

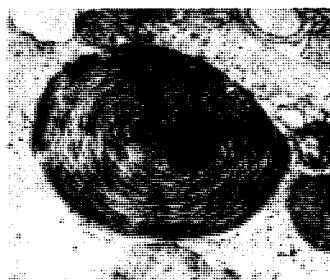
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/ 5
1977

Inhalt - Aufsätze

Sphingolipide sind Membranbausteine des tierischen Organismus. In gesunden Individuen werden sie durch Enzyme abgebaut. Ist eines dieser Enzyme defekt, so häufen sich seine Substrate an und verursachen schwere Schäden. Die Enzymdefekte werden rezessiv vererbt.

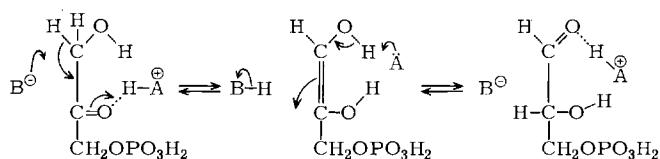


K. Sandhoff

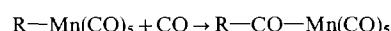
Angew. Chem. 89, 283 ... 295 (1977)

Biochemie der Sphingolipidspeicherkrankheiten

Triosephosphat-Isomerase ist ein nahezu perfekter Katalysator der unten skizzierten Reaktion, wie eine neue Wirksamkeitsfunktion zeigt. Mit dieser Funktion kann man die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren vergleichen und Einblick in die Änderungen von Enzymen bei der Evolution gewinnen.



Kohlenmonoxid kann sich in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen einschieben; dabei geht eine Alkyl- in eine Acylgruppe über. Reaktionen dieser Art sind bei den meisten 3d-, 4d- und 5d-Elementen bekannt.

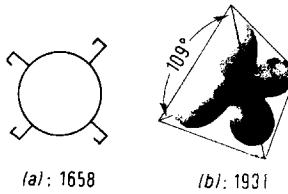


W. J. Albery und J. R. Knowles

Angew. Chem. 89, 295 ... 304 (1977)

Effizienz und Evolution der Enzymkatalyse

Ein Bild von Atomen mit „Haken und Ösen“ entwarf Gassendi 1658 in seinem *Syntagma Philosophicum*. Wie weit haben sich unsere Vorstellungen vom „Knüpfen und Lösen“ chemischer Bindungen seither – haben sie sich überhaupt trotz nunmehr 50 Jahren Quantenmechanik – davon entfernt?



F. Calderazzo

Angew. Chem. 89, 305 ... 317 (1977)

Synthetische und mechanistische Aspekte anorganischer Insertionsreaktionen. Insertion von Kohlenmonoxid

L. Jansen und R. Block

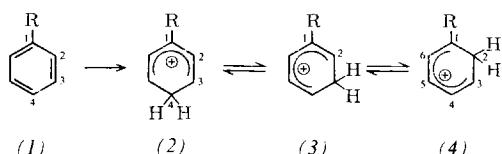
Angew. Chem. 89, 317 ... 323 (1977)

Das Pauli-Prinzip und seine Anwendung auf die chemische Bindung in Molekülen und Festkörpern

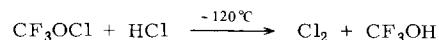
Karten für den Informationsabruft am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

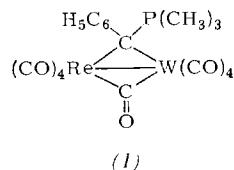
Der Nachweis von *ortho*-protonierten Monoalkylbenzolen ist jetzt erstmals gelungen. (4), R = CH₃ oder C₂H₅, wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch identifiziert. Das *para*-Isomer (2) überwiegt bei weitem.



Der einfachste Perfluoralkohol, CF₃OH, konnte jetzt bei -120°C in CF₃Cl gewonnen werden. CF₃OH schmilzt bei -82°C und zersetzt sich bei -20°C sehr langsam in F₂CO und HF.

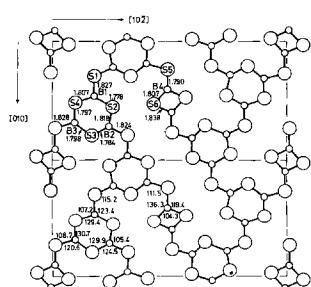


Der Wolfram-Rhenium-Komplex (1) enthält eine Metall-Metall-Bindung und einen neuartigen Brückenliganden. Die aus den Spektren abgeleitete Struktur wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt.

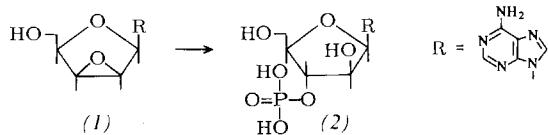


Die ersten Einkristalle von As₂O₅ wurden jetzt durch Tempern von amorphem As₂O₅ unter Sauerstoffüberdruck und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten. Mit ihnen gelang die Röntgen-Strukturanalyse.

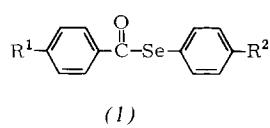
Die Röntgen-Strukturanalyse von B₂S₃ scheiterte bisher an der schlechten Qualität des Kristallmaterials. Jetzt konnten Einkristalle erhalten werden, an denen sich die Struktur aufklären ließ.



Arabinoadenosin-3'-phosphat (2) ist aus (1) durch Ringöffnung mit Phosphorsäure in HMPT zu erhalten. (2) könnte als „Arabino“-Baustein für Oligonucleotid-Synthesen dienen; das phosphatfreie Nucleosid hemmt einige Enzyme, Viren und Tumoren.



Flüssige Kristalle mit günstigen Umwandlungs-temperaturen sind die Selenolester vom Typ (1). Durch Variation von R¹ und R² sollten noch Verbesserungen möglich sein.



D. Fărcașiu, M. T. Melchior und L. Craine

Angew. Chem. 89, 323 ... 324 (1977)

ortho-*para*-Protonierung von Toluol und Ethylbenzol in Supersäuren

K. Seppelt

Angew. Chem. 89, 325 (1977)

Trifluormethanol, CF₃OH

F. R. Kreißl, P. Friedrich, T. L. Lindner und G. Huttner

Angew. Chem. 89, 325 ... 326 (1977)

Phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl, ein neuartiger 3-Elektronen-Brückenligand

M. Jansen

Angew. Chem. 89, 326 ... 327 (1977)

Kristallstruktur von As₂O₅

H. Diercks und B. Krebs

Angew. Chem. 89, 327 ... 328 (1977)

Kristallstruktur von B₂S₃: B₂S₂-Vierringe neben B₃S₃-Sechsringen

R. Mengel und H. Wiedner

Angew. Chem. 89, 328 (1977)

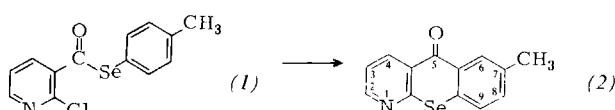
Einfache Synthese von Arabinoadenosin-3'-phosphat

G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon

Angew. Chem. 89, 328 ... 329 (1977)

Selenolester – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen

Ein neues heterocyclisches System wurde jetzt in Form des Derivats (2) synthetisiert. Es entsteht durch UV-Bestrahlung des Selenolesters (1).

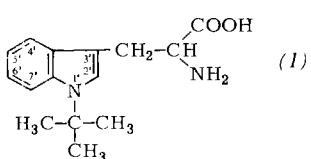


B. Pakzad, K. Praefcke und H. Simon

Angew. Chem. 89, 329 ...330 (1977)

5H-[1]Benzoselenino[2,3-b]pyridin – ein neues heterocyclisches Ringsystem

Die Aminosäure Tryptophan enthält eine reaktionsfähige Seitenkette, die z. B. bei der *tert*-Butylierung tryptophanhaltiger Peptide angegriffen werden kann. Durch Modellreaktionen wurde sichergestellt, daß dabei hauptsächlich (1) entsteht.

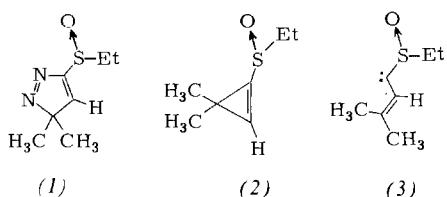


E. Wünsch, E. Jaeger, L. Kisfaludy und M. Löw

Angew. Chem. 89, 330 ...331 (1977)

Nebenreaktionen in der Peptidsynthese: *tert*-Butylierung des Tryptophans

Die Beziehungen zwischen Cyclopropenen und Vinylcarbenen wurden an (1) und dem entsprechenden Sulfon untersucht. Aus (1) bei -25°C erzeugtes Cyclopropen (2) läßt sich abfangen, ehe es zu (3) isomerisiert. Bei RT erhält man aus (1) und nucleophilen Olefinen Addukte des Carbens (3).

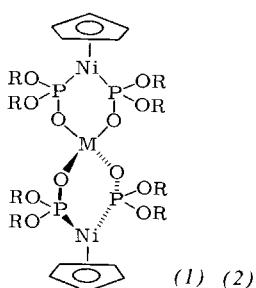


M. Franck-Neumann und J.-J. Lohmann

Angew. Chem. 89, 331 ...332 (1977)

Cyclopropene als Vinylcarbenoide: intermolekulare Carben-Additionsreaktionen von Sulfinyl- und Sulfonylcyclopropen bei Raumtemperatur

Ein neuer Typ von „Supersandwich“-Komplexen zeichnet sich dadurch aus, daß das mittlere Metallatom als Spirozentrum fungiert. (1), $\text{M}=\text{Co}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, und (2), $\text{M}=\text{Zn}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, sind stabile Verbindungen; das Ni-Analogon ist nur im Massenspektrum als Molekül-Ion zu beobachten.

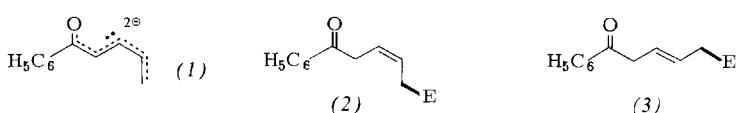


H. Werner und Tri Ngo Khac

Angew. Chem. 89, 332 ...333 (1977)

Dreikernkomplexe vom „Supersandwich“-Typ mit einem Spirozentrum

Das erste ungesättigte Carbonylderivat, das an C-5 mit Elektrophilen reagiert, ist das Dianion (1). Es bildet Addukte (2) oder (3), die zu Tetrahydrofuranen oder -pyranen cyclisiert werden können, wenn sie OH-Gruppen enthalten.

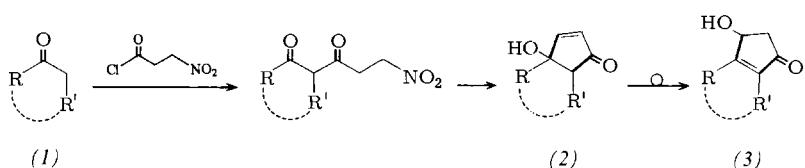


M. Pohmakotr und D. Seebach

Angew. Chem. 89, 333 ...334 (1977)

Doppelt deprotoniertes Allylacetophenon. Erstes Beispiel für einen „direkten“ E^5 -Synthesebaustein

Eine neue Cyclopentenonsynthese geht von Ketonen (1) und 3-Nitropropionylchlorid aus. Keine der vielen bekannten Methoden zum Aufbau von Fünfringen nach dem Schema $\text{C}_3 + \text{C}_2$ liefert Derivate mit dem gleichen Funktionalitätsmuster wie (2) und (3).

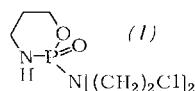


D. Seebach, M. S. Hoekstra und G. Protorschuk

Angew. Chem. 89, 334 ...335 (1977)

4-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one aus Ketonen und 3-Nitropropionylchlorid. Eine einfache Methode zum Aufbau von Fünfringen

(+)- und (-)-Cyclophosphamid (1) unterscheiden sich in ihrer cancerostatischen Wirksamkeit. Wie eine Röntgen-Strukturanalyse ergab, hat das (-)-Enantiomer mit dem höheren therapeutischen Index die S-Konfiguration.

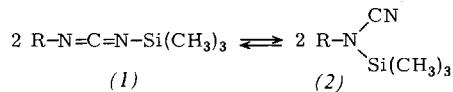


D. A. Adamiak, R. Kinas, W. Saenger und W. J. Stec

Angew. Chem. 89, 336 (1977)

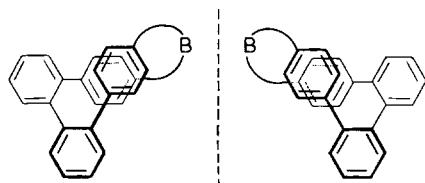
Absolute Konfiguration des Cancerostaticums S(-)-Cyclophosphamid

Ein Gleichgewicht zwischen Carbodiimiden (1) und Cyanamiden (2) stellt sich beim Aufbewahren von (1a)–(1c) ein. (1), R=tert-Butyl oder Phenyl, lagert sich dagegen nicht um.

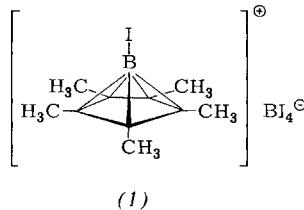


R = CH₃ (a), C₂H₅ (b), (CH₃)₂CH (c)

Neuartige Schraubenmoleküle, in denen die Helixform des o-Quaterphenylgerüsts durch eine Brücke (B) fixiert ist, wurden jetzt synthetisiert. Derivate mit Brücken wie —CH₂—S—CH₂—[5-(HO₂C)—1,3-C₆H₃]—CH₂—S—CH₂— sollten sich in die Enantiomere zerlegen lassen.



Das neuartige Carbaboran-Ion C₅BH₆⁺ ist jetzt erstmals in Form seines Derivats (1) dargestellt worden. (1) ist wenig luftempfindlich und in polaren organischen Solventien gut löslich.

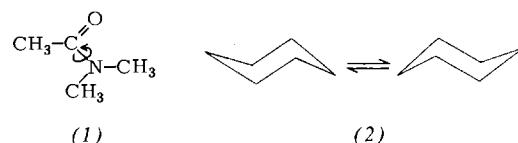


F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze

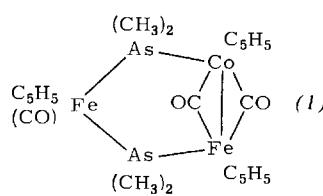
Angew. Chem. 89, 338 (1977)

Ein neuer Typ helikaler Kohlenwasserstoffe — eine neuartige C—C-Knüpfung durch Sulfonpyrolyse

Der Einfluß des Drucks auf molekulare Umlagerungen läßt sich NMR-spektroskopisch untersuchen. Das Aktivierungsvolumen ΔV^* für die Rotation in (1) beträgt $10.3 \pm 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, für die Ringinversion in (2) $-1.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.



Aus zwei Arsen- und zwei Eisenatomen sowie einem Cobaltatom besteht der Fünfring in Verbindung (1). Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt.



H.-D. Lüdemann, R. Rauchschwalbe und E. Lang

Angew. Chem. 89, 340 (1977)

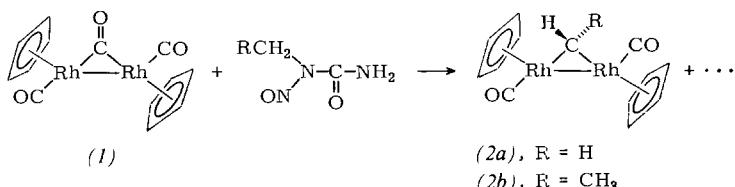
Bestimmung des Aktivierungsvolumens ΔV^* einfacher molekularer Umlagerungen mit hochauflösender ¹H-NMR-Spektroskopie bei hohen Drücken

E. Röttinger, R. Müller und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 89, 341 (1977)

Ein Organometall-Fünfring mit Heterometall-Metall-Bindung

N-Alkyl-N-nitrosoharnstoff eignet sich als Methylenüberträger, wie die Synthese von (2a) und (2b) beweist. Mit diesem Reagens läßt sich also die Verwendung von Diazoalkanen umgehen.

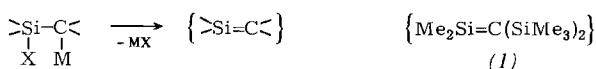


W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal

Angew. Chem. 89, 342 ...343 (1977)

Neuartige Synthese von μ -Methylen-Komplexen

Verbindungen mit Si=C-Doppelbindungen vom Typ (1) sind jetzt durch Eliminierungsreaktionen in organischen Lösungsmitteln unter sehr milden Bedingungen zugänglich geworden. Bisher standen nur Pyrolyse- und photochemische Verfahren zur Verfügung.

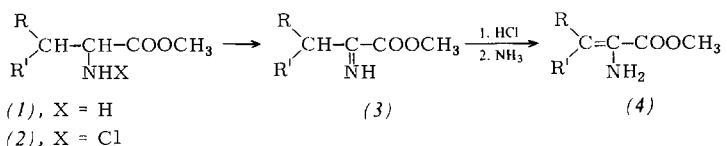


N. Wiberg und G. Preiner

Angew. Chem. 89, 343 ...344 (1977)

Darstellung und einige Reaktionen von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen

Dehydroaminoäureester (4) sind nach der Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) → (4) gut zugänglich. Der Schlüsselschritt (3) → (4) muß bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.

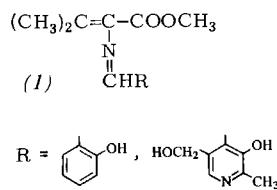


U. Schmidt und E. Öhler

Angew. Chem. 89, 344 ...345 (1977)

Einfache Synthese von α,β -Dehydroaminoäureestern

Schiff-Basen vom Typ (1) sind Modelle für pyridoxalhaltige Enzyme. Die überragende Reaktionsfähigkeit der Verbindungen (1) konnte mit Phenylmethanthon demonstriert werden.

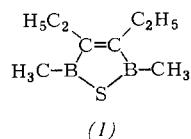


U. Schmidt und E. Prantz

Angew. Chem. 89, 345 ...346 (1977)

Doppelbindungsaktivierung in Dehydroaminoäuren: Ein Modell pyridoxalhaltiger Enzyme in Eliminierungs-Additions-Reaktionen

Aus zwei Cobaltatomen und drei Thiadiborolenringen (1) besteht ein „homogener“ Tripeldecker-Sandwichkomplex, der jetzt synthetisiert wurde. Die 30 Valenzelektronen entstammen formal zwei Co-d⁶-Kationen und drei Thiadiborolen-Dianionen.



W. Siebert und W. Rothermel

Angew. Chem. 89, 346 (1977)

μ -Thiadiborolen-bis(η -thiadiborolencobalt) – ein „homogener“ Tripeldecker-Sandwichkomplex mit drei heterocyclischen Liganden