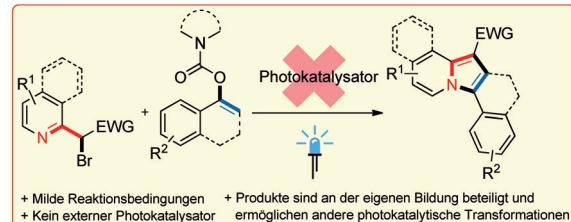


Photovermittelte Synthese

B. Sahoo, M. N. Hopkinson,
F. Glorius* 15766–15770

Durch sichtbares Licht vermittelte
Synthese von Indolizinen in Abwesenheit
eines externen Photokatalysators



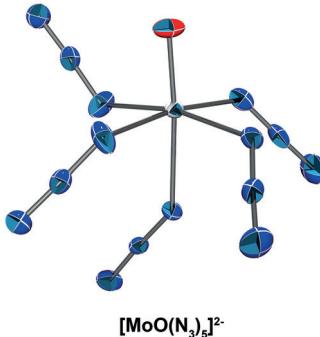
Weg damit! Eine durch sichtbares Licht vermittelte Synthese zur Herstellung polycyclischer Indolizine wurde entwickelt. Diese Methode, die unter milden Bedingungen abläuft, benötigt keine Zugabe

eines externen Photokatalysators. Mechanistische Studien lassen vermuten, dass die Indolizinprodukte den Ablauf der Reaktion steuern und die eigene Bildung beschleunigen.

Azidkomplexe

R. Haiges,* J. Skotnitzki, Z. Fang,
D. A. Dixon, K. O. Christe 15771–15776

Die Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$



Nur als Addukte umgänglich: Eine Reihe neuer Molybdän(V) und Wolfram(VI)-oxoazide wurde synthetisiert und charakterisiert. Die sehr reibungs- und schlagempfindlichen Feststoffe $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ wurden durch Fluorid-Azid-Austausch aus $[\text{MOF}_4]$ und Me_3SiN_3 erhalten. $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ bilden stabile Addukte mit Acetonitril. Die Reaktionen von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ mit 2,2'-Bipyridin und N_3^- resultierten in $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$.

DOI: 10.1002/ange.201585114

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Vor 50 Jahren war die hohe Zeit der physikalisch-organischen Chemie, und die Elektronenstruktur nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe war von großem Interesse. In seinem Aufsatz beschreibt R. Zahradník die Ergebnisse MO-theoretischer und UV-spektroskopischer Studien an ungesättigten konjugierten Kohlenwasserstoffen, die Ringe mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen aufweisen. Auf der Grundlage der berechneten Energien werden Aussagen über Aromatizität und Reaktivitätsmuster getroffen.

In den beiden ersten Zuschriften dieses Hefts stellen E. J. Corey und D. Seebach

ihre Pionierarbeit der Umpolung von Carbonylverbindungen vor; der Begriff „Umpolung“ ist seither auch in der englischen Fachsprache geläufig. Durch die Bildung von 1,3-Dithianen wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom zu einem latenten Nucleophil. Die Praxistauglichkeit dieses Verfahrens musste damals erst noch an vergleichsweise einfachen Substraten nachgewiesen werden.

Eine weitere Kurzmitteilung von O. S. Mills und A. D. Redhouse liefert den Röntgen-kristallographischen Beweis für die Existenz des prototypischen Übergangsmetall-Carbenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}\}]$, der im Vorjahr

von E. O. Fischer und A. Maasböl bereits in der *Angewandten Chemie* beschrieben worden war.

In ihrer Kurzmitteilung konnten E. Pfeil und Mitarbeiter schließlich nachweisen, dass asymmetrische Synthesen mit Enzymen möglich sind. Was vor 50 Jahren mit der Synthese von D-(+)-Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd mithilfe von D-Hydroxynitril-Lyase begann, hat sich mittlerweile zu einem umfassenden Teilgebiet der Katalyseforschung entwickelt.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1965