

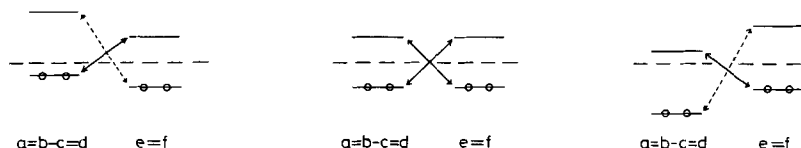
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**92/10**  
**1980**

## Inhalt - Aufsätze

**Um den Mechanismus der halbhundertjährigen klassischen [4+2]-Cycloaddition aufzuklären**, ist im Lauf der Zeit ein eindrucksvolles Arsenal an Methoden aufgeboden worden. Unter Einschluß aller experimentellen und theoretischen Kriterien wird nunmehr versucht, die mechanistischen Alternativen – Einstufenreaktion versus Zweistufenreaktion – voneinander abzugrenzen.



J. Sauer und R. Sustmann

Angew. Chem. 92, **773**...801 (1980)

Mechanistische Aspekte der Diels-Alder-Reaktion: Ein kritischer Rückblick

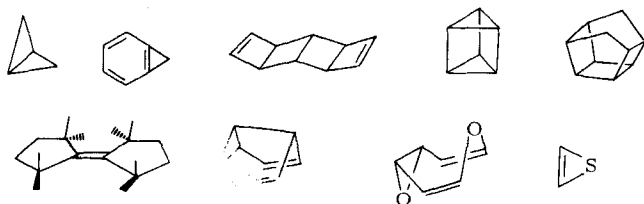
**Die Suche der Pharmaforschung nach neuen Wegen** bedingt für den Pharmachemiker einen Umbruch seines Arbeitsfeldes: Molekularbiologische Vorstellungen bestimmen zunehmend die Synthesepaltung. Zum modernen Repertoire der präparativen Chemie kommen enzymatische, bio- und gentechnologische Methoden für die Synthese neuer Wirkstoffklassen. Struktur-Wirkungs-Beziehungen sollen das Finden aussichtsreicher Derivate rationalisieren. Beispiele für neuere „Leitsubstanzen“ aus der Natur sind kleine Peptide, z. B. Enkephaline und Oxytocin, sowie Prostaglandine und Thromboxane.

H. König

Angew. Chem. 92, **802**...815 (1980)

Pharmachemie im Wandel – Probleme und Chancen

**Gespannte, sterisch gehinderte, fluktuierende, antiaromatische etc. Moleküle**, auch Polycyclen und Käfigverbindungen, sind durch Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen synthetisiert worden. Einige Paradebeispiele sind unten angeführt.



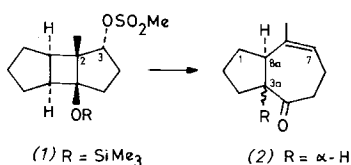
W. Adam und O. De Lucchi

Angew. Chem. 92, **815**...832 (1980)

Die Synthese ungewöhnlicher organischer Verbindungen aus Azoalkanen [Neue synthetische Methoden (33)]

# Inhalt - Zuschriften

Das für Naturstoffsynthesen wertvolle *cis*-Hydroazulenon-System (2) ist durch die Titelreaktion leichter zugänglich geworden. Diese neuartige Fragmentierung kann auch in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen durchgeführt werden.



L.-F. Tietze und U. Reichert

Angew. Chem. 92, **832**...833 (1980)

Fluoridinduzierte Fragmentierung von Trimethylsilyloxy-sulfonaten zu *cis*-verknüpften Hexahydroazulenonen

Welche Wechselwirkung überwiegt in planarem 1,3-Dimethylenbicyclobutan (1): die circumanulare through-bond- oder die transanulare through-space-Konjugation? Der PE-spektroskopische Vergleich mit den Verbindungen (2)–(4) spricht für die erste Alternative.

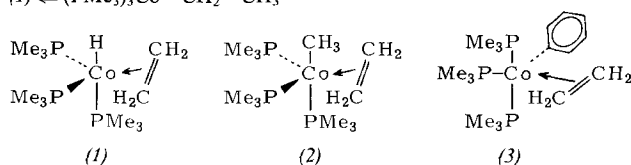
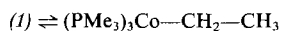


H.-D. Martin, M. Eckert-Maksić und B. Mayer

Angew. Chem. 92, **833**...835 (1980)

Die Diagonalwechselwirkung im Vier-ring. Experimenteller Nachweis einer dominierenden circumanularen Konjugation: 5,6-Dimethylenbicyclo[2.1.1]hexan

Reversible Ethylen-Insertion wurde beim neuen Hydridocobalt-Komplex (1) beobachtet. Die ebenfalls neuen Komplexe (2) und (3) sind dazu – trotz anscheinend günstiger Geometrie – nicht imstande.

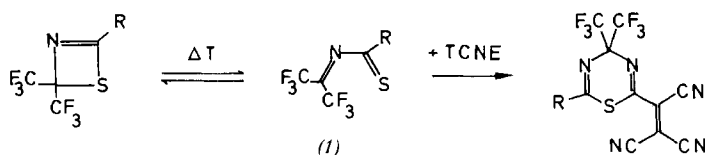


H.-F. Klein, R. Hammer, J. Groß und U. Schubert

Angew. Chem. 92, **835**...836 (1980)

Olefin-Insertion in Cobalt(*d*<sup>8</sup>)-Komplexe – Struktur von Ethylen(phenyl)tris(trimethylphosphan)cobalt

Überraschende Diels-Alder-Reaktionen geht das Standard-Dienophil Tetracyanethylen mit den Heterodienen (1) ein: Anstelle der C=C-Gruppe fungiert – ein Novum bei Diels-Alder-Reaktionen! – die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe als Dienophil.

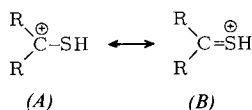


K. Burger und H. Goth

Angew. Chem. 92, **836**...837 (1980)

Die Nitril-Funktion des Tetracyanethylen als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen

Produkte der Protonierung von Thioketonen, Ketonen und zwei Selenoketonen mit Supersäuren wurden <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verglichen. Die gefundenen Effekte sind nur durch signifikante Beteiligung der Mercaptocarbeniumform (A) zu erklären. Die analoge Form spielt bei Ketonen bekanntlich keine Rolle.

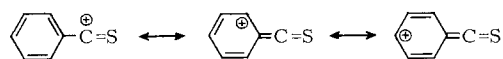


G. A. Olah, T. Nakajima und G. K. S. Prakash

Angew. Chem. 92, **837**...838 (1980)

<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchung protonierter Thioketone in Supersäuren: Bedeutung von Mercaptocarbenium-Ionen

Die Charakterisierung von Thiobenzoyl-Kationen gelang erstmals durch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Supersäuren. Der Beitrag der Thioketen-ähnlichen Formen ist signifikant, während der Beitrag von  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{S}^+$  vernachlässigt werden kann.

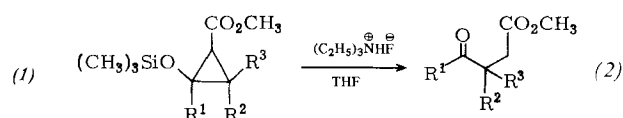


G. A. Olah, G. K. S. Prakash und T. Nakajima

Angew. Chem. 92, **838**...839 (1980)

Thiobenzoyl-Kationen

Gut zugängliche Edukte für 4-Oxoester (2) und 3-Formylester (2),  $\text{R}^1 = \text{H}$ , sind die Silyloxy-substituierten Cyclopropan-carbonsäureester (1). Ihre Ringöffnung gelingt glatt unter praktisch neutralen Bedingungen.

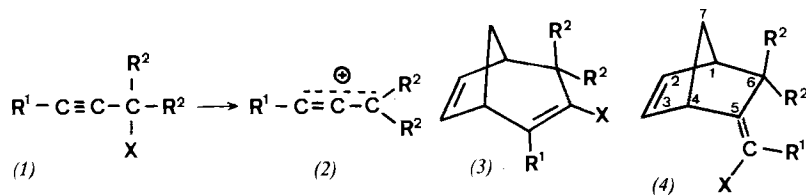


H.-U. Reißig und E. Hirsch

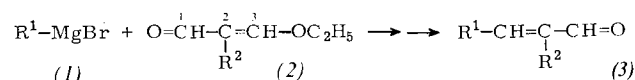
Angew. Chem. 92, **839**...840 (1980)

Donor-acceptor-substituierte Cyclopropane: Synthese und Ringöffnung zu 1,4-Dicarbonylverbindungen

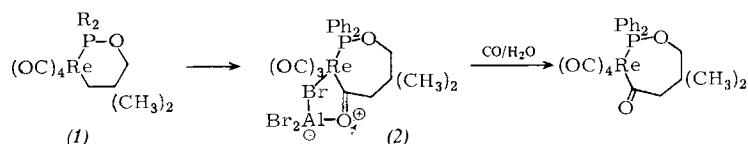
Eine einfache Synthese für Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (3), R<sup>1</sup> = Alkyl, und 5-(Arylmethylen)norbornene (4), R<sup>1</sup> = Aryl, gelingt durch Cycloaddition von Allenylkationen (2) an Cyclopentadien. (2) wurde aus Propargylhalogeniden (1) mit katalytischen Mengen ZnCl<sub>2</sub> in Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erzeugt.



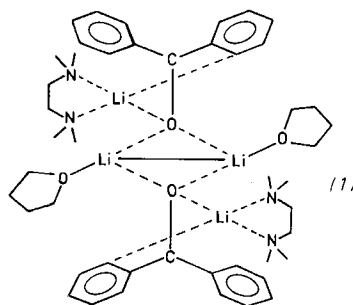
Aldehyde vom Typ (3) sind aus Bromiden R<sup>1</sup>Br über die Grignard-Verbindungen (1) und substituierte 3-Ethoxyacroleine (2) synthetisiert worden. Die Zusage enthält über 20 Beispiele.



Die Aktivierung der CO-Liganden im neuen sechsgliedrigen Rhenacyclus (1), R = Ph, durch AlBr<sub>3</sub> ermöglichte erstmals die Insertion von CO in eine Rh-C-σ-Bindung. Der Komplex (2) nimmt bei 20 °C drucklos CO auf.

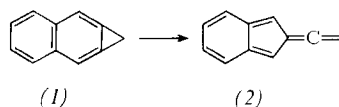


Der Komplex (1) mit dem Benzophenon-Dianion konnte isoliert und röntgen-struktur-analytisch untersucht werden. (1) bildet aus THF/TMEDA violette, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Der Komplex interessiert u. a. als Modell für polymetallisierte 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalene.

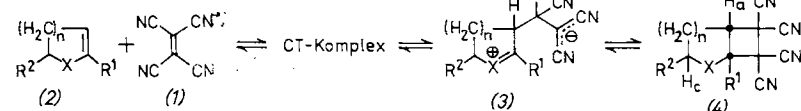


Für Magnesiumhydrid, das möglicherweise als reversibler Wasserstoffspeicher verwendet werden kann, wurde eine Synthese entwickelt, die unter milden Bedingungen verläuft und auch im größeren Maßstab ausgeführt werden kann. Besonders aktive Katalysatoren erhält man durch Umsetzen von Anthracen-magnesium mit Chrom-, Titan- oder Eisenhalogeniden in THF. Diese Lösungen sind bereits bei 20 °C und Normaldruck katalytisch wirksam.

Das durch Blitzpyrolyse aus (1) erzeugte tiefblaue Produkt wird aufgrund des IR-Spektrums (bei -196 °C) und des temperaturabhängigen PE-Spektrums als 2-Vinyliden-2H-inden (2) angesehen. Die gemessenen und nach mehreren Methoden berechneten vertikalen Ionisationspotentiale stimmen hervorragend überein.



Anellierte Tetrahydrothiophene und -thiopyrane (4) sind durch [2 + 2]-Cycloaddition von (1) an cyclische Thioenolether (2) gut zugänglich geworden. Die Reaktion führt über spontan gebildete tiefblaue CT-Komplexe, die sich in Zwitterionen umwandeln (X = S, n = 1 oder 2).



H. Mayr und I. K. Halberstadt

Angew. Chem. 92, **840**...841 (1980)

Konkurrenz zwischen [3 + 4]- und [2 + 4]-Cycloadditionen von Allenylkationen

K. Rustemeier und E. Breitmaier

Angew. Chem. 92, **841**...842 (1980)

Oxopropenylierung von Grignard-Verbindungen mit 3-Ethoxyacroleinen

E. Lindner und G. von Au

Angew. Chem. 92, **843**...844 (1980)

Erstmalige Einschlebung von Kohlenmonoxid in eine Rhenium-Kohlenstoff-σ-Bindung

B. Bogdanović, C. Krüger und B. Wermeckes

Angew. Chem. 92, **844**...845 (1980)

Benzophenon-dilithium als Komplex mit Tetrahydrofuran und Tetramethylethylen-diamin

B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky und B. Spliethoff

Angew. Chem. 92, **845**...846 (1980)

Katalytische Synthese von Magnesiumhydrid unter milden Bedingungen

R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup und H.-W. Winter

Angew. Chem. 92, **846**...847 (1980)

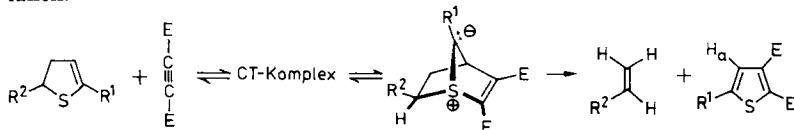
2-Vinyliden-2H-inden

S. Fries und K. Gollnick

Angew. Chem. 92, **848** (1980)

Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen an cyclische Thioenolether

**Eine neue Synthese substituierter Thiophene** basiert auf der [2+3]-Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester an 2,3-Dihydrothiophene. Über gelbe CT-Komplexe bilden sich Sulfonium-ylide, die in Alken und Thiophenderivat zerfallen.

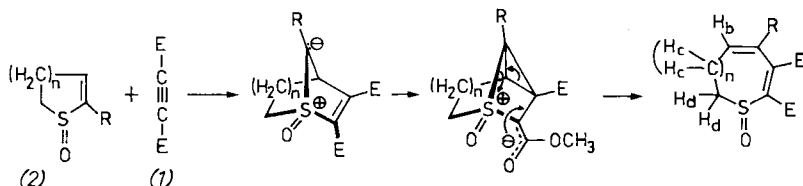


K. Gollnick und S. Fries

Angew. Chem. 92, **848**...849 (1980)

Thermische Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an cyclische Enolether und Thioenolether

**Partiell hydrierte Thiepin- und Thiocin-S-oxide** wurden durch mehrstündige Reaktion von (1) mit (2) erhalten. Derartige Verbindungen waren bisher nicht – oder kaum – bekannt.

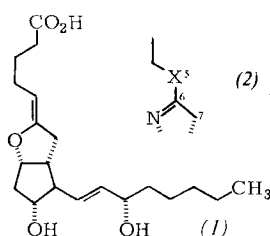


K. Gollnick und S. Fries

Angew. Chem. 92, **849**...850 (1980)

Thermische Additionen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an cyclische Thioenolether-1-oxide unter Ringverweiterung

**Das biologisch hochaktive Prostacyclin (1)** kann wegen seiner kurzen Halbwertszeit (in Wasser bei 37°C und pH=7.5 nur 3 min) nicht als Arzneimittel angewendet werden. Jetzt wurden Methylester der drei Analoga mit den Strukturelementen (2), X=O, S und NH, aus einem industriell verfügbaren Edukt synthetisiert. Die Analoga zeigen interessante biologische Eigenschaften.

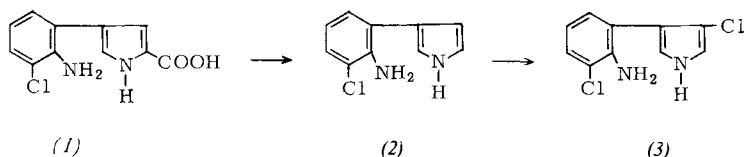


W. Bartmann, G. Beck, J. Knolle und R. H. Rupp

Angew. Chem. 92, **850**...855 (1980)

Neue Prostacyclin-Analoga

**Über Chlorierungen im Sekundärstoffwechsel** ist nur wenig bekannt. Im Zusammenhang mit der Biosynthese des antifungischen Antibiotikums Pyrrolnitrin (3), NO<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>, wurde jetzt erstmals der Metabolit (2) isoliert. Die Zwischenstufen (1) und (3) wurden schon früher aufgeklärt.

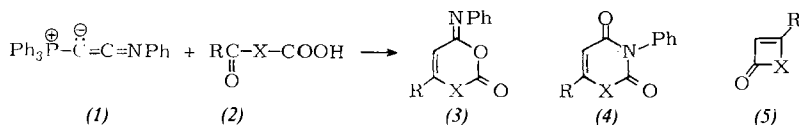


K.-H. van Pée, O. Salcher und F. Lingens

Angew. Chem. 92, **855**...856 (1980)

Bildung von Pyrrolnitrin und 3-(2-Amino-3-chlorphenyl)pyrrol aus 7-Chlortryptophan

**Intramolekulare Wittig-Reaktionen zu Hetero- und Carbocyclen (3)–(5)** finden statt, wenn das Phosphor-ylid (1) mit Oxocarbonsäuren (2) umgesetzt wird. Einige Anellierungen zu Bicyclen (5) sind anderen Verfahren u. a. deshalb überlegen, weil keine Doppelbindungsisomere entstehen.



H. J. Bestmann, G. Schade und G. Schmid

Angew. Chem. 92, **856**...858 (1980)

Aufbau cyclischer Verbindungen aus Triphenyl(phenyliminovinyliden)phosphoran und Carbonsäuren

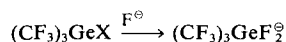
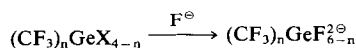
**Pyrimidin-Basen können bei UV-Bestrahlung in Gegenwart und Abwesenheit von Luft unterschiedliche Produkte bilden;** aus in-vitro-Versuchen unter Luftausschluß darf demnach nicht in allen Fällen auf die Wirkung der UV-Strahlung in vivo geschlossen werden. Bemerkenswert bei der UV-Bestrahlung von Cytosin, Uracil, Thymin und ähnlichen Basen in wäßriger Lösung in Gegenwart von Luft ist die CO-Eliminierung. Möglicherweise entsteht CO in der Natur durch solche Reaktionen.

E. Fahr, P. Fecher, G. Roth und P. Wüstenfeld

Angew. Chem. 92, **858**...859 (1980)

UV-Bestrahlung von Nucleinsäuren und deren Bestandteilen in Gegenwart von Luft

**Germanate mit Fluor- und Trifluormethyl-Liganden** sind auf den unten skizzierten Wegen allgemein zugänglich. In wäßriger Lösung läßt sich  $X^\ominus$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) im Edukt durch  $\text{Ag}^\oplus$  quantitativ fällen. Wie erwartet ist die Ligandenanordnung in den Dianionen oktaedrisch und in den Monoanionen trigonal-bipyramidal.

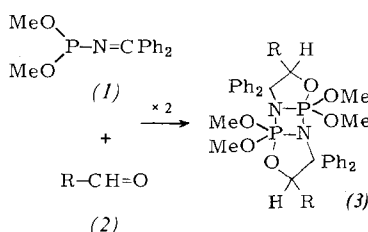


D. J. Brauer, H. Bürger und R. Eujen

Angew. Chem. 92, **859**...860 (1980)

(Trifluormethyl)fluorogermanate

**Die geordnete Zusammenlagerung von vier acyclischen Molekülen** wird bei der Reaktion von (1) mit *p*-Nitrobenzaldehyd (2) zum Tricyclus (3) beobachtet. (3) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

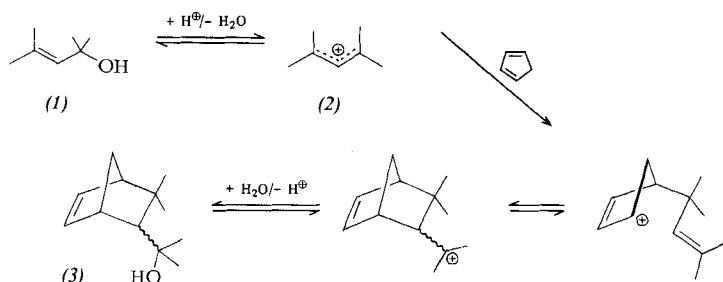


A. Schmidpeter, W. Zeiß, D. Schomburg und W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 92, **860**...861 (1980)

Doppelcycloaddition zu einem tricyclischen Diphosphoran

**Als neuartige stufenweise Diels-Alder-ähnliche Reaktion** läßt sich die Umsetzung des Allylkohols (1) mit Cyclopentadien in TsOH/Pentan interpretieren. Dabei fungiert ein Allylkation (2) ohne Donorsubstituent am zentralen C-Atom als „Dienophil“. Neben (3) entstehen substituierte Cyclopentenole.

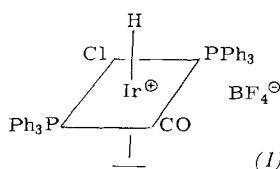


H. Ernst und H. M. R. Hoffmann

Angew. Chem. 92, **861**...863 (1980)

Synthese von Norbornen-Derivaten aus Cyclopentadien und Allylkoholen in einem sauren Zweiphasensystem

**Das bisher einfachste Modell für eine Zwischenstufe der katalytischen Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen** ist die Titelverbindung (1), die isoliert und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch Reaktion mit  $\text{Re}(\text{CO})_5^\ominus$  charakterisiert werden konnte.

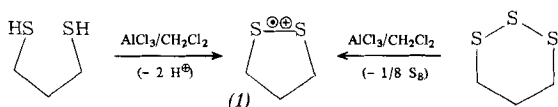


B. Olgemöller und W. Beck

Angew. Chem. 92, **863** (1980)

Ein kationischer Ethylen(hydrido)iridium(III)-Komplex

**Das energetisch günstige stabile Radikalkation (1)** entsteht in Lösung mit dem Reagens  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus 1,3-Propandithiol (über 1,2-Dithiolan) oder aus 1,2,3-Trithian. Kombination von PE- und ESR-Daten sowie INDO-Open-Shell-Rechnungen ergab, daß die  $\text{CS}^{\oplus}\text{SC}^\ominus$ -Gruppe in (1) im zeitlichen Mittel planar ist und hohe Spindichte an den Schwefelzentren aufweist.

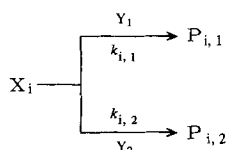


H. Bock und U. Stein

Angew. Chem. 92, **863**...864 (1980)

Einelektronen-Oxidation von 1,2-Dithia-cycloalkanen

**Wie beeinflusst die Variation von Reaktionspartnern ( $Y_j$ ) in Konkurrenzsystemen die isoselektive Temperatur?** Um diese Frage zu beantworten, wurden Reaktionen von  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CCl}_2$  und  $\text{CBr}_2$  ( $X_i$ ) mit Paaren ( $Y_j/Y_i$ ) aus methylierten Ethylenen und  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$  untersucht. Erstaunlicherweise ändert sich die isoselektive Temperatur bei solchen Reaktionsserien nicht, wenn eine gemeinsame lineare Freie-Energie-Beziehung existiert.



B. Giese und W.-B. Lee

Angew. Chem. 92, **864**...865 (1980)

Die Bedeutung isoselektiver Temperaturen für die Existenz linearer Freie-Energie-Beziehungen

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

### Konkordanz (September-Hefte 1980)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den September-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
92 (1980)		19 (1980)		92 (1980)		19 (1980)
671	G. Wittig	—		747	P. Hofmann und T. A. Albright	728
675	H. C. Brown	—		748	R. Bussas und G. Kresze	732
684	G. von Jagow und W. D. Engel	659		750	G. Kresze und R. Bussas	737
700	M. D. Zeidler	697		751	A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz und A. Schweig	739
712	N. J. Turro, M. Grätzel und A. M. Braun	675		752	R. Schulz und A. Schweig	740
734	C. A. Grob, M. Bolleter und W. Kunz	708		753	M. Kolb und J. Barth	725
735	G. Kaupp und H.-W. Grüter	714		754	B. Kokel und H. G. Viehe	716
737	E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel	709		755	J. M. Thomas und L. A. Bursill	745
738	E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel	710		756	G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl	741
739	M. H. Khalifa, G. Jung und A. Rieker	712		758	W. Siebert, C. Böhle und C. Krüger	746
740	R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow	713		759	L. Marosi	743
742	P. Ball, H. Füllmann und W. Heitz	718		761	J.-R. Dormoy, B. Castro, C. Chappuis, U.-S. Fritschi und P. Grogg	742
743	H.-W. Winter und C. Wentrup	720		761	H. Schäfer-Stahl	729
744	A. Immirzi, A. Musco, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi	721		763	R. R. Schmidt und J. Michel	731
745	A. Vogler, R. E. Wright und H. Kunkely	717		764	V. Rautenstrauch und F. Delay	726
746	F. Steinseifer und Th. Kauffmann	723		766	F. A. Neugebauer und H. Fischer	724
				767	A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick	722
				768	R. Gleiter und P. Schang	715

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

#### Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn,  
H. Pommer, L. Rieker, H. Schmidbaur,  
H. G. von Schnering, G. Tölg, E. Vogel, K. Weissmerl

#### Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse  
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 14036 Telex 465516 vchwh d

#### Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 14031 Telex 465516 vchwh d

**Adressenänderungen, Reklamationen:** Bitte der Stelle mitteilen, die die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag.

**Abbestellungen:** Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres.

**Anzeigen:** Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 21 vom 1. 10. 1979.



**Erscheinungsweise:** Monatlich.

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

**Bezugspreis:** Bezug durch den Verlag jährlich DM 286.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. In diesen Preisen sind 6,5% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. *Geschäftsstelle der GDCh:* Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. Telephon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

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

**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.

**For USA and Canada:** Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. For subscribers in the USA and Canada: \$ 175.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Airfreighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441