

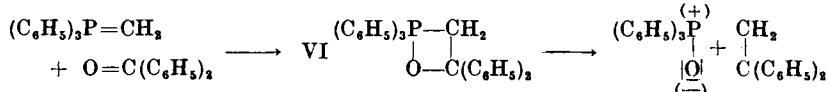
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

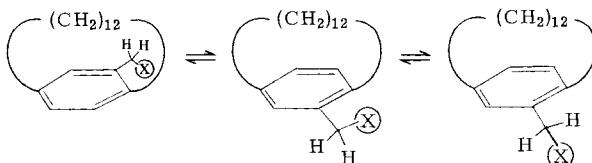
89/ 7
1977

Inhalt - Aufsätze

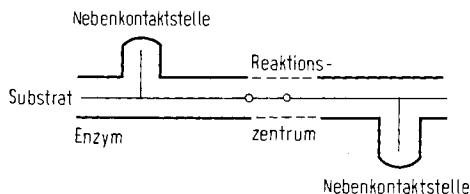
Für die Synthese von Wirkstoffen und Feinchemikalien in der industriellen Forschung hat die Wittig-Reaktion große Bedeutung. Beispiele sind Vitamin A, β -Carotin, Juvenilhormon sowie Riech- und Aromastoffe. Die untenstehende Reaktionsgleichung ist ein Faksimile aus der Wittigschen Erstveröffentlichung.



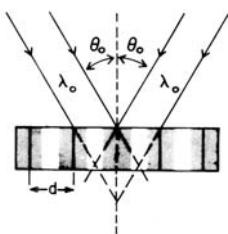
Wie „groß“ sind Substituenten, und wie kann man die relative Größe einer Serie von Substituenten feststellen? Aufschluß verspricht die Analyse konformativer Prozesse, besonders in Biphenyl-, Triptycen- und Phansystemen.



Geschwindigkeit und Spezifität enzymkatalysierter Reaktionen geben immer noch viele Rätsel auf. Das Studium von Entropie und Bindungsenergien kann zu ihrer Lösung beitragen.



Zur Aufzeichnung von Hologrammen können photographische Platten oder spezielle Polymere dienen; die holographische Information wird im ersten Fall durch das ausgeschiedene Silber, im zweiten durch örtliche Änderungen des Brechungsindex gespeichert.



H. Pommer

Angew. Chem. 89, 437 ... 443 (1977)

Die Wittig-Reaktion in der industriellen Praxis

H. Förster und F. Vögtle

Angew. Chem. 89, 443 ... 455 (1977)

Sterische Wechselwirkungen in der organischen Chemie: Der Raumbedarf von Substituenten

M. I. Page

Angew. Chem. 89, 456 ... 467 (1977)

Entropie, Bindungsenergie und enzymatische Katalyse

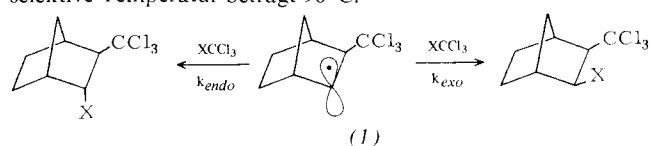
S. Reich

Angew. Chem. 89, 467 ... 474 (1977)

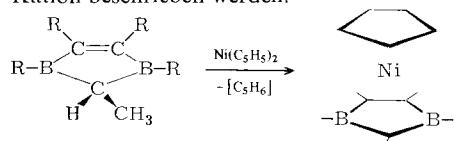
Photodielektrische Polymere für die Holographie

Karten für den Informationsabruft am Schluß des Heftes

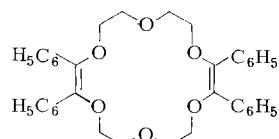
Perhalogenmethane wie BrCCl_3 und CCl_4 sind beliebte Halogenierungsreagentien. Jetzt wurde die Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität für die Halogenübertragung von XCCl_3 auf das Norbornyl-Radikal (1) gemessen. Die isoselektive Temperatur beträgt 90°C .



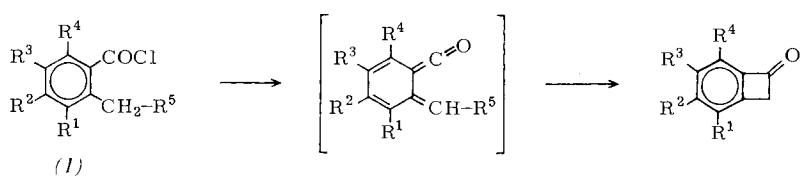
Der erste Komplex eines deprotonierten Diborolens ist jetzt in Form orangefarbener Plättchen synthetisiert worden. Die Elektronenbilanz im Sandwichkomplex kann durch den Aufbau aus zwei aromatischen Ringen (C_5^- , $\text{C}_3\text{B}_2^{3-}$) und dem Ni-d⁶-Kation beschrieben werden.



Der erste makrocyclische Kronenether mit Doppelbindungen im Ring, die nicht in Benzolringe integriert sind, ist jetzt auf einfache Weise zugänglich geworden. Die Doppelbindungen sollten leicht die Abwandlung des Moleküls erlauben.



Die Gewinnung von Benzocyclobutenonen im präparativen Maßstab gelingt durch Gasphasenpyrolyse von Toluylsäurechloriden (1), $\text{R}^5 = \text{H}$. Mit $\text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$ entstehen nur C_3H_5 -substituierte Benzaldehyde.



Stabile gelbe Corrinoide können bei Reaktionen von Vitamin B₁₂, bei denen sich die Oxidationszahl des Cobalts ändert, als Nebenprodukte entstehen. Die Struktur des Farbstoffs aus einem Vitamin-B₁₂-Analogon und Ascorbinsäure (Vitamin C) wurde jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt.

B. Giese und K. Jay

Angew. Chem. 89, 482 ... 483 (1977)

Temperaturabhängigkeit der Selektivität von Halogenüberträgern XCCl_3

W. Siebert und M. Bochmann

Angew. Chem. 89, 483 ... 484 (1977)

η -Cyclopentadienyl(η -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon

A. Merz

Angew. Chem. 89, 484 ... 485 (1977)

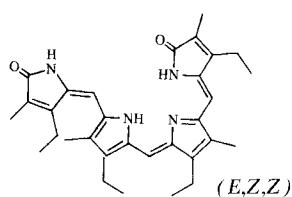
2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,11-cyclooctadecadien. Ein neuer Kronenether aus Benzoin

P. Schiess und M. Heitzmann

Angew. Chem. 89, 485 (1977)

Bildung von Benzocyclobutenon durch Gasphasenpyrolyse

Die erste $Z \rightleftharpoons E$ -Isomerisierung eines Gallenfarbstoffs gelang am Beispiel von (Z,Z,Z)-Ätiobiliverdin-IV- γ . Das (E,Z,Z)-Isomer konnte isoliert und charakterisiert werden.



A. Gossauer, B. Grüning, L. Ernst, W. Becker und W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 89, 486 ... 487 (1977)

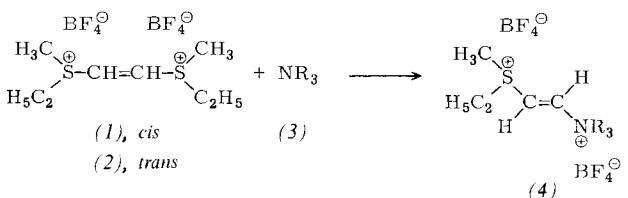
Reaktion von Dicyanocobyrinsäure-heptamethylester mit Ascorbinsäure

H. Falk und K. Grubmayr

Angew. Chem. 89, 487 ... 488 (1977)

Ein geometrisch isomeres Bilatrien-abc

Vinyllensulfonium-ammonium- und Vinyllensulfonium-pyridinium-Salze vom Typ (4) wurden als erste ihrer Art synthetisiert. Sie reagieren anders als die analogen Disulfoniumsalze. So substituieren tert. Amine keine der beiden Oniumgruppen in (4), $\text{R} = \text{Alkyl}$, sondern entmethylieren selektiv die Sulfoniumgruppe.



H. Braun, A. Amann und M. Richter

Angew. Chem. 89, 488 ... 489 (1977)

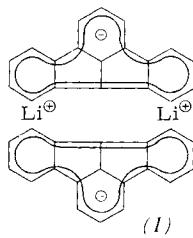
Vinyllendioniumsalze mit unterschiedlichen Oniumgruppen

H. Braun und A. Amann

Angew. Chem. 89, 489 ... 490 (1977)

Reaktionsverhalten von (2-Dialkylsulfoniovinyl)trialkylammonium-Salzen

Die Organolithiumverbindung (1) weist eine Fülle von Besonderheiten auf. So ist (1) das erste Li-Salz eines Kohlenwasserstoffs mit extremer Ladungsdelokalisierung im Carbanion, das ohne Heteroatom-Basen kristallisiert. In (1) liegt Li erstmals in linearer Koordination mit zwei *hexahapto*-gebundenen Sechsring-Liganden vor. Außerdem sind in (1) die Li-Atome nicht bevorzugt auf die C-Zentren mit höchster Ladungsdichte hin orientiert.

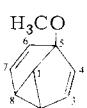


D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht und D. Rewicki

Angew. Chem. 89, 490 ... 491 (1977)

Lithium-7b*H*-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenid, eine Organolithiumverbindung mit „Sandwich“-Struktur

Das erste Semibullvalen mit einem Elektronendonator-Substituenten ist jetzt synthetisiert worden. Wie erwartet bevorzugt der Substituent die 5-Stellung. Bei den schon länger bekannten Semibullvalanderivaten dominiert das 1-Isomer.

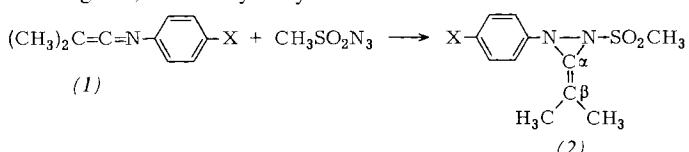


R. W. Hoffmann, N. Hauel und F. Frickel

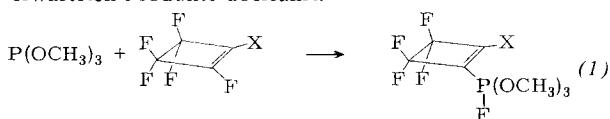
Angew. Chem. 89, 491 ... 492 (1977)

5-Methoxy-semibullvalen

Die ersten Alkyldien-diaziridine (2) sind jetzt auf dem unten skizzierten Weg synthetisiert worden. Beim Erwärmen lagern sie sich unter Öffnung der N—N-Bindung um; mit Phenylisocyanat entstehen Oxazolidinimine.



Phosphorane vom Typ (1) (X = Cl, Br, I) können als Zwischenstufen der Michaelis-Arbusov-Reaktion auftreten, wie sich nun erstmals nachweisen ließ. Die Verbindungen (1) wurden in praktisch quantitativer Ausbeute dargestellt und in die erwarteten Produkte überführt.

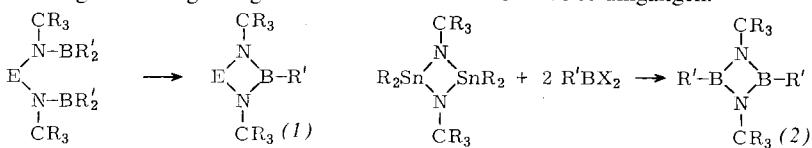


G. L'abbé, Chih-Chou Yu und S. Toppet

Angew. Chem. 89, 492 ... 493 (1977)

Synthese und chemisches Verhalten von Alkyldien-diaziridinen

Vieringsysteme, die Bor und Stickstoff enthalten, sind durch zwei neue Synthesen gut zugänglich geworden. (1), E = Me₂Si, MeP, Me(O)P oder Me(S)P, R = Me, entsteht durch intramolekularen Ringschluß, (2), R' = Me oder Cl, R = Me, kann durch Sn/B-Austausch gewonnen werden. Die thermodynamisch bevorzugte Bildung der sechsgliedrigen Borazine wird auf diese Weise umgangen.

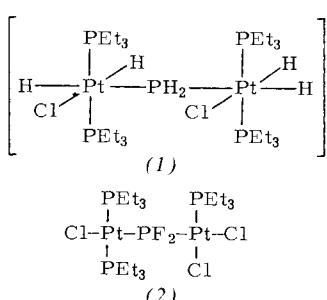


W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth und G. Winter

Angew. Chem. 89, 494 ... 495 (1977)

Neue Wege zu viergliedrigen Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Platinkomplexe mit dem Strukturelement Pt—EX_n—Pt waren bisher von Pt^{II} kaum, von Pt^{IV} gar nicht bekannt. Jetzt gelang die Synthese mehrerer Vertreter mit E = P, S oder Se, X = H oder F und n = 1 oder 2. Beispiele sind das Kation (1) und die neutrale Verbindung (2).

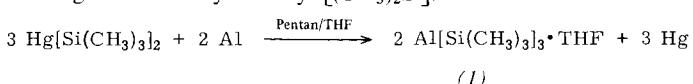


E. A. V. Ebsworth, H. M. Ferrier, B. J. L. Henner, D. W. H. Rankin, F. J. S. Reed, H. E. Robertson und J. D. Whitelock

Angew. Chem. 89, 495 ... 496 (1977)

Neue einfach verbrückte, zweikernige Platin-Komplexe

Die AlSi-Verbindung (1) wurde jetzt erstmals in ungefähr 90 % Ausbeute dargestellt. Die Produkte des thermischen Zerfalls von (1) deuten auf die intermediäre Bildung von Dimethylsilandiyl [(CH₃)₂Si][•].



L. Rösch

Angew. Chem. 89, 497 (1977)

Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylsilyl)aluminium

