ursprünglich vorgeschlagene Struktur **1** jedenfalls nicht! Weder die erstmals synthetisierten acht Stereoisomere von **1** noch die ebenfalls neuen acht Stereoisomere mit umgekehrter „Ringrichtung“ waren mit dem Naturstoff identisch, der aus einem marin Organismus nur in kleinsten Mengen erhältlich ist. – Verbindungen wie Dolastatin 3 zeigen in vitro starke antineoplastische Wirkung ($X = \text{CONH}_2$).

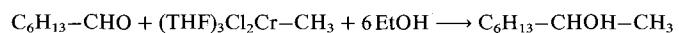


U. Schmidt*, R. Utz

Angew. Chem. 96 (1984) 723 ... 724

Synthesestudien zur Ermittlung von Struktur und Konfiguration des Dolastatins 3

Alkylierung und Allylierung von Aldehyden in Gegenwart von Ethanol oder Wasser gelingen mit Chrom(III)-Reagentien wie **1** oder **2**. In einigen Fällen steigert der Zusatz von Ethanol oder Wasser sogar die Ausbeuten. Das Ausbeutemaximum bei Zugabe von 1–3 mol protischem Solvens pro mol Reagens deutet darauf hin, daß 1–3 Solvensmoleküle in die Ligandensphäre von **1** oder **2** ohne Spaltung der Cr–C-Bindung eingebaut werden.



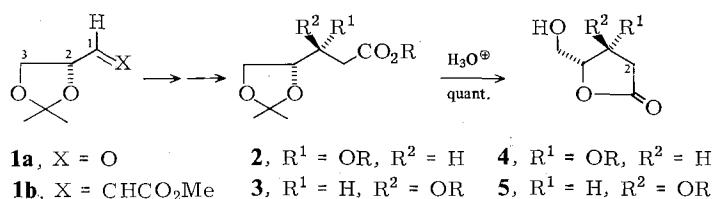
1

78% (mit 6 H₂O: 85%)

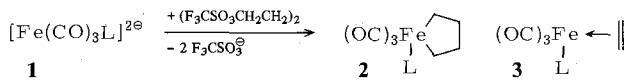


2

Eine Möglichkeit, das jeweils gewünschte Diastereomer von Verbindungen mit 1,2-Di-O-Strukturelement zu erhalten, wurde am Isopropyliden-geschützten (*R*)-Glycerinaldehyd **1a** realisiert. **1a** läßt sich zu >90% *threo*- oder *erythro*-selektiv in die β-Alkoxycarboxylate **2**/**3** umwandeln. Zur Herstellung von **2** wählt man die Addition von Diallylzink mit nachfolgender Lemieux-Spaltung, während der Weg zu **3** von **1a** über den Acrylester **1b** und die Addition von Alkoholat an **1b** führt. **2** und **3** können zu den Lactonen **4** bzw. **5** umgesetzt werden.



Die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition ist eine günstige Methode zur Synthese von cyclischen Organoeisen-Verbindungen. **2a**, L=CO, ist extrem flüchtig. Beim stabilisieren **2b**, L=PPh₃, wurden im Kristall Enantiomere gefunden. **3a**, L=CO (bereits bekannt), und **3b**, L=PPh₃, sind ebenfalls auf diesem Weg gut zugänglich. – Metallacyclopentane wie **2** treten bei zahlreichen metallkatalysierten Umsetzungen als hochreaktive Zwischenstufen auf.



Die Synthese der ungesättigten Azide **1 und **2**** durch einfache bzw. doppelte Allylumlagerung eröffnet einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse. **1** wird aus CH₂=C=CH–CH₂Br und NaN₃ gewonnen; das postulierte umgelagerte Azid war nicht nachweisbar. Die entsprechende Spezies fand man aber bei der Synthese von **2** aus BrCH₂–C≡C–CH₂Br und NaN₃. **1** und **2** bieten sich vor allem als Cycloadditionspartner sowie als Vorstufen für 2- bzw. 2,3-funktionalisierte Diene an.



T. Kauffmann*, R. Abel, D. Wingbermühle

Angew. Chem. 96 (1984) **724** ... 725

Überraschende Stabilität nucleophiler Cr^{III}-Alkylierungs- und -Allylierungsreaktien gegen Ethanol und Wasser

J. Mulzer*, M. Kappert, G. Huttner, I. Jibril

Angew. Chem. 96 (1984) **726** ... 727

Wahlweise diastereo- und enantioselektive Synthese von vicinalen *threo*- oder *erythro*-Dihydroxyderivaten

E. Lindner*, E. Schauß, W. Hiller, R. Fawzi

Angew. Chem. 96 (1984) **727** ... 728

Einfache Synthese hochreaktiver Ferracycloalkane

H. Priebe*

Angew. Chem. 96 (1984) **728** ... 729

Synthese von Azidobutadienen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Heteropoly and Isopoly Oxometalates
M. T. Pope

R. Mattes
Angew. Chem. 96 (1984) **730**

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond.
Vol. 1: The Structure, Preparation, Thermochemistry and Characterization of Organometallic Compounds
F. R. Hartley, S. Patai

H. Werner
Angew. Chem. 96 (1984) **730**

Chemie der Räucherung
L. Tóth

H.-D. Belitz
Angew. Chem. 96 (1984) **731**

The Analysis of Gases by Chromatography
C. J. Cowper, A. J. DeRose

E. Grallath
Angew. Chem. 96 (1984) **731**

Neue Geräte und Chemikalien A-232

Bezugsquellen A-247

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

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

Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, C. Tomuschat
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6020
Telex 465516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

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 and handling charges. 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 33441-1705, 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 33441-1705.