

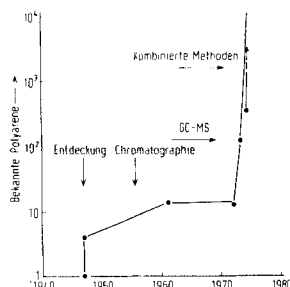
# ANGEWANDTE CHEMIE

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.

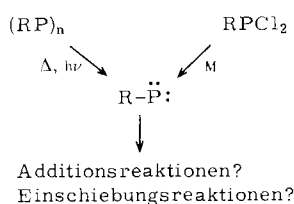


M. Blumer

Angew. Chem. 87, **527** (1975)

Organische Verbindungen in der Natur: Die Grenzen unseres Wissens

**Nitrenanalogue 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 Einschleibungs- und Additionsreaktionen – vergleichbar mit Carbenen, Nitrenen, atomarem Sauerstoff oder Schwefel?



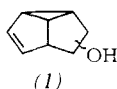
U. Schmidt

Angew. Chem. 87, **535** (1975)

Bildung, Nachweis und Reaktionen von Phosphiniden (Phosphandi-  
ylen)

## 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.

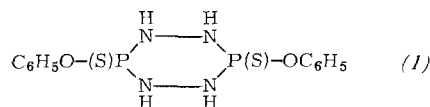


A. Gilbert und M. Wahid bin Samsudin

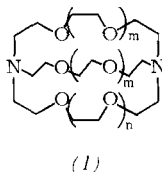
Angew. Chem. 87, **540** (1975)

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.



**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.



U. Engelhardt und H. Hartl

Angew. Chem. 87, **541** (1975)

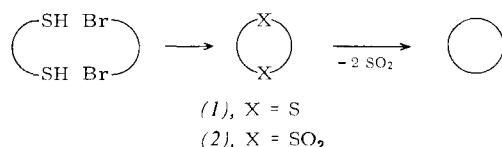
Twist- und Sesselkonformation von *cis*- bzw. *trans*-3,6-Diphenoxy-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) (Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäurediphenylester)

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.

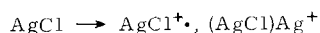
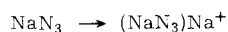
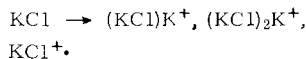


F. Vögtle und J. Grütze

Angew. Chem. 87, **543** (1975)

Neue Synthesemethode für vielgliedrige Kohlenwasserstoffringe

**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.

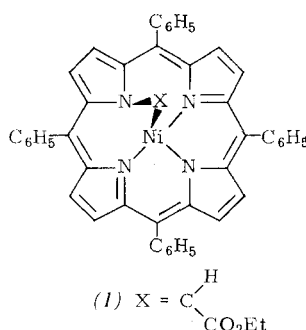


H.-R. Schulten und F. W. Röllgen

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.

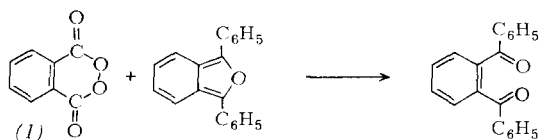


H. J. Callot, Th. Tschamber, B. Chevrier und R. Weiss

Angew. Chem. 87, **545** (1975)

Einschiebung einer Äthoxycarbonylmethylen-Gruppierung in eine Ni-N-Bindung von *meso*-Tetraphenylporphinatonickel(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.

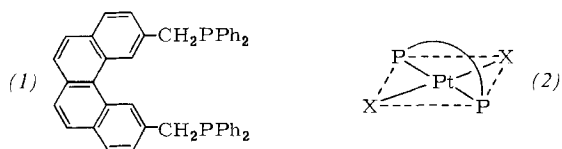


K.-D. Gundermann und M. Steinfatt

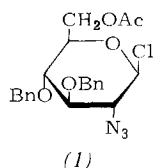
Angew. Chem. 87, **546** (1975)

Phthaloylperoxid als wirksame Singulett-sauerstoff-Quelle

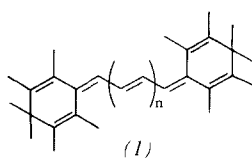
In eine **Platin-Wasserstoff-Bindung** kann sich Äthylen einschieben. Dazu brauchen Wasserstoff und Äthylen am Platin offenbar nicht *cis*-ständig zu sein, obwohl das der energetisch günstigere Weg zu sein scheint. Die Einschiebungsreaktion gelingt auch, wenn man von einem Platin-Komplex ausgeht, dem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



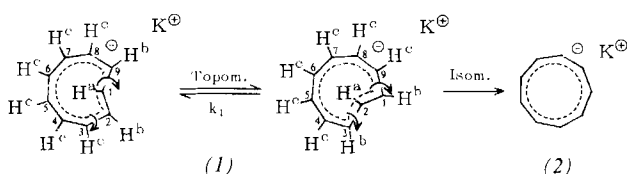
$\alpha$ -**Glykoside von 2-Aminozuckern** ließen sich bisher nur auf Umwegen synthetisieren. Blockiert man die Aminogruppe jedoch durch Umwandlung in eine Azidogruppe und bildet das 1-Chlorderivat (1) des so geschützten Zuckers, so gelingt die direkte  $\alpha$ -Glykosidsynthese mit guter Ausbeute und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



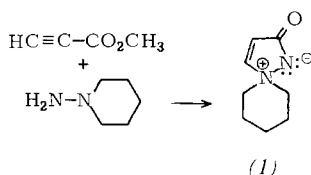
In **fünf Oxidationsstufen**, die durch vier reversible Eielektronen-Übergänge verbunden sind, kann das Polyen (1) auftreten: bei schrittweiser Aufnahme von zwei Elektronen bildet sich das Semichinon-Radikalanion und anschließend das Dianion. Entsprechend entsteht bei stufenweiser Abgabe von zwei Elektronen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



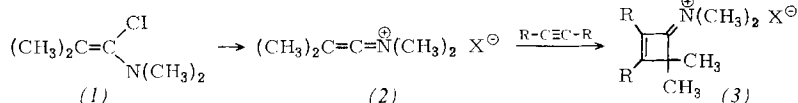
In **neun topomeren Formen**, die miteinander im Gleichgewicht stehen, liegt das Anion (1) des [9]Annulens vor, das eine *trans*-Bindung besitzt. Die Topomerisierung verläuft aber  $10^6$ mal so schnell wie die Isomerisierung zum thermisch stabileren all-*cis*-Anion (2), weil diese im Übergangszustand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



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



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



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

H. Paulsen und W. Stenzel

Angew. Chem. 87, **547** (1975)

Bausteine von Oligosacchariden. Synthese  $\alpha$ -glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide

S. Hünig, M. Horner und P. Schilling

Angew. Chem. 87, **548** (1975)

Polyene als vierstufige Redoxsysteme

G. Boche, A. Bieberbach und H. Weber

Angew. Chem. 87, **550** (1975)

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

W. Sucrow, M. Slopianka und V. Bardakos

Angew. Chem. 87, **551** (1975)

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

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

Angew. Chem. 87, **552** (1975)

Cyclobutenylidenammoniumsalze durch Cycloaddition von Keteniminiumsalzen an Acetylene