

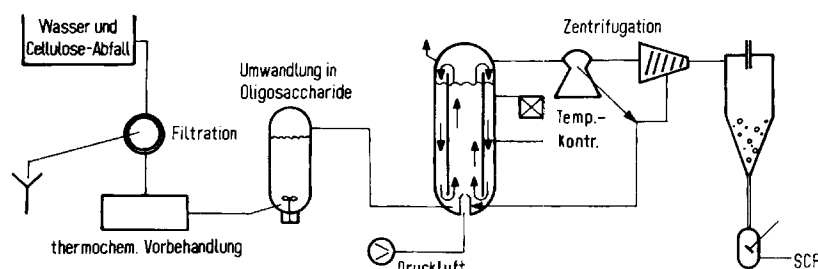
ANGEWANDTE CHEMIE

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.

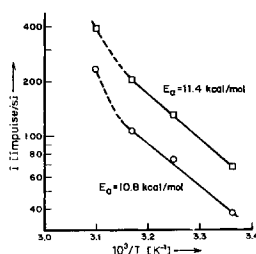


P. Präve

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

Die Nutzung des mikrobiellen Lebensraumes – moderne Entwicklungen biologischer Technologien

Kleine Abweichungen der Zusammensetzung und/oder Vorbehandlung komplizierter nicht-metallischer 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.

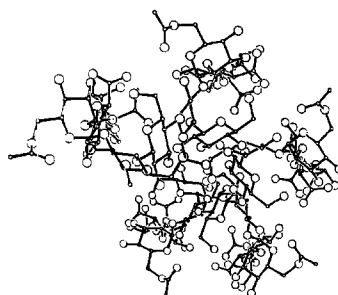


G. D. Mendenhall

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

Analytische Anwendungen der Chemilumineszenz

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



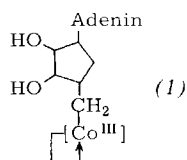
D. A. Rees und E. J. Welsh

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

Sekundär- und Tertiärstruktur von Polysacchariden in Lösungen und in Gelen

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Viele ungewöhnliche Enzymreaktionen, z. B. die Synthese von Methylarsanen oder die Dehydratisierung von Diolen, benötigen Vitamin B₁₂ bzw. Coenzym B₁₂ (1) (in Kurzschreibweise). Der Mechanismus derartiger Reaktionen wird zur Zeit lebhaft diskutiert.



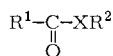
G. N. Schrauzer

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

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des Vitamins B₁₂: Von einfachen Corrinen und von Coenzym B₁₂ abhängige Enzymreaktionen

Inhalt - Zuschriften

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



(1), X = S

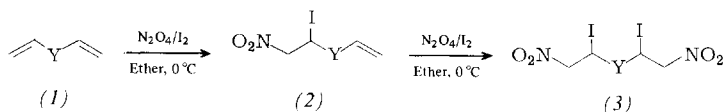
(2), X = Se

H.-J. Gais

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

Synthese von Thiol- und Selenoestern 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 N₂O₄ in Gegenwart von I₂ erhalten worden. Die Bisaddukte (3) entstehen in <5% Ausbeute.

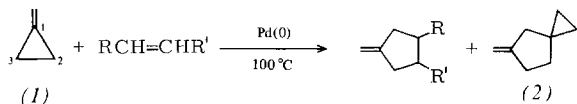


V. Jäger und H. J. Günther

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

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

Unter ausschließlicher Öffnung seines dreigliedrigen Ringes zwischen C-2 und C-3 reagiert Methylencyclopropan (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.

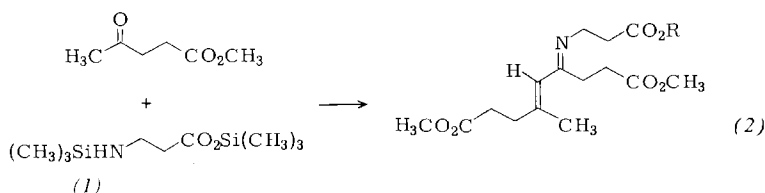


P. Binger und U. Schuchardt

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

Palladium(0)-katalysierte [2σ + 2π]-Cycloadditionen von Methylencyclopropan 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.

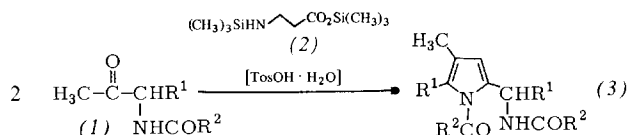


G. Schulz und W. Steglich

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

N-(Trimethylsilyl)aminosäure-trimethylsilylester als Reagentien 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.

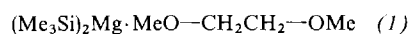


G. Schulz und W. Steglich

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.

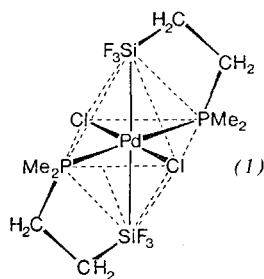


L. Rösch

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

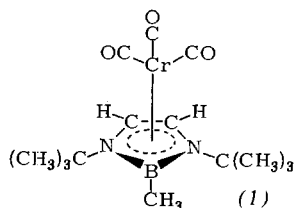
Bis(trimethylsilyl)magnesium, die erste isolierte Organosilylmagnesium-Verbindung

Einelektronenbindungen zwischen Pd und Si liegen formal im Komplex (1) vor; die Interpretation der Bindungsverhältnisse geht davon aus, daß an der planaren Einheit PdCl_2P_2 die Orbitale $4d_{x^2-y^2}$, $5s$, $5p_x$ und $5p_y$ des Palladiums beteiligt sind.



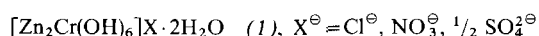
J. Grobe, R. Martin und U. Möller
Angew. Chem. 89, **257** ...258 (1977)
Ein neuartiges 3z-2e-Bindungssystem

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



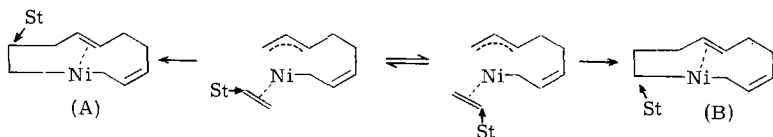
G. Schmid und J. Schulze
Angew. Chem. 89, **258** ...259 (1977)
 Δ^4 -1,3,2-Diazaboroline als Komplexliganden

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



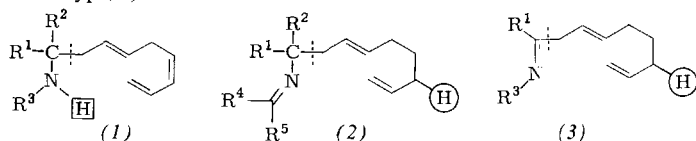
H.-P. Boehm, J. Steinle und C. Vieweger
Angew. Chem. 89, **259** ...260 (1977)
 $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, neue Schichtverbindungen mit Anionenaustausch- und Quellvermögen

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



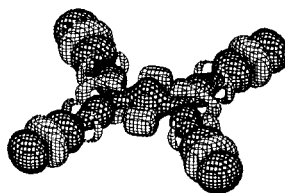
P. Heimbach, A. Roloff und H. Schenkluhn
Angew. Chem. 89, **260** ...261 (1977)
Steuerung der Additionsrichtung bei der nickel-katalysierten 2:1-Mischoligomerisierung von Butadien mit Monoolefinen durch Variation der Störung im Monoolefin

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



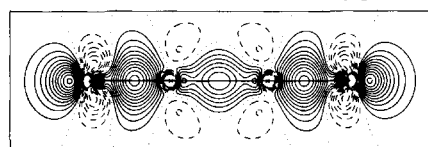
P. Heimbach, B. Hugelin, E. F. Nabbeffeld, D. Reinehr, A. Roloff und E. Troxler
Angew. Chem. 89, **261** ...263 (1977)
Steuerung der nickel-katalysierten Mischoligomerisierung von Butadien mit Schiffchen Basen durch Cokatalysatoren

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 $0.07 \text{ e}/\text{\AA}^3$.



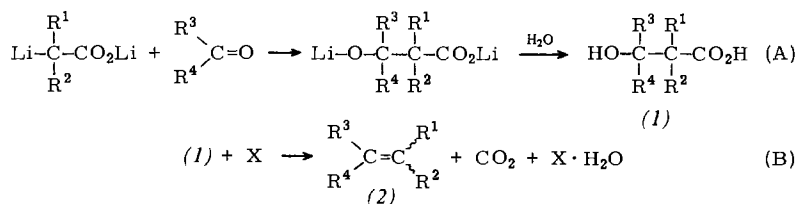
H.-L. Hase, K.-W. Schulte und A. Schweig
Angew. Chem. 89, **263** ...264 (1977)
Vergleich berechneter und experimenteller Differenzelektronendichten des Tetracyanethylens

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

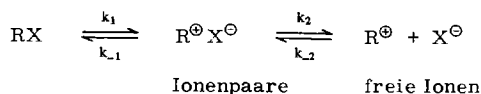


H.-L. Hase und A. Schweig
Angew. Chem. 89, **264** ...265 (1977)
Eine ökonomische Basis für Differenzelektronendichteberechnungen

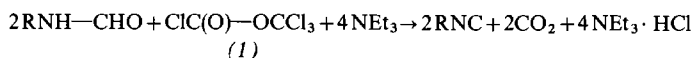
Eine Alternative zur Wittig-Reaktion bietet die Reaktionsfolge (A) + (B). Als X hat sich das Addukt aus PPh₃ und Azodicarbonsäureester bewährt.



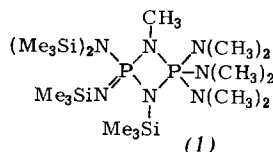
Dynamische ¹H-NMR-Messungen an *ortho*- und *para*-deutertem Tritylchlorid (RX) ergaben, daß in SO₂ bereits im Übergangszustand eine Ionenpaare vergleichbare Solvation erreicht wird. ΔG₂₀₉[‡] beträgt 10.12 kcal/mol.



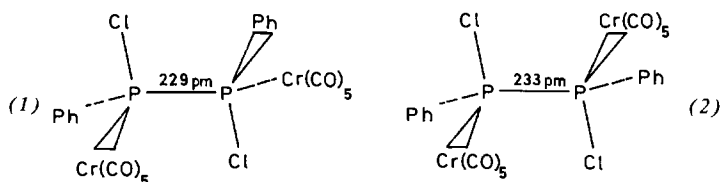
Ein Ersatz für das gefährliche Phosgen als Dehydratisierungsmittel bei der Isocyanid-Synthese ist dringend erwünscht. Disphosgen (1) läßt sich ohne Aufwand handhaben und führt überdies zu höheren Ausbeuten.



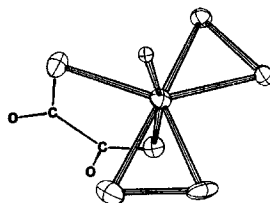
Ein Phosphoratom, das mit fünf Stickstoffatomen verbunden ist, liegt im P-N-Vierring (1) vor. (1) ist die erste Verbindung mit PN₅-Einheit, die isoliert werden konnte.



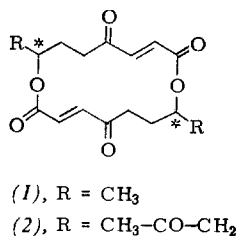
Die zentralen Bindungen in den diastereomeren Komplexen (1) und (2) sind verschieden lang. Dieser erstmals gefundene Effekt wird auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zurückgeführt.



Im schwefelreichen Molybdän(VI)-Komplex Cs₂[MoO(S₂)₂(COS-CO₂)] liegt ein pentagonal-bipyramidales Anion vor, das alle fünf Schwefelatome in der äquatorialen Ebene enthält.



Zwei makrocyclische Naturstoffe, das Fungizid Pyrenophorin (1) und das Antibiotikum Vermiculin (2), wurden jetzt unter Anwendung der Dithian-Methode in optisch aktiver Form dargestellt. Die Synthese beweist zugleich, daß natürliches (1) (R,R)- und natürliches (2) (S,S)-konfiguriert ist.



J. Mulzer und G. Brüntrup

Angew. Chem. 89, **265** ...266 (1977)

Decarboxylative Dehydratisierung von β-Hydroxycarbonsäuren nach dem Schema der Redox-Kondensation: Eine neue Olefinsynthese

M. Feigel und H. Kessler

Angew. Chem. 89, **266** ...267 (1977)

Die Barriere der Ionisierung von Tritylchlorid in Schwefeldioxid

G. Skorna und I. Ugi

Angew. Chem. 89, **267** ...268 (1977)

Isocyanid-Synthese mit Disphosgen

R. Appel und M. Halstenberg

Angew. Chem. 89, **268** (1977)

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“

G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg und H.-D. Müller

Angew. Chem. 89, **268** ...269 (1977)

Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von μ-(1,2-Dichlor-1,2-diphenyldiphosphan)-bis(pentacarbonylchrom)

K. Mennemann und R. Mattes

Angew. Chem. 89, **269** ...270 (1977)

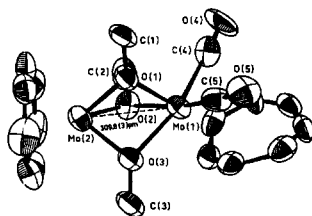
Ein Monothiooxalato-O,S-oxo-Komplex des Molybdäns mit zwei S₂²⁻-Liganden

D. Seebach, B. Seuring, H.-O. Kalinowski, W. Lubosch und B. Renger

Angew. Chem. 89, **270** ...271 (1977)

Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von Pyrenophorin und Vermiculin

Die ersten unsymmetrischen „Mixed-Valence“-Komplexe mit π -Säuren als Liganden sind jetzt dargestellt worden. Paramagnetisches $(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{OCH}_3)_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert; das ungepaarte Elektron ist an einem Mo-Zentrum lokalisiert.

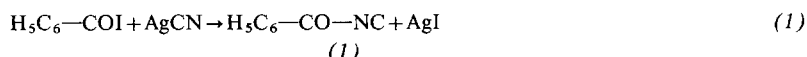


B. Kanellakopulos, D. Nöthe, K. Weidenhammer, H. Wienand und M. L. Ziegler

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

Unsymmetrische Brückenkomplexe vom Typ $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{OR})_3\text{Mo-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ 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.

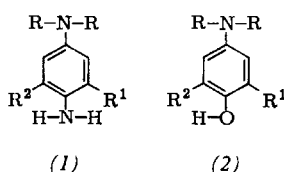


G. Höfle und B. Lange

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

N-Acylisocyanide

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

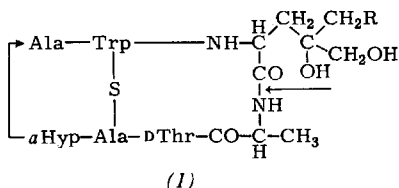


U. Nickel und K. Kemnitz

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

Darstellung substituierter *p*-Aminophenole aus *p*-Phenylendiaminen

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

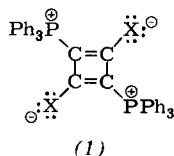


E. Munekata, H. Faulstich und Th. Wieland

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 Dimere von $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}=\text{C}=\text{X}$, $\text{X}=\text{O}$ oder NPh , verwirklicht. Die Dimere bilden gelbe Kristalle, die bei 278–280 bzw. 178 °C unter Zersetzung schmelzen.

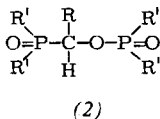
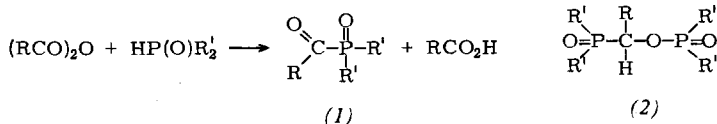


H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski

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

Dimere des Ketenylden- und *N*-Phenylketeniminylden-triphenylphosphorans

Acyldiarylphosphanoxide (1), $\text{R}=\text{CH}_3$ oder CF_3 , $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, konnten jetzt erstmals isoliert und charakterisiert werden. Die extrem wasserempfindlichen Verbindungen sind Zwischenstufen bei der Oxidation von $\text{RCO-PR}'_2$ mit Sauerstoff zu (2).



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

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

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

Neue Geräte und Chemikalien A-68

Rundschau 279

Bezugsquellen B-25

Neue Bücher 280

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