

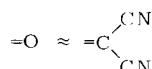
# ANGEWANDTE CHEMIE

mit Nachrichten  
aus Chemie  
und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

## Inhalt - Aufsätze

**Verbindungen mit dem Strukturelement  $C(CN)_2$**  stimmen in ihrem Verhalten oft überraschend mit Substanzen überein, die statt dieser Gruppe ein Sauerstoffatom enthalten.  $C(CN)_2$ -Verbindungen sind also je nach der Art, in der die  $C(CN)_2$ -Gruppe gebunden ist, Analoge von Alkoholen, Ethern, Chinonen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Derivaten sowie von Aminoxiden, Sulfoxiden und Phosphanoxiden.

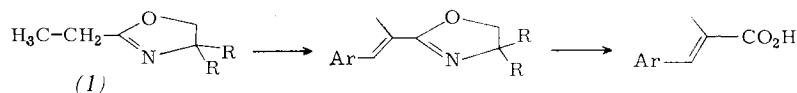


K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser,  
W. Ertel und H. K. Thieme

Angew. Chem. 88, 311 (1976)

Die  $O-C(CN)_2$ -Analogie

**2-Oxazoline (1)** können zur Synthese einer Vielzahl funktionalisierter organischer Verbindungen dienen. Ihr Nutzen beruht vor allem darauf, daß sich eine an C-2 des Ringes stehende  $-CH_2$ -Gruppe leicht substituieren läßt, und daß der Ring unter Bildung einer Carboxygruppe geöffnet werden kann.



A. I. Meyers und E. D. Mihelich

Angew. Chem. 88, 321 (1976)

Die Nützlichkeit der 2-Oxazoline in  
der Synthese [Neue synthetische Me-  
thoden (15)]

## Inhalt - Zuschriften

**Zwanzigfache Normorphin-Wirkung** zeigt das aus Schweinehirn isolierte Pentapeptid (1), das man infolgedessen auch als „endogenes Opiat“ bezeichnet hat. Jetzt wird die Totalsynthese dieses Stoffes beschrieben.

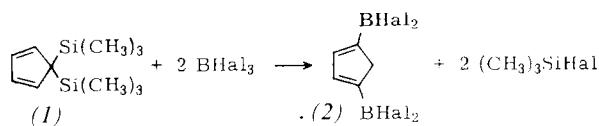


W. Voelter, C. Bürvenich, H. Horn,  
H. Kalbacher und E. Pietrzik

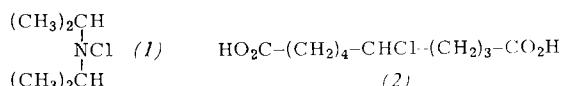
Angew. Chem. 88, 332 (1976)

Totalsynthese von Methionin-Enke-  
phalin

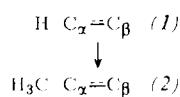
**Cyclopentadienyl-borane** (2) konnten bisher nur mit Hilfe komplizierter Verfahren dargestellt werden. Ihre Synthese gelang jetzt unter Ausnutzung des Prinzips, daß sich der Cyclopentadienyl-Ring aus Cyclopentadienyl-silanen (1) leicht auf andere Elemente übertragen läßt.



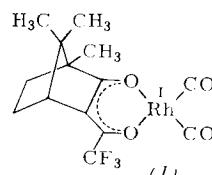
Bei der photochemischen Chlorierung von Dicarbonsäuren (C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>) mit *N*-Chlor-diisopropylamin (1) werden regioselektiv die mittelständigen Methylengruppen angegriffen. Es bilden sich überwiegend die monochlorierten Dicarbonsäuren, z. B. (2).



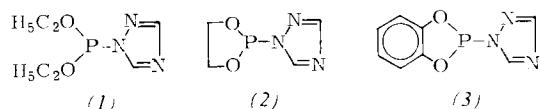
In <sup>13</sup>C-NMR-Spektren verschiebt sich das Signal eines C-Atoms ( $\beta$ ), wenn an das ihm unmittelbar benachbarte C-Atom ( $\alpha$ ) eine Methylgruppe tritt [(1)  $\rightarrow$  (2)]. Die Größe der Signalverschiebung hängt nach  $\Delta\delta_{\beta}$  [ppm] = 12.6–18.6  $P_{\pi}$  von der Bindungsordnung  $P_{\pi}$  zwischen den 2p<sub>z</sub>-Orbitalen von C- $\alpha$  und C- $\beta$  ab.



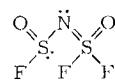
Für die Trennung aller deuterierten Ethylene durch Komplexierungs-Gaschromatographie wurde jetzt in dem Rhodium-Komplex (1) eine feste Phase gefunden, die dem bisher für diese Zwecke verwendeten AgNO<sub>3</sub> in vieler Hinsicht überlegen ist.



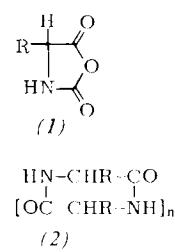
Zur Synthese von Peptiden aus *N*-geschützten Aminosäuren und Aminosäureestern wurden in den Phosphorigsäurediester-triazoliden (1) bis (3) neue Kondensationsmittel gefunden. Unterhalb 80°C bewirken die Reagentien keine nennenswerte Racemisierung.



Aus der bisher unbekannten Reihe X—SO(NSOF<sub>2</sub>) konnte jetzt als erster Vertreter die Verbindung mit X=F synthetisiert werden. Man erhält sie als wasserhelle, bei 64°C siedende Flüssigkeit. Die Fluoratome der NSOF<sub>2</sub>-Gruppe sind diastereotop.



**Makrocyclische Peptide** bilden sich neben linearen Produkten bei der anionischen Polymerisation der inneren Anhydride (1). Dabei nimmt die Ausbeute an cyclischen Oligoglycinen (2), R=H, in der Reihenfolge n=5>6>3>8 ab, woraus sich auf die bisher weitgehend unbekannte Bildungstendenz makrocyclischer Peptide und auf die Lage von Ring-Ketten-Gleichgewichten bei Polypeptiden schließen läßt.



P. Jutzi und A. Seufert

Angew. Chem. 88, 333 (1976)

Eine einfache Synthese von Cyclopentadienylboranen

F. Kämper, H. J. Schäfer und H. Luftmann

Angew. Chem. 88, 334 (1976)

Regioselektive Chlorierung mittelständiger Methylengruppen in Dicarbonsäuren

L. Ernst

Angew. Chem. 88, 335 (1976)

Korrelation des  $\beta$ -Effektes von Methylgruppen auf  $\delta^{13}\text{C}$  mit der C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>- $\pi$ -Bindungsordnung

V. Schurig

Angew. Chem. 88, 336 (1976)

Trennung der deuterierten Ethylene C<sub>2</sub>H<sub>4-n</sub>D<sub>n</sub> durch Komplexierungs-chromatographie an einem Rhodium(I)-Komplex

H. R. Kricheldorf, M. Fehrle und J. Kaschig

Angew. Chem. 88, 337 (1976)

Synthese von (Poly)Peptiden mit Phosphorigsäurediester-triazoliden

H.-J. Krannich und W. Sundermeyer

Angew. Chem. 88, 338 (1976)

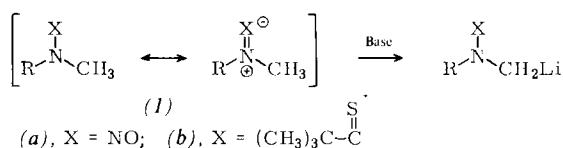
Fluorsulfinylimidoschweifeloxididifluorid

M. Rothe und D. Mühlhausen

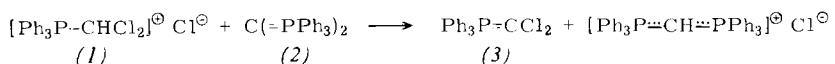
Angew. Chem. 88, 338 (1976)

Makrocyclische Peptide in anionischen Polymerisaten von Aminosäure-N-carbonsäureanhydriden

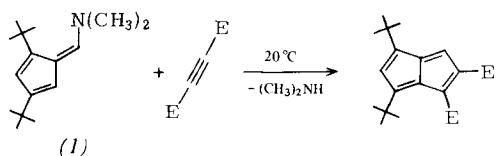
Als Aminomethylierungs-Reagentien großer Anwendungsbreite waren bisher nur die Nitrosamine (1a) bekannt. Es zeigte sich jetzt, daß beim Ersatz der Nitrosogruppe durch die Thiopivaloyl-Gruppe ein weiteres Reagens (1b) entsteht, mit dem sich nach Lithiierung C—C-Verknüpfungen mit Elektrophilen bewerkstelligen lassen.



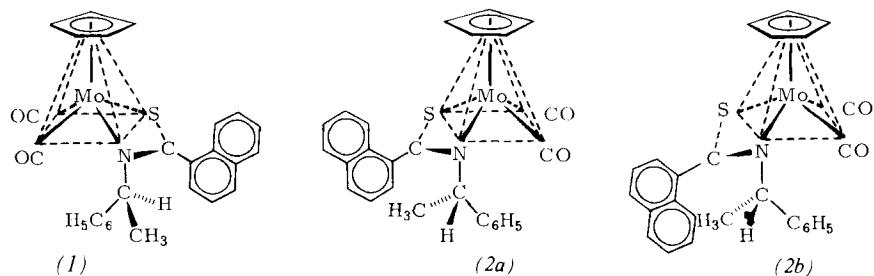
Das stark basische Ylid (3) bildet sich als kurzlebiges Zwischenprodukt bei der präparativ wichtigen Umsetzung von Triphenylphosphan mit  $\text{CCl}_4$ . Seine Isolierung gelang jetzt erstmals. Man erhält (3) im präparativen Maßstab durch Dehydrochlorierung von (1) mit (2) in einem protonen-inaktiven Lösungsmittelgemisch.



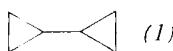
Synthesen des Pentalens und seiner Derivate erfordern mehrere Reaktionsschritte und oft die Isolierung wenig beständiger Zwischenstufen. In der Cycloaddition von elektronenarmen Acetylen-Derivaten an 6-Dimethylamino-fulvene (1) wurde jetzt eine bei  $20^\circ\text{C}$  als Eintopfreaktion durchführbare Synthese gefunden.



Vier Isomere bilden Molybdän-Komplexe vom Typ (1). Durch metallzentrierte Umlagerung können die Konfigurations-Isomere (1) und (2) ineinander übergehen, und beide bilden – wie das Paar (2a)/(2b) zeigt – Atropisomere mit unterschiedlicher Stellung des 1-Naphthylrestes.



Die konjugative Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen zweier direkt verknüpfter Cyclopropanringe wurde jetzt durch Analyse des Photoelektronenspektrums von unsubstituiertem Bicyclopropyl (1) bestimmt. Gemessen an der Orbitalaufspaltung ist sie ungefähr gleich groß wie die Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen im Butadien. Konformations- und Substitutionseinflüsse sind beachtlich.



D. Seebach und W. Lubosch

Angew. Chem. 88, 339 (1976)

Nucleophile Aminoalkylierung. Lithiertes *N,N*-Dimethyl-thiopivalamid

R. Appel, F. Knoll und H. Veltmann

Angew. Chem. 88, 340 (1976)

(Dichlormethylen)triphenylphosphoran

K. Hafner und M. Suda

Angew. Chem. 88, 341 (1976)

[6+2]-Cycloadditionsreaktionen von Pentafulvenen. Eine einfache Pentalen-Synthese

H. Brunner und J. Wachter

Angew. Chem. 88, 342 (1976)

1-Naphthyl-Rotation und metallzentrierte Umlagerung in quadratisch-pyramidalen Molybdän-Komplexen

P. Asmus und M. Klessinger

Angew. Chem. 88, 343 (1976)

Wechselwirkung der Walsh-Orbitale in Bicyclopropyl

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

# ANGEWANDTE CHEMIE

**Kuratorium:**

G. Hartmann, K. H. Büchel, B. Franck, J.-M. Lehn,  
H. Malissa, H. Schäfer, M. Schmidt, J. Smidt,  
A. Steinhofer, E. Vogel, K. Weissert

**Redaktion:**

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar  
D-6940 Weinheim, Boschstraße 12  
Telephon (06201) 14036  
Telex 465 516 vchwh d

**Verlag und Anzeigenabteilung:**

Verlag Chemie, GmbH  
D-6940 Weinheim, Postfach 1260/1280  
Telephon (06201) 14031  
Telex 465 516 vchwh d

**Erscheinungsweise:** Zweimal im Monat.

**Bezugspreis:** Bezug durch den Verlag jährlich DM 260,— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 14.—. In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. *Geschäftsstelle der GDCh:* D-6000 Frankfurt, Postfach 900 440. Telephon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

**Bestellungen:** Unmittelbar beim 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.

**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:** Nach besonderem Tarif. – Kein Streuversand. – Beilagen nach Vereinbarung.

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

# Monographs in Modern Chemistry

**Series Editor: Hans F. Ebel**

In dieser Reihe präsentiert der Verlag Chemie in englischer Sprache Bestandsaufnahmen aktueller Forschungsgebiete aus allen Bereichen der Chemie. Jede Monographie behandelt ein in sich geschlossenes Thema auf einem Niveau, das den Ansprüchen der Experten in aller Welt genügt, gleichwohl aber dem neu Hinzukommenden die Möglichkeit bietet, sich in die spezielle Problematik einzuarbeiten.

Vol. 1: F. Kohler  
The Liquid State DM 84,—  
Vol. 2: H. Meier  
Organic Semiconductors DM 138,—  
Vol. 3: H. Kelker/R. Hatz  
Liquid Crystals (In Vorbereitung)  
Vol. 4: G. Ertl/J. Küppers  
Low Energy Electrons  
and Surface Chemistry DM 98,—  
Vol. 5: E. Breitmaier/W. Voelter  
<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy DM 98,—  
Vol. 6: D. O. Hummel  
Polymer Spectroscopy DM 125,—  
Vol. 7: D. Ginsburg  
Propellanes – Structure  
and Reactions DM 138,—

**Die Reihe wird fortgesetzt.**

Bitte fordern Sie mit diesem Coupon den Gesamtprospekt „Monographs in Modern Chemistry“ an.

**Absender:** \_\_\_\_\_



D-6940 Weinheim, Postfach 1260/1280