

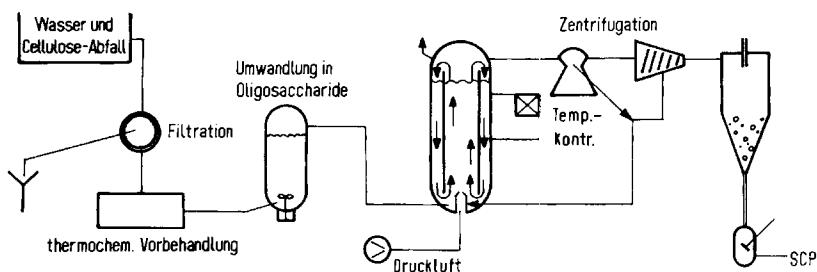
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

89/ 4  
1977

## Inhalt - Aufsätze

**Die Produktion von Biomasse („SCP“) ist der neueste Zweig der Biotechnologie. Biomasse besteht aus fett- oder eiweißreichen Mikroorganismen, die u. a. auf Cellulose, Erdöl oder Methanol wachsen, und eignet sich als Viehfutter.**



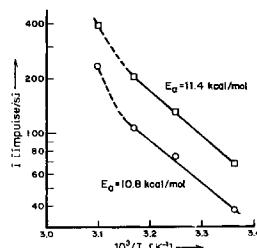
**Kleine Abweichungen der Zusammensetzung und/oder Vorbehandlung** komplizierter nichtmetallischer Stoffe (Lebensmittel, synthetische Polymere) lassen sich mit Chemilumineszenzmethoden nachweisen. Andere Anwendungsmöglichkeiten sind die Spurenanalyse von Metall-Ionen, Peroxiden und Enzymen. Aus dem Chemilumineszenzverhalten können Vorhersagen der Lebensdauer von Industrieprodukten abgeleitet werden.

**Der Zusammenhalt biologischer Gewebe und die Hydratation** werden durch Polysaccharide ermöglicht, deren helicale und bandartige Sekundärstrukturen zu Netzwerken (Tertiärstrukturen) assoziieren.

P. Präve

Angew. Chem. 89, 211 ... 219 (1977)

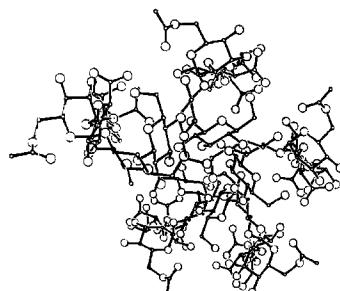
Die Nutzung des mikrobiellen Lebensraumes – moderne Entwicklungen biologischer Technologien



G. D. Mendenhall

Angew. Chem. 89, 220 ... 228 (1977)

Analytische Anwendungen der Chemilumineszenz



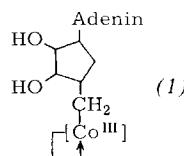
D. A. Rees und E. J. Welsh

Angew. Chem. 89, 228 ... 239 (1977)

Sekundär- und Tertiärstruktur von Polysacchariden in Lösungen und in Gelen

Karten für den Informationsabrufl am Schluß des Heftes

**Viele ungewöhnliche Enzymreaktionen**, z. B. die Synthese von Methylarsanen oder die Dehydratisierung von Diolen, benötigen Vitamin B<sub>12</sub> bzw. Coenzym B<sub>12</sub> (1) (in Kurzschreibweise). Der Mechanismus derartiger Reaktionen wird zur Zeit lebhaft diskutiert.



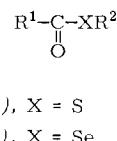
G. N. Schrauzer

Angew. Chem. 89, 239 ... 251 (1977)

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des Vitamins B<sub>12</sub>: Von einfachen Corrinen und von Coenzym B<sub>12</sub> abhängige Enzymreaktionen

## Inhalt - Zuschriften

**Präparativ wertvolle Acyl-Überträger** sind die Thiolester (1) und Selenolester (2) von Carbonsäuren. Zu ihrer Synthese gibt es jetzt eine einfache, unter milden Bedingungen verlaufende und allgemein anwendbare Methode.

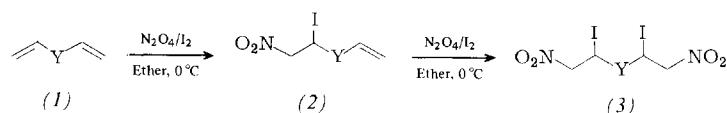


H.-J. Gais

Angew. Chem. 89, 251 ... 253 (1977)

Synthese von Thiol- und Selenolestern aus Carbonsäuren und Thiolen bzw. Selenolen

**Unsymmetrische Monoaddukte (2) aus symmetrischen 1,5-, 1,6- oder 1,7-Dienen (1)** sind selektiv durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Gegenwart von I<sub>2</sub> erhalten worden. Die Bisaddukte (3) entstehen in <5% Ausbeute.

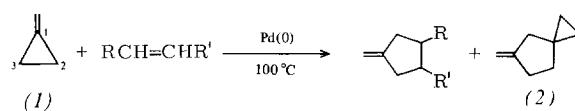


V. Jäger und H. J. Günther

Angew. Chem. 89, 253 ... 254 (1977)

Selektive Monofunktionalisierung nicht-konjugierter Diene durch Stickstoffdioxid/Iod-Monoaddition

**Unter ausschließlicher Öffnung seines dreigliedrigen Rings** zwischen C-2 und C-3 reagiert Methylen-cyclopropan (1) bei Katalyse durch Palladium(0)-Verbindungen mit Olefinen. Pro mol Pd werden bis zu 300 mol (1) umgesetzt, und als Konkurrenzreaktion tritt die Cyclodimerisierung von (1) zu (2) auf.

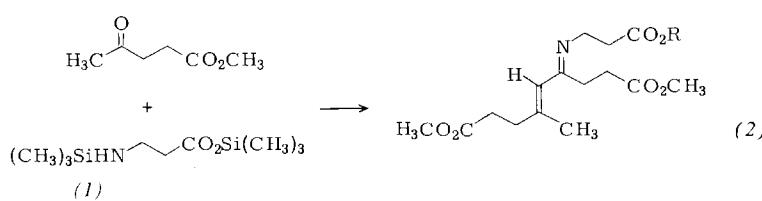


P. Binger und U. Schuchardt

Angew. Chem. 89, 254 ... 255 (1977)

Palladium(0)-katalysierte [2σ + 2π]-Cycloadditionen von Methylenycyclopropan an Alkene

**α,β-Ungesättigte Ketone (2)** lassen sich durch Kondensation von Methylketonen mit Hilfe der Aminosäureester (1) unter äußerst milden Bedingungen erzeugen. Die Reaktion verläuft regioselektiv an der Acetylgruppe. Neben (2) entsteht das Z-Isomer.

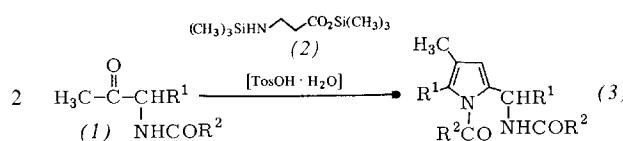


G. Schulz und W. Steglich

Angew. Chem. 89, 255 ... 256 (1977)

N-(Trimethylsilyl)aminosäure-trimethylsilylester als Reagenzien zur gerichteten Selbstkondensation von Methylketonen unter milden Bedingungen

**Substituierte Pyrrole (3)** sind durch Kondensation der leicht zugänglichen Methylketone (1) mit Hilfe des Aminosäureesters (2) darzustellen.



G. Schulz und W. Steglich

Angew. Chem. 89, 256 ... 257 (1977)

Kondensation von α-Acylaminoalkylmethylketonen zu N-Acylpyrrolen

**Für die Übertragung von Silylgruppen in Gegenwart von Magnesium** sind Organosilylmagnesium-Verbindungen als Zwischenstufen postuliert worden. Jetzt konnte (1) als erster Vertreter in Substanz isoliert werden.

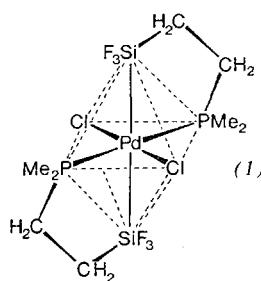


L. Rösch

Angew. Chem. 89, 257 (1977)

Bis(trimethylsilyl)magnesium, die erste isolierte Organosilylmagnesium-Verbindung

**Einelektronenbindungen zwischen Pd und Si** liegen formal im Komplex (1) vor; die Interpretation der Bindungsverhältnisse geht davon aus, daß an der planaren Einheit  $\text{PdCl}_2\text{P}_2$  die Orbitale  $4d_{x^2-y^2}$ ,  $5s$ ,  $5p_x$  und  $5p_y$  des Palladiums beteiligt sind.

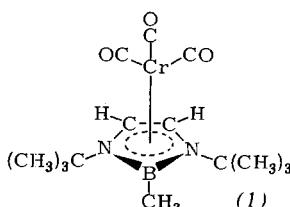


J. Grobe, R. Martin und U. Möller

Angew. Chem. 89, 257 ... 258 (1977)

Ein neuartiges 3z-2e-Bindungssystem

**Isolelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion** ist  $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaborolin. Die erste Koordinationsverbindung mit diesem Heterocyclus, der Chromkomplex (1), kristallisiert in gelben Nadeln und ist an der Luft stabil.

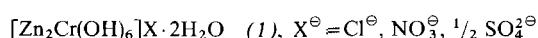


G. Schmid und J. Schulze

Angew. Chem. 89, 258 ... 259 (1977)

$\Delta^4$ -1,3,2-Diazaboroline als Komplexliganden

**Verbindungen mit Schichtkationen und austauschfähigen Anionen** sind — abgesehen von den Graphitsalzen — selten. Ein neues Beispiel ist (1), das aus  $\text{ZnO}$  und wäßrigen Lösungen von Chrom(III)-Salzen entsteht.

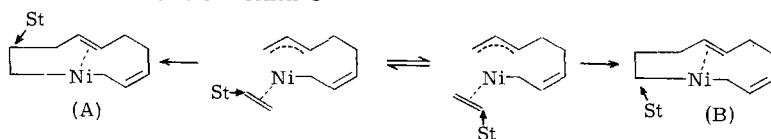


H.-P. Boehm, J. Steinle und C. Vieweger

Angew. Chem. 89, 259 ... 260 (1977)

$[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , neue Schichtverbindungen mit Anionenaustausch- und Quellvermögen

**Die Wahl zwischen den Additionsrichtungen A und B** hat das gestörte (substituierte) Monoolefin St $\rightarrow\rightleftharpoons$  bei der Mischoligomerisierung mit Butadien. In den bisher untersuchten Fällen hängt die Additionsrichtung von den Orbitalkoeffizienten der LUMOs der olefinischen C-Atome ab.

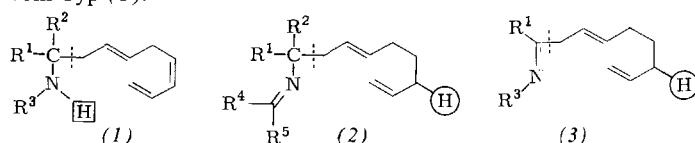


P. Heimbach, A. Roloff und H. Schenkluhn

Angew. Chem. 89, 260 ... 261 (1977)

Steuerung der Additionsrichtung bei der nickel-katalysierten 2:1-Mischoligomerisierung von Butadien mit Monoolefinen durch Variation der Störung im Monoolefin

**2:1-Addukte vom Typ (1), (2) oder (3)** entstehen aus Butadien und Schiffsschen Basen je nach den Substituenten R und der Reinheit der Substrate. In Gegenwart sehr schwach protonischer Verbindungen (z. B. Morphin) erhält man Amine vom Typ (1).

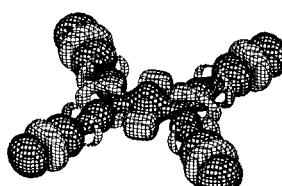


P. Heimbach, B. Hugelin, E. F. Nabbeleid, D. Reinehr, A. Roloff und E. Troxler

Angew. Chem. 89, 261 ... 263 (1977)

Steuerung der nickel-katalysierten Mischoligomerisierung von Butadien mit Schiffsschen Basen durch Cokatalysatoren

**Die Genauigkeit experimentell bestimmter Differenzelektronendichten** ist offenbar nicht so hoch wie bisher angenommen: nach Schätzungen auf der Basis von ab-initio-Rechnungen beträgt sie für Tetracyanethylen nicht 0.05  $\text{e}/\text{\AA}^3$ , sondern sehr wahrscheinlich nur 0.07  $\text{e}/\text{\AA}^3$ .

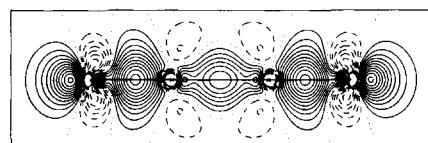


H.-L. Hase, K.-W. Schulte und A. Schweig

Angew. Chem. 89, 263 ... 264 (1977)

Vergleich berechneter und experimenteller Differenzelektronendichten des Tetracyanethylen

**Differenzelektronendichten in großen Molekülen** müssen mit drastisch beschränkten Basisätzen berechnet werden. Bei Dicyan hat sich die „4-31 G“-Basis mit beschränkten Sätzen von Bindungspolarisationsfunktionen sehr bewährt.



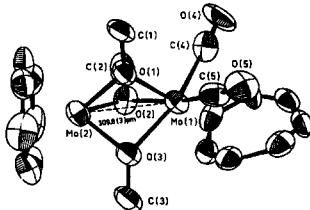
H.-L. Hase und A. Schweig

Angew. Chem. 89, 264 ... 265 (1977)

Eine ökonomische Basis für Differenzelektronendichtheberechnungen



Die ersten unsymmetrischen „Mixed-Valence“-Komplexe mit  $\pi$ -Säuren als Liganden sind jetzt dargestellt worden. Paramagnetisches ( $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) wurde durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert; das ungepaarte Elektron ist an einem Mo-Zentrum lokalisiert.

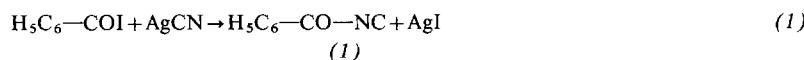


B. Kanellakopulos, D. Nöthe, K. Weidenhammer, H. Wienand und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 89, 271...272 (1977)

Unsymmetrische Brückenkomplexe vom Typ  $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo(OR)<sub>3</sub>Mo- $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> mit zwei Mo-Zentren unterschiedlicher Oxidationszahl

Die ersten Acylisocyanide sind jetzt synthetisiert worden. Die hohe Carbonylaktivierung von Benzoylisocyanid (1) zeigt sich u. a. in der Acylierung von Inaminen; mit Acetylendicarbonsäureester reagiert (1) dagegen unter Cycloaddition.

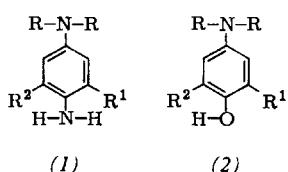


G. Höfle und B. Lange

Angew. Chem. 89, 272...273 (1977)

N-Acylisocyanide

Schwer zugängliche substituierte *p*-Aminophenole (2) lassen sich ohne großen Aufwand aus *p*-Phenyldiaminen (1) gewinnen. (1) wird rasch zum Chinonmonoimin oxidiert und dieses zu (2) reduziert.

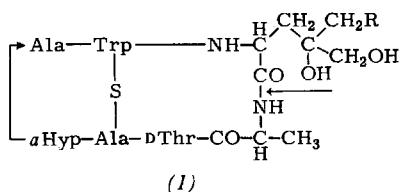


U. Nickel und K. Kemnitz

Angew. Chem. 89, 273...274 (1977)

Darstellung substituierter *p*-Aminophenole aus *p*-Phenyldiaminen

Die cyclischen Peptide (1) aus dem grünen Knollenblätterpilz lassen sich spezifisch spalten (Pfeil). Jetzt gelang der Ringschluß der in reinster Form erhaltenen Secoverbindungen. Die Totalsynthese und die Synthese von Analogen sind damit näher gerückt.

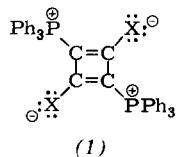


E. Munekata, H. Faulstich und Th. Wieland

Angew. Chem. 89, 274...275 (1977)

Resynthese von Phalloidin und Phallisin aus den Secoverbindungen

Ein neuer Typ eines „push-pull“-Cyclobutadiens ist in der mesomeren Grenzform (1) der Dime-  
re von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{X}$ , X = O oder NPh, ver-  
wirklicht. Die Dimeren bilden gelbe Kristalle,  
die bei 278–280 bzw. 178°C unter Zersetzung  
schmelzen.

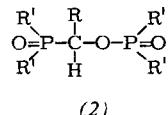
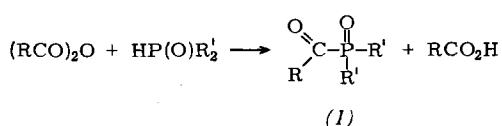


H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski

Angew. Chem. 89, 275...276 (1977)

Dimere des Ketenyliden- und *N*-Phenyl-ke-  
teniminyldien-triphenylphosphorans

Acyldiarylphosphonoxide (1), R = CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, konnten jetzt erst-  
mals isoliert und charakterisiert werden. Die extrem wasserempfindlichen Verbin-  
dungen sind Zwischenstufen bei der Oxidation von RCO-PR'<sub>2</sub> mit Sauerstoff  
zu (2).



E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier

Angew. Chem. 89, 276...279 (1977)

Synthese von Acyldiarylphosphonoxiden –  
Schlüsselverbindungen bei der Oxidation  
von Acyldiarylphosphanen mit molekularem  
Sauerstoff