

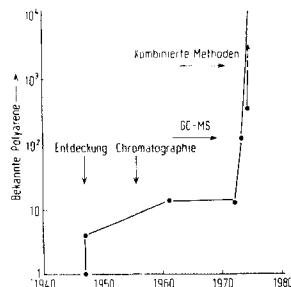
ANGEWANDTE CHEMIE

mit Nachrichten
aus Chemie
und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Inhalt - Aufsätze

Überaus komplizierte Naturstoffgemische kommen in Böden und Sedimenten vor. Wie sehr unser Wissen (und Nichtwissen) über die uns umgebende Natur von den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden abhängt, zeigt die Tatsache, daß jeder Fortschritt der analytischen Chemie Zahl und Art der in Naturstoffgemischen nachgewiesenen Verbindungen vermehrt hat, obwohl man auf jeder vorherigen Stufe (stillschweigend) annahm, den Charakter der Gemische genau zu kennen.

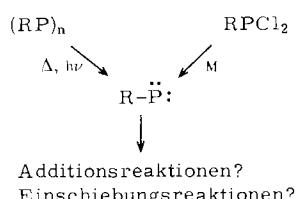


M. Blumer

Angew. Chem. 87, 527 (1975)

Organische Verbindungen in der Natur: Die Grenzen unseres Wissens

Nitrenanaloge Organophosphorverbindungen mit Elektronensextett am P-Atom entstehen als sehr reaktionsfähige Fragmente bei der Thermolyse oder Photolyse ihrer Cyclooligomere und möglicherweise bei der Reaktion von Dichlorphosphanen mit Metallen. Gibt es eine für Synthesen nutzbare Chemie mit freien „Phosphiniden“? Sind solche Teilchen Zwischenstufen bei Einschiebungs- und Additionsreaktionen – vergleichbar mit Carbenen, Nitrenen, atomarem Sauerstoff oder Schwefel?



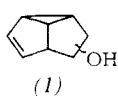
U. Schmidt

Angew. Chem. 87, 535 (1975)

Bildung, Nachweis und Reaktionen von Phosphinidenen (Phosphandielen)

Inhalt - Zuschriften

Das Ringsystem des Dihydro-semibullvalens (1) – bisher nur mit schlechten Ausbeuten zugänglich – erhält man leicht bei Bestrahlung von Benzol und Vinylacetat. Das Produkt ist ein Isomerengemisch, das sich nach alkalischer Hydrolyse zu den Alkoholen (1) gaschromatographisch trennen läßt.

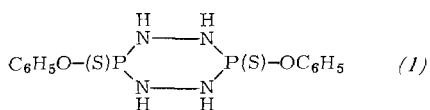


A. Gilbert und M. Wahid bin Samsudin

Angew. Chem. 87, 540 (1975)

Photoaddition von Vinylacetat an Benzol

Die Twistform eines gesättigten sechsgliedrigen Ringes ist nur in Ausnahmefällen stabil. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte jetzt, daß die Verbindung (1) in der Twistform vorliegt, wenn die beiden C_6H_5O -Gruppen *cis*-ständig sind. Die *trans*-Verbindung existiert in einer abgeflachten Sesselform.

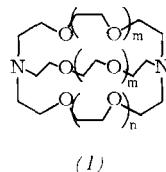


U. Engelhardt und H. Hartl

Angew. Chem. 87, 541 (1975)

Twist- und Sesselkonformation von *cis*- bzw. *trans*-3,6-Diphenoxy-3,6-dithiocyclodi(phosphadiazan) (Di-thio-dihydrazido-dimetaphosphor-säurediphenylester)

Liganden, die Kationen durch Membranen transportieren, spielen in biologischen Systemen eine bedeutende Rolle. Verbindungen vom Typ (1) bringen Na^+ , K^+ oder Cs^+ durch eine Chloroformschicht, die zwei wäßrige Phasen trennt. Mit ihnen können der Transportprozeß und die Selektivität in Abhängigkeit von der Ligandenstruktur studiert werden.

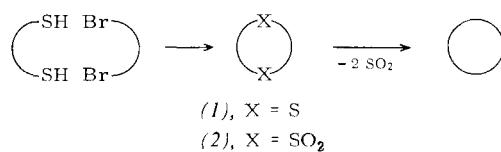


M. Kirch und J.-M. Lehn

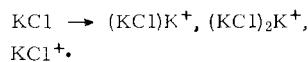
Angew. Chem. 87, 542 (1975)

Selektiver Transport von Alkalimetall-Kationen mit makrobicyclischen Carriern durch flüssige Membranen

Vielgliedrige Ringe lassen sich nach einem neuen Verfahren aus zwei offenkettigen Teilstücken zusammensetzen: Man erzeugt unter Anwendung der Verdünnungsmethode die Dithia-Verbindung (1), oxidiert sie zum Sulfon (2) und erhitzt dieses bis zur zweifachen SO_2 -Extrusion.



Die massenspektroskopische Untersuchung anorganischer Salze ist gewöhnlich schwierig, weil die Verbindungen vor der Ionisierung verdampft werden müssen und dabei zerfallen. Die Felddesorptions-Massenspektrometrie hingegen vermeidet die thermische Belastung weitgehend. Man erhält Spektren mit den Signalen von Kationen (Kat^+) und Salzclustern ($Kat^+ + nSalz$), womit sich in der Analytik unverdampfbarer anorganischer Verbindungen neue Möglichkeiten zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Struktur eröffnen.

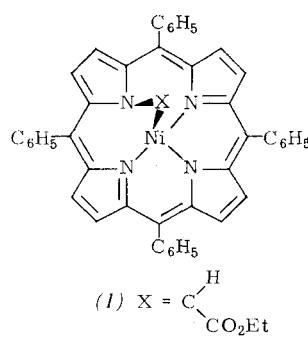


H.-R. Schulten und F. W. Röllgen

Angew. Chem. 87, 544 (1975)

Anwendungen der Felddesorptions-Massenspektrometrie in der anorganischen Chemie: Salze

In eine Nickel-Stickstoff-Bindung kann sich ein Carben einschieben. Diese am Beispiel eines Nickel-porphyrins beobachtete, zum Komplex (1) führende Reaktion kann für das Verständnis der Substratbindung bei Porphyrin- und Corrin-Coenzymen von Bedeutung sein.

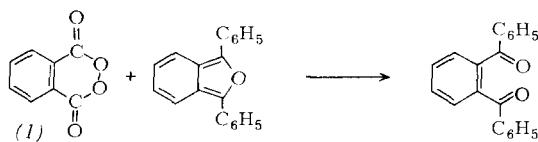


H. J. Callot, Th. Tschamber, B. Chevrier und R. Weiss

Angew. Chem. 87, 545 (1975)

Einschiebung einer Äthoxycarbonylmethylen-Gruppierung in eine Ni-N-Bindung von *meso*-Tetraphenylporphinatnickel(II)

Photooxidationen ohne Licht gelingen mit Phthaloylperoxid (1), denn diese Verbindung spaltet molekularen Sauerstoff in Form von angeregtem Singulett-Sauerstoff 1O_2 ab, wenn man sie bei normaler oder etwas erhöhter Temperatur mit oxidationsfähigen Substanzen schüttelt.

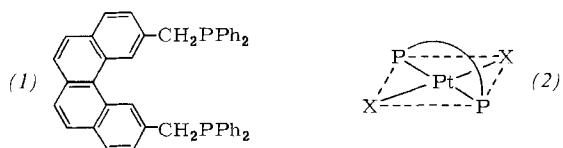


K.-D. Gundermann und M. Steinfatt

Angew. Chem. 87, 546 (1975)

Phthaloylperoxid als wirksame Singuletsauerstoff-Quelle

In eine Platin-Wasserstoff-Bindung kann sich Äthylen einschieben. Dazu brauchen Wasserstoff und Äthylen am Platin offenbar nicht *cis*-ständig zu sein, obwohl das der energetisch günstigere Weg zu sein scheint. Die Einschiebungsreaktion gelingt auch, wenn man von einem Platin-Komplex ausgeht, dem durch die Natur des Liganden (1) die Struktur (2) aufgezwungen wird.

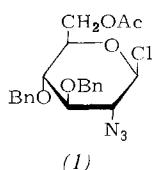


G. Bracher, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi

Angew. Chem. 87, 547 (1975)

Äthylen-Einschiebung in einen Platin(II)-Hydrid-Komplex eines *trans*-überbrückenden Liganden

α -Glykoside von 2-Aminozuckern ließen sich bisher nur auf Umwegen synthetisieren. Blockiert man die Aminogruppe jedoch durch Umwandlung in eine Azidogruppe und bildet das 1-Chlorlderivat (1) des so geschützten Zuckers, so gelingt die direkte α -Glykosidsynthese mit guter Ausbeute und hoher Selektivität.

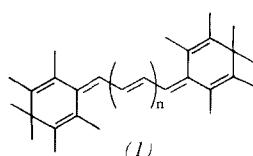


H. Paulsen und W. Stenzel

Angew. Chem. 87, 547 (1975)

Bausteine von Oligosacchariden. Synthese α -glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide

In fünf Oxidationsstufen, die durch vier reversible Einelektronen-Übergänge verbunden sind, kann das Polyen (1) auftreten: bei schrittweiser Aufnahme von zwei Elektronen bildet sich das Semichinon-Radikalanion und anschließend das Dianion. Entsprechend entsteht bei stufenweiser Abgabe von zwei Elektronen aus (1) zunächst das Semichinon-Radikalkation und dann das Dikation.

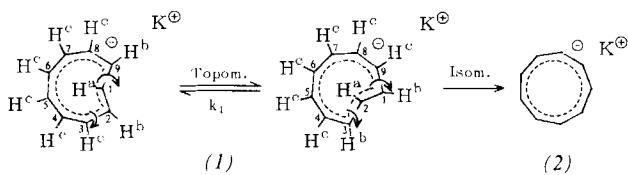


S. Hünig, M. Horner und P. Schilling

Angew. Chem. 87, 548 (1975)

Polyene als vierstufige Redoxsysteme

In neun topomeren Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, liegt das Anion (1) des [9]Annulens vor, das eine *trans*-Bindung besitzt. Die Topomerisierung verläuft aber 10^6 mal so schnell wie die Isomerisierung zum thermisch stabileren all-*cis*-Anion (2), weil diese im Übergangszustand eine ausgeprägtere Lokalisierung der Ladung verlangt als jene.

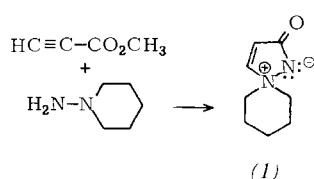


G. Boche, A. Bieberbach und H. Weber

Angew. Chem. 87, 550 (1975)

Die Topomerisierung des *cis,cis,cis-trans*-[9]Annulen-Anions

Hydrazine reagieren mit Estern der Acetylenkarbonsäure zu cyclischen Verbindungen mit Betain-Struktur (1). Die Produkte lassen sich zu Carbonsäurehydraziden hydrieren oder nach Bildung des Hydrochlorids unter Abspaltung von Alkylchlorid pyrolyseren.

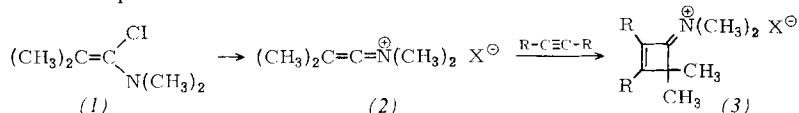


W. Sucrow, M. Slopianka und V. Bardakos

Angew. Chem. 87, 551 (1975)

Stabile Pyrazolium-Betaine durch Addition von 1,1-Dialkylhydrazinen an Acetylenkarbonsäureester

Viergliedrige Ringe (3) lassen sich leicht durch Cycloaddition von Acetylenen an Keteniminiumsalze (2) gewinnen, die man ihrerseits aus Enaminen (1) mit einem Chloratom am α -C-Atom erhält. Die Cyclobuten-Derivate (3) bilden sich bereits bei Atmosphärendruck.



C. Hoornaert, A. M. Hesbain-Frisque und L. Ghosez

Angew. Chem. 87, 552 (1975)

Cyclobutenylenammoniumsalze durch Cycloaddition von Keteniminiumsalzen an Acetylene