

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

93/11  
1981

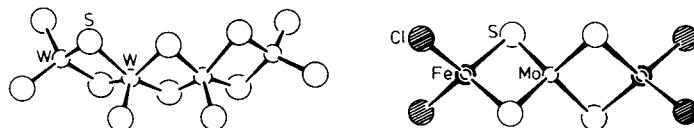
## Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (11) 937-1036 (1981) · ISSN 0044-8249

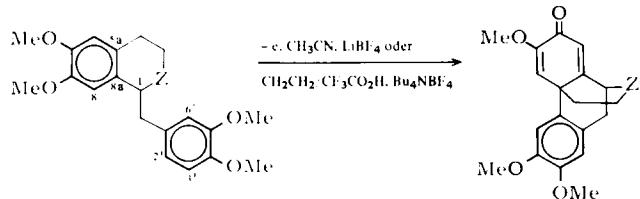
**Die Sequenzierung größerer DNA-Bereiche** durch neue Methoden führte zu überraschenden Befunden: So enthält die aus 5386 Nucleotiden bestehende DNA des Bakteriophagen  $\Phi$ X174 überlappende Gene, und in der vollständig sequenzierten mitochondrialen DNA des Menschen (ca. 16 000 Basenpaare) weicht der genetische Code etwas vom „universellen“ ab.

**Sämtliche Symmetriefälle für die s-p-Hybridorbitale**, mit denen ein Zentralatom Z über  $\sigma$ -Bindungen mit zwei, drei oder vier gleichen oder verschiedenen Liganden verknüpft ist, werden in diesem Beitrag systematisch behandelt. Über die Hybridorbitale sollten sich Strukturgrößen eines Moleküls, Energetik, Ladungsverteilung und folglich auch Reaktivität beschreiben lassen.

**Farbenprächtige Thiometallate mit bemerkenswerten Eigenschaften** bilden die elektronenarmen Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Mo, W und Re in den höchsten Oxidationsstufen. Als Komplexliganden ermöglichen diese Anionen die Erzeugung von Multimetallkomplexen.  $\text{MoS}_4^{2-}$  hat außerdem Bedeutung für das Nitrogenase-Problem und den bei Tieren beobachteten Cu-Mo-Antagonismus.



**Elektrochemische Methoden zur Bildung von CC-Bindungen** haben gegenüber klassischen chemischen Methoden einige Vorteile; so lässt sich z. B. die Reaktivität eines Substrats allein durch Elektronenübertragung ändern, was bei Synthesen einige Stufen einsparen kann. Eine Verkürzung der Reaktionszeiten und eine Verhinderung der Passivierung der Elektroden sind heute prinzipiell möglich.



F. Sanger

Angew. Chem. 93, 937 ... 944 (1981)

Bestimmung von Nucleotidsequenzen  
der DNA (Nobel-Vortrag)

W. A. Bingel und W. Lüttke

Angew. Chem. 93, 944 ... 956 (1981)

Hybridorbitale und ihre Anwendungen  
in der Strukturchemie

A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und  
H. Bögge

Angew. Chem. 93, 957 ... 977 (1981)

Thioanionen der Übergangsmetalle: Ei-  
genschaften und Bedeutung für Kom-  
plexchemie und Bioanorganische Che-  
mie

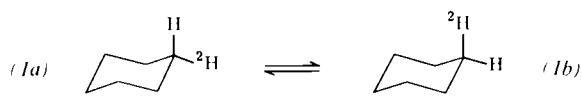
H. J. Schäfer

Angew. Chem. 93, 978 ... 1000 (1981)

CC-Verknüpfungen an Anode und Ka-  
thode

# Inhalt - Zuschriften

Der große und gut messbare  $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns wurde ausgenutzt, um die Ringinversion ( $1a \rightleftharpoons 1b$ ) zu untersuchen. Im Gleichgewicht überwiegt ( $1a$ ).

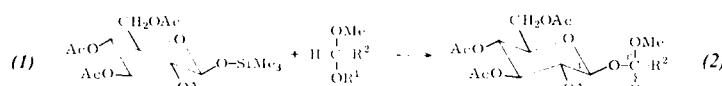


R. Aydin und H. Günther

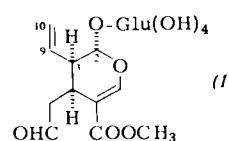
Angew. Chem. 93, 1000...1002 (1981)

Chemische Anwendungen von NMR-Isotopeneffekten: Ringinversion und Konformationsgleichgewicht im [ $^2\text{H}_1$ ]Cyclohexan

**Ein Beispiel für die Anwendung von Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat als Katalysator** ist die Umsetzung des  $\beta$ -D-Glucopyranosids ( $1$ ) mit Acetalen ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2, \text{CH}_2\text{OMe}$  etc.). Sie führt hochstereoselektiv in guten Ausbeuten zu den 1,1'-Diacetalen ( $2$ ).



In der Biogenese einer Reihe von Alkaloiden nimmt Secologanin ( $1$ ) eine Schlüsselstellung ein. In Position 10  $^{13}\text{C}$ -markiertes ( $1$ ), das eine Identifizierung nicht isolierter Zwischenstufen ermöglichen sollte, läßt sich – ausgehend von unmarkiertem ( $1$ ) – über  $\text{OsO}_4$ - und  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Oxidation sowie eine Wittig-Olefinierung herstellen.



L.-F. Tietze und R. Fischer

Angew. Chem. 93, 1002...1005 (1981)

Stereoselektive Synthese von  $\beta$ -Glucosiden mit 1,1'-Diacetal-Struktur

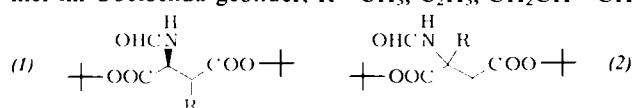
Ein neuer Mechanismus für die Alkali-induzierte Transformation des Thiamins wird aufgrund der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen vorgeschlagen. Die zeitabhängigen UV-Spektren von alkalischen Thiaminlösungen, deren gelbe Farbe schnell verschwindet, laufen durch isosbestische Punkte, was darauf hindeutet, daß kein Intermediat in größerer Konzentration auftritt.

L.-F. Tietze und S. Henke

Angew. Chem. 93, 1005 (1981)

Synthese von [10- $^{13}\text{C}$ ]Secologanin

Zu einem überraschenden Ergebnis führt die  $\alpha$ -Alkylierung  $\beta$ -heterosubstituierter Carbonylverbindungen im Falle des L-(+)-N-Formyl-asparaginsäure-di-*tert*-butylesters: Es wird ein Gemisch der  $\beta$ - und  $\alpha$ -substituierten Asparaginsäure-Derivate ( $1$ ) und ( $2$ ) (ca. 7:2) erhalten. Von ( $1$ ) entstehen stereospezifisch die *erythro*-Isomere, und von ( $2$ ) wird interessanterweise ein Enantiomer im Überschuß gebildet;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .



R. F. W. Hopmann und G. P. Brugnoni

Angew. Chem. 93, 1005...1007 (1981)

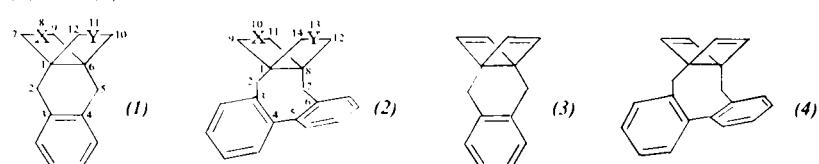
Der Zerfall der Gelben Form des Thiamins

D. Seebach und D. Wasmuth

Angew. Chem. 93, 1007...1008 (1981)

Alkylierung von Aminosäuren ohne Verlust der optischen Aktivität:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkylierung eines Asparaginsäure-Derivates

Benzoanellierte Analoga von 1,4-Polymeren-Dewarbenzol-Derivaten, z. B. ( $3$ ) und ( $4$ ), sind aus den Dithiapellanen ( $1$ ) und ( $2$ ) ( $X, Y = \text{S}$ ) erhältlich. ( $2$ ) und ( $4$ ) sind chiral.

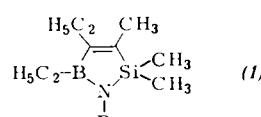


K. Weinges, P. Günther, W. Kasel, G. Hubertus und Petra Günther

Angew. Chem. 93, 1008...1009 (1981)

Synthese von Dithiapellanen mit anellierten Benzolringen – Vorstufen für Moleküle mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur

$\Delta^3$ -1,2,5-Azasilaboroline ( $1$ ) – neue Komplexbildner für Übergangsmetalle – wurden durch eine neue Ringschlußreaktion synthetisiert: Wichtigster Schritt ist die intramolekulare Aminolyse eines Aminoborats ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

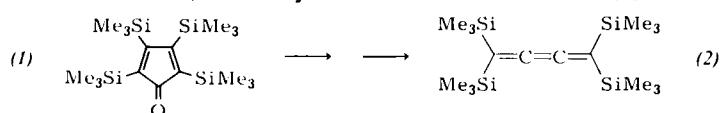


R. Köster und G. Seidel

Angew. Chem. 93, 1009...1010 (1981)

Neue fünfgliedrige  $\text{C}_2\text{BNSi}$ -Ringe

Kein Tetrahedran-Derivat, sondern das Butatrien-Derivat ( $2$ ) entsteht bei Bestrahlung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon ( $1$ ). Als stabile Zwischenstufen bei der Synthese von ( $1$ ) werden trimethylsilylierte Cyclopentadienone erhalten, die als Synthesebausteine von Interesse sind.

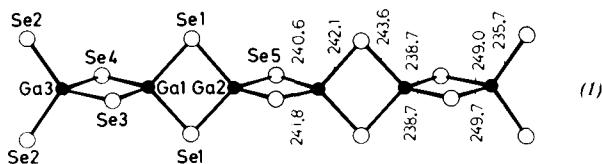


G. Maier, H. W. Lage und H. P. Reisenauer

Angew. Chem. 93, 1010...1011 (1981)

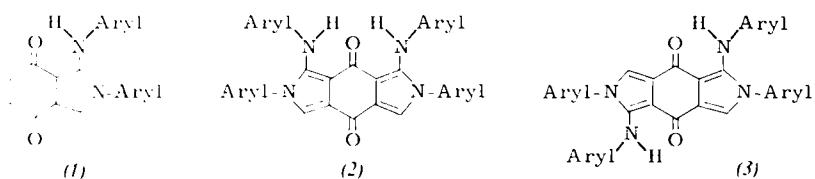
Trimethylsilylierte Cyclopentadienone

**Die erste ternäre Verbindung im System Cs/Ga/Se, deren Aufbau an Einkristallen untersucht wurde, ist ein Feststoff der Zusammensetzung  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ . Die blaßgelb durchscheinenden, blättchenförmigen Kristalle enthalten das Anion  $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$  (1), das sich aus sechs linear kantenverknüpften  $\text{GaSe}_4$ -Tetraedern zusammensetzt.**

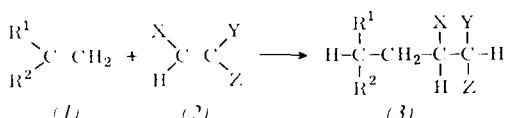


**Bei der Umwandlung von Licht in chemische Brennstoffe mit photoelektrochemischen Systemen, die Halbleiterelektroden (z. B. aus n-CdS) enthalten, gibt es ein schwieriges Hindernis: die Photokorrosion durch „Löcher“, die bei Belichtung im Valenzband des Halbleiters entstehen und zur Oberfläche wandern. Abhilfe schafft in mikroheterogenen CdS-Systemen die ultradünne Beschichtung mit  $\text{RuO}_2$ . Ein jetzt in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymeren hergestelltes CdS-Sol wurde mit  $\text{RuO}_2$  und Pt beladen; diese CdS-Mikroelektroden zeichnen sich durch überraschend hohe Aktivität als  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -spaltende Katalysatoren aus.**

**1,4-Benzochinon reagiert mit 4-substituierten Arylisocyaniden zu den Addukten (1)-(3), deren längstwelliges Absorptionsmaximum bei ca. 600 nm liegt. Die Struktur der symmetrischen Verbindungen (2) und (3) konnte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt werden.**

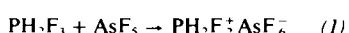


**Die unter milden Bedingungen verlaufende, mehrstufige radikalische CC-Verknüpfung „elektronenreicher“ mit „elektronenarmen“ Alkenen (1) bzw. (2) kann als Eintopfreaktion mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> von (1) können Alkyl-, Aryl- und Alkoxygruppen sein, während sich als X, Y und Z von (2) besonders Cyangruppen, Carbonsäureester-, Keto-, Anhydrid- und Imidreste eignen.**



**Die Auswirkung sterischer Effekte auf die für Polymerisationen wichtige Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene lässt sich mit der Methode der Konkurrenzkinetik untersuchen. Cyclohexyl-Radikale addieren sich an  $\alpha$ - und  $\beta$ -substituierte Acrylsäureester unterschiedlich schnell – eine Bestätigung des durch Berechnungen erhaltenen Modells (1) für den Übergangszustand dieser Reaktion.**

**Anders als Salze von  $\text{NH}_2\text{F}^+$ , die bei Raumtemperatur explosionsartig zerfallen, ist  $\text{PH}_2\text{F}^+ \text{AsF}_6^-$  (1) überraschend stabil. Das feinkristalline, farblose (1) ist in Polyethylengefäßen bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar; erst beim Erwärmen zersetzt es sich unter HF-Abspaltung und Bildung von rotem Phosphor.**



H.-J. Deiseroth und H. Fu-Son

Angew. Chem. 93, 1011...1012 (1981)

$[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$ : Ein 1900 pm langes, hexameres Anion

K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong und M. Grätzel

Angew. Chem. 93, 1012...1013 (1981)

Wasserspaltung durch Bestrahlung kolloidaler CdS-Lösungen mit sichtbarem Licht; Unterdrückung der Photokorrosion durch  $\text{RuO}_2$

W. Ott und V. Formacek

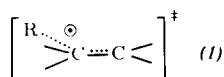
Angew. Chem. 93, 1014...1015 (1981)

Addition von Arylisocyaniden an 1,4-Chinone: Synthese neuer tiefblauer Farbstoffe

B. Giese und G. Kretzschmar

Angew. Chem. 93, 1015...1016 (1981)

CC-Verknüpfung „elektronenreicher“ mit „elektronenarmen“ Alkenen



B. Giese und S. Lachhein

Angew. Chem. 93, 1016...1017 (1981)

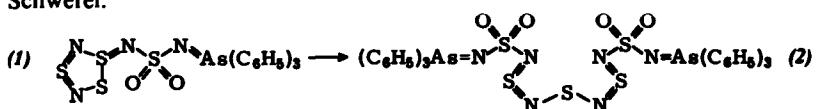
Sterische Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene

H. W. Roesky, K.-L. Weber und J. Schimkowiak

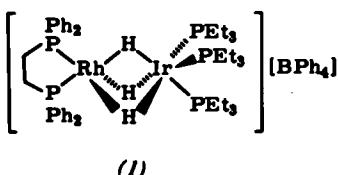
Angew. Chem. 93, 1017 (1981)

Ein neues Onium-Salz: Synthese und Charakterisierung des Disfluorophosphonium-Ions  $\text{PH}_2\text{F}^+$

In Verbindung (2), die formal zwischen dem polymeren  $(SN)_x$  und den Schwefeldiimiden einzuordnen ist, beträgt der mittlere SN-Abstand 1.602 Å und kommt damit dem in  $(SN)_x$  (1.611 Å) nahe. (2) bildet sich als orangene Nadeln aus dem blutroten (1) in Acetonitril unter Abspaltung von  $S_4N_4$  und Schwefel.



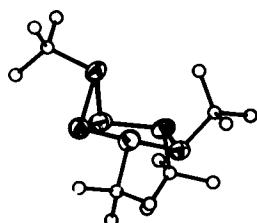
**Pentakoordiniertes Rhodium(I), hexakoordiniertes Iridium(III) und dazwischen drei Hydridobrückchen enthält der neue Komplex (1), dessen dunkelgrüne Kristalle an der Luft beständig sind. (1) lässt sich durch Umsetzung von  $[Rh(diphos)(MeOH)_2]_2[Bf_4]$  mit *mer*- $[IrH_3(PEt_3)_3]$  und anschließendes Ausfällen mit  $NaBPh_4$  herstellen.**



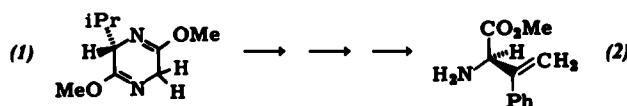
Als Modellsubstanzen für die Bioanorganische Chemie sind Molybdän-Schwefel-Cluster von aktuellem Interesse. Die gut löslichen  $Mo_3S_7$ -Clusterchelate (1) und (2) wurden erstmals aus  $Mo(CO)_6$  und  $R_2P(S)-S_2-P(S)R_2$ , R = Et bzw. nPr, synthetisiert. Von (1), einem 1:1-Elektrolyten, liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor. Weitere Funktionalisierung durch Variation der Substituenten R erscheint möglich.



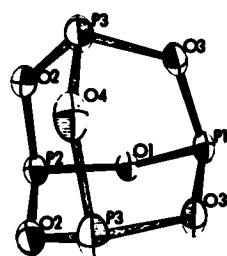
Bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphoran und  $PCl_3$  mit Magnesium entsteht das bei Raumtemperatur unter Inertgas beständige 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[3.1.0]hexaphosphoran. Nach dem  $^{31}P$ -NMR-Spektrum und der Röntgen-Strukturanalyse sind die Substituenten *trans* angeordnet.



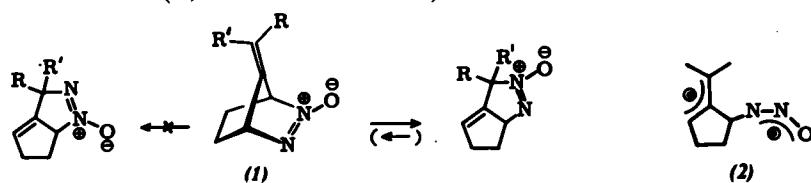
Als Enzymhemmer bedeutende  $\alpha$ -Vinylaminoäuren wie (2) lassen sich mit hoher optischer Ausbeute durch die Bislactimether-Methode in wenigen Stufen aus dem Heterocyclo *cyclo(L-Val-Gly)* (1) herstellen.



Mit der Kristallstruktur von Phosphor(III)-oxid  $P_4O_6$  sind die Strukturen aller binären Phosphoroxide im festen Zustand bekannt. Die Reihe  $P_4O_{6+n}$  ( $n=0-4$ ) ist geeignet, den gegenseitigen Einfluß von P<sup>III</sup> und P<sup>V</sup> bei praktisch gleichbleibender Umgebung auf ihre Bindungseigenschaften zu studieren.



Eine überraschend selektive thermische Isomerisierung wurde bei den Bicyclen (1) beobachtet: Bei 130°C wird nur die C—NO-, nicht die C—N-Bindung geöffnet. Für die Beteiligung eines Diradikals vom Typ (2) gibt es mehrere Hinweise ( $R, R' = Me$  und/oder Ph).



M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. Clegg, M. Schmidt und G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 93, 1017...1018 (1981)

Synthese und Struktur eines nicht polymeren Moleküls mit elf alternierenden Schwefel- und Stickstoff-Atomen

A. Albinati, A. Musco, R. Naegeli und L. M. Venanzi

Angew. Chem. 93, 1018...1019 (1981)

Neuer kationischer Trishydrido-Überbrückter Rhodium(I)-Iridium(III)-Komplex

H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz und H. Wunderlich

Angew. Chem. 93, 1019...1020 (1981)

Synthese von Dithiophosphinatokomplexen mit Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen:  $Mo_3S_7$ -Cluster-dithiophosphinate

M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe und T. Heinlein

Angew. Chem. 93, 1020...1022 (1981)

$tBu_4P_6$ , ein neues bicyclisches Organophosphoran

U. Schöllkopf und U. Groth

Angew. Chem. 93, 1022...1023 (1981)

Enantioselektive Synthese von (R)- $\alpha$ -Vinylaminoäuren

M. Jansen, M. Voss und H.-J. Deiseroth

Angew. Chem. 93, 1023...1024 (1981)

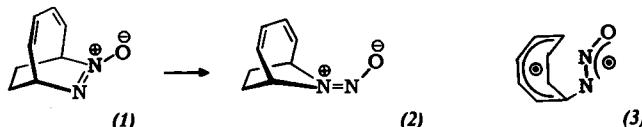
Struktureigenschaften der Phosphoroxide im festen Aggregatzustand

H. Olsen und J. F. M. Oth

Angew. Chem. 93, 1024...1025 (1981)

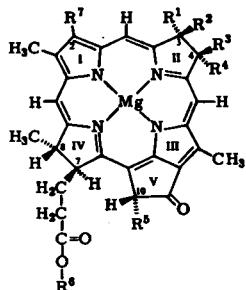
Umlagerung bicyclischer Diazen-N-oxide: Selektive Spaltung der C—NO-Bindung

**Das erste Beispiel für die Titelreaktion** ist die Umlagerung (1)→(2), die sehr wahrscheinlich über das Diradikal (3) verläuft.

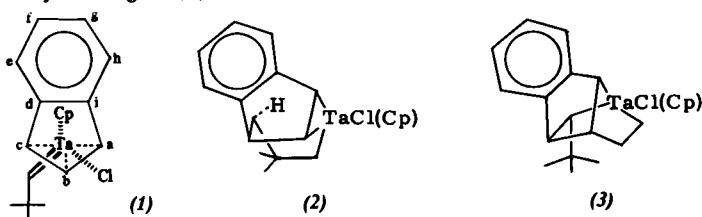


Für die ersten Schritte der bakteriellen Umwandlung von Chlorbenzol-Derivaten werden zwei Möglichkeiten diskutiert: 1) Bildung eines Dioxetans durch Einwirkung einer Dioxygenase, 2) Bildung eines Oxirans durch Einwirkung einer Monooxygenase. Als Hinweis auf einen Monooxygenase-Angriff ist die Umwandlung von 1,2-Dichlorbenzol in 2,3-, 3,4- und 2,6-Dichlorphenol zu werten, ebenso die Bildung von 2,4,6-Trichlorphenol aus 1,3,5-Trichlorbenzol.

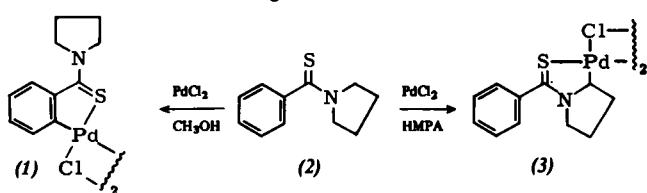
Unter optimierten Trennbedingungen ergibt die Reversed-Phase-C18-HPLC für Bacteriochlorophyll ap ( $R^6$ =Phytyl) und agg ( $R^6$ =Geranylgeraniol) je acht Banden stark unterschiedlicher Intensität.



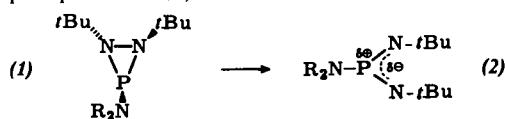
Organotantal-Verbindungen ermöglichen CC-Verknüpfungen und H-Verschiebungen, wie ein erstmals gefundener Reaktionstyp zeigt: Eine CC-Verknüpfung zwischen dem  $\eta^3$ -Indenyl- und dem Neopentylidenliganden in (1) führt schon bei Raumtemperatur zu einer Zwischenstufe, aus der durch  $\gamma,\alpha$ -H-Verschiebung das neue Tantala-bicycloheptan-Derivat (2) entsteht. Mit Ethylen reagiert (2) zum Tantalanorbornan (3).



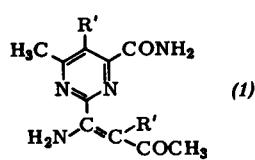
Regioselektiv lassen sich  $N,N$ -Dialkylthioamide mit  $PdCl_2$  metallieren; so entsteht aus (2) in  $CH_3OH$  die *ortho*-metallierte Verbindung (1), in HMPA das Produkt der Palladiierung einer zum Stickstoff benachbarten  $CH_2$ -Gruppe.



Von den dreigliedrigen Heterocyclen mit  $\lambda^3$ -Phosphor und Heteroatomen hoher Elektronegativität gelang jetzt die Synthese der 1,2,3 $\lambda^3$ -Diazaphosphoridine (1).  $R = CHMe_2, SiMe_3$ . Im Grundzustand von (1) sind die *tert*-Butylsubstituenten *trans*-ständig angeordnet. Die Diazaphosphoridine (1) isomerisieren in Toluol bei 100°C innerhalb weniger Minuten zu den ylidischen Diimino-phosphoranen (2).



Hochfunktionalisierte Pyrimidine (1) können unter milden Bedingungen in einer Eintopf-synthese  $Ni(acac)_2$ - oder  $Cu(acac)_2$ -katalysiert aus Dicyan und 1,3-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden ( $R' = COCH_3, COC_6H_5, CO_2C_2H_5$ ).



H. Olsen

Angew. Chem. 93, 1025...1026 (1981)

Valenzisomerisierung *cis*-Diazen-/Isodiazabenzo-N-oxid: Thermolyse von 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-N-oxid

K. Ballschmiter und C. Scholz

Angew. Chem. 93, 1026...1027 (1981)

Primärschritte der Umwandlung von Chlorbenzol-Derivaten durch *Pseudomonas putida*

B. Scholz und K. Ballschmiter

Angew. Chem. 93, 1027...1029 (1981)

Existieren in der Natur alle acht diastereomeren Bacteriochlorophylle?

A. W. Gal und H. van der Heijden

Angew. Chem. 93, 1029...1031 (1981)

CC-Verknüpfung und reversible  $\gamma$ -H-Abstraktion im Tantalkomplex  
 $Cl(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$

Y. Tamaru, M. Kagotani und Z. Yoshida

Angew. Chem. 93, 1031...1032 (1981)

Palladiierung von  $sp^3$ -C-Atomen: Herstellung von *N*-Palladiomethyl-thioamiden

E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer und B. Krebs

Angew. Chem. 93, 1033...1034 (1981)

1,2,3 $\lambda^3$ -Diazaphosphoridine – Synthese, Molekülstruktur und Ringöffnung

B. Corain, M. Basato und H.-F. Klein

Angew. Chem. 93, 1034...1035 (1981)

Einfache, metallkatalysierte Synthese funktionalisierter Pyrimidine aus Dicyan und 1,3-Dicarbonylverbindungen