

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/ 9
1977

Inhalt - Aufsätze

Der Heinrich-Wieland-Gedenkvortrag, der diesem Aufsatz zugrundeliegt, wird am 13. September 1977 anlässlich der Festsitzung der GDCh in München gehalten werden.

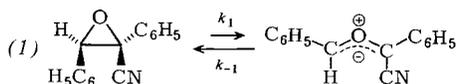


B. Witkop

Angew. Chem. 89, **575** ...589 (1977)

Heinrich Wieland hundert Jahre: Sein Werk und Vermächtnis heute

Die CC-Bindung von Ethylenoxiden (Oxiranen) kann durch Erwärmung oder Bestrahlung geöffnet werden; die resultierenden Carbonyl-ylide lassen sich durch 1,3-Dipolare Cycloaddition abfangen. Geeignete Modelle für das Studium der Ringöffnungsreaktion sind vor allem (1) und sein *cis*-Isomer.

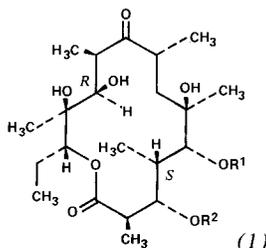


R. Huisgen

Angew. Chem. 89, **589** ...602 (1977)

Elektrocyclische Ringöffnungen von Ethylenoxiden

Makrolide – mittelgroße Lactone mit antibiotischer Wirkung – stellen den synthetisch arbeitenden Chemiker vor schwierige Aufgaben. Besonders problematisch sind der Aufbau des Makrocyclus und die Kontrolle der Stereochemie. Erythromycin A (1) ist ein typisches Makrolid, in dem der Ring mit zwei seltenen Zuckern verbunden ist ($R^1 = \text{Desosaminyl}$, $R^2 = \text{Cladinosyl}$).



S. Masamune, G. S. Bates und J. W. Corcoran

Angew. Chem. 89, **602** ...624 (1977)

Makrolide. Neuere Fortschritte ihrer Chemie und Biochemie

Durch Umgekehrte Osmose mit Hilfe semipermeabler Membranen lassen sich Salzlösungen entwässern, d.h. in Wasser und in konzentriertere Salzlösungen überführen. Der Prozeß läuft darauf hinaus, daß Wasser diffusiv von Wasser getrennt wird.

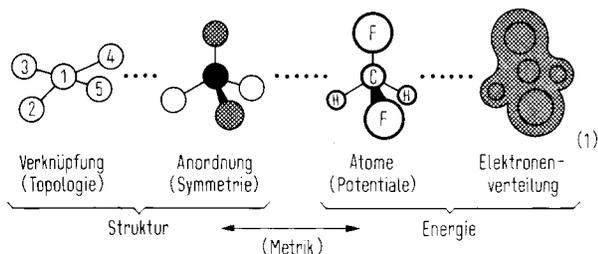
K. W. Böddeker

Angew. Chem. 89, **624** ...630 (1977)

Grundlagen der osmotischen Wasserrentsalzung

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Moleküle ändern ihre Eigenschaften bei Aufnahme oder Abgabe von Energie. Nur einem definierten Energiezustand entspricht eine bestimmte Struktur und charakteristische Reaktivität. Das bisher beste Modell zur Beschreibung von Molekülzuständen sind Molekülorbitale. Sie ermöglichen durch Vergleich einen stimulierenden Überblick über weite Bereiche der Chemie.



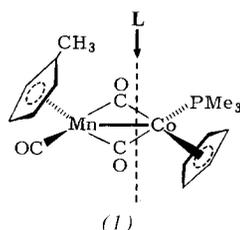
H. Bock

Angew. Chem. 89, **631** ...655 (1977)

Molekülzustände und Molekülorbitale

Inhalt - Zuschriften

Die selektive Spaltung des Mn(μ -CO)₂Co-Brückenfragments im Komplex (1) ist die erste ihrer Art. So erhält man mit L=PMe₃ oder C₂Ph₂ in beiden Fällen die Mn-Verbindung MeC₅H₄Mn(CO)₃ und die Co-Verbindung C₅H₅Co(PMe₃)₂ bzw. C₅H₅Co(PMe₃)(C₂Ph₂).

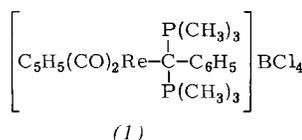


K. Leonhard und H. Werner

Angew. Chem. 89, **656** ...657 (1977)

Synthese und Reaktivität von Hetero-Zweikernkomplexen mit Mn—Co-Bindung

Der neuartige Rhenium-Komplex (1) wurde jetzt als erster Übergangsmetallkomplex mit einem „halbylidischen“ Liganden isoliert und charakterisiert. Die PCH₃-Gruppen sind gleichwertig (³P-H-Kopplung).

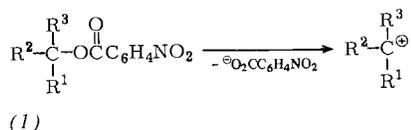


F. R. Kreißl, K. Eberl und P. Stückler

Angew. Chem. 89, **657** ...658 (1977)

Bis[trimethylphosphorio(-onio)]methanid, ein „halbylidischer“ Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Die Bildungsgeschwindigkeit von Carbenium-Ionen hängt stark von den Substituenten ab. An der röntgenographisch bestimmten Struktur von (1), R¹ bis R³=C(CH₃)₃, läßt sich jetzt erstmals die Wirksamkeit des „Back-Strain“- und des „Front-Strain“-Effektes nachweisen.

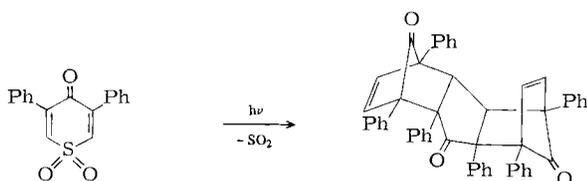


P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, C. Thankachan und T. T. Tidwell

Angew. Chem. 89, **658** ...659 (1977)

Sterische Verstärkung der chemischen Reaktivität – Molekülstruktur von Tris-(*tert*-butyl)methyl-*p*-nitrobenzoat

Die Trimerisierung eines Cyclopentadienonderivats, das monomer nicht beständig ist, wurde jetzt erstmals beobachtet.

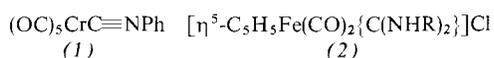


W. Ried und H. Bopp

Angew. Chem. 89, **659** ...660 (1977)

Ein trimeres Cyclopentadienonderivat durch Photolyse von 3,5-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-on-1,1-dioxid mit Tageslicht

Durch Koordination eines Heterocumulens an ein basisches Metallzentrum ändern sich dessen elektronische Eigenschaften. So ergeben Carbodiimide mit Metallcarboxylat anionen bei -78°C (nach Reaktion mit Phosgen) Isocyanidkomplexe wie (1) und (nach Protonierung) Diaminocarbenkomplexe wie (2).

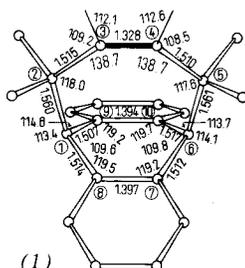


W. P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter

Angew. Chem. 89, **660** ... 665 (1977)

Carbodiimide als Quelle für Isocyanid- und Carben-Liganden

Der Geltungsbereich der Potentialfunktionen von Kraftfeldrechnungen kann an stark gespannten Molekülen experimentell geprüft werden. Ein Beispiel ist (1). Die $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Winkel betragen 138.7° .

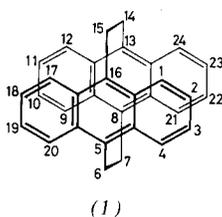


O. Ermer

Angew. Chem. 89, **665** ... 666 (1977)

Ein Olefin mit ungewöhnlich großen $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Winkeln

Bei der Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe können dimere Radikal-Kationen entstehen. Das jetzt erstmals nachgewiesene Radikal-Kation des Anthracenophans (1) gibt einen Hinweis auf die Struktur solcher paramagnetischer Spezies.

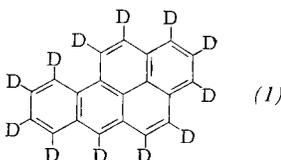


F. Gerson, G. Kaupp und H. Ohya-Nishiguchi

Angew. Chem. 89, **666** ... 667 (1977)

Radikal-Kation des [2.2](9,10)Anthracenophans als Modell für die dimeren Radikal-Kationen von Anthracenen

Perdeuterierte polycyclische Arene wie (1) sind jetzt nach einem einfachen neuen Verfahren gut zugänglich geworden. Mit diesen Verbindungen können Hypothesen der chemischen Carcinogenese überprüft werden.

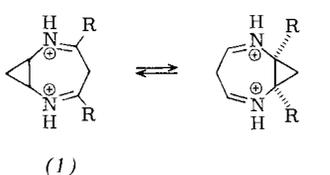


J. C. Seibles, D. M. Bollinger und M. Orchin

Angew. Chem. 89, **667** ... 668 (1977)

Synthese von Perdeuteriobenzo[*a*]pyren

Ein realistisches Modell für 3,7-Diazasemibullvalen, das wegen seines vorausgesagten bishomooaromatischen Grundzustands interessiert, ist das Dikation (1), $\text{R}=\text{H}$, das einer entarteten Cope-Umlagerung unterliegt.

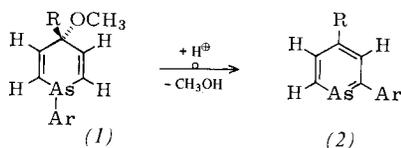


H. Quast und J. Stawitz

Angew. Chem. 89, **668** ... 670 (1977)

Entartete Cope-Umlagerung des 2,6-Bisazonia-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-Dikations

Arsabenzole (2) mit bisher nicht zugänglichem Substitutionsmuster können aus Arsacyclohexadienen (1) durch eine neuartige ionische Umlagerung erhalten werden. Die Ausbeuten sind gut.

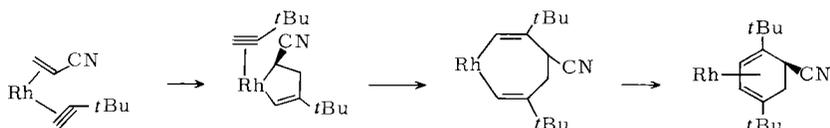


G. Märkl und R. Liebl

Angew. Chem. 89, **670** ... 671 (1977)

1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadien \rightarrow 2-Aryl-arsabenzol-Umlagerung – Ein elementorganisches Analogon zur Cyclohexadienol \rightarrow Benzol-Umlagerung

Indenyl- und Cyclopentadienylrhodium(I)-Komplexe haben etwas unterschiedliche Eigenschaften. Mit Indenylkomplexen (Liganden nicht gezeichnet) ließ sich folgender Ablauf der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen wahrscheinlich machen:

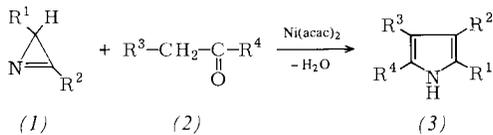


P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward

Angew. Chem. 89, **671** ... 672 (1977)

Reaktivität von η^5 -Indenylrhodium(I)-Komplexen; Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen

Eine neue Pyrrolsynthese, die ohne Nebenreaktionen abläuft, geht von Azirinen (1) und Ketonen (2) aus. Bei genügender Aktivierung von (2) führt sie bereits bei Raumtemperatur in sehr hohen Ausbeuten zu den Pyrrolen (3).

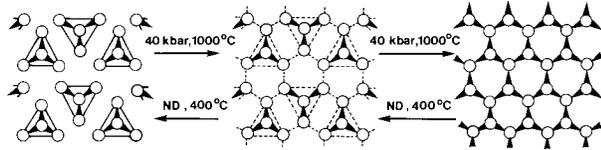


P. Faria dos Santos Filho und U. Schuchardt

Angew. Chem. 89, **672** ... 673 (1977)

Nickel(II)-katalysierte Pyrrolsynthese aus 2H-Azirinen und aktivierten Ketonen

Die Umwandlung von isolierten Si₄-Tetraedern in gewellte Si-Schichten gelang jetzt durch Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung von BaSi₂. Die Hochdruckform ist als metastabile Phase bei Normaldruck beständig.

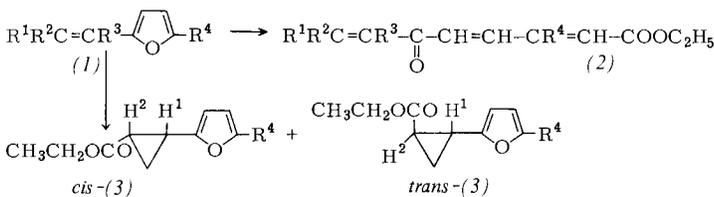


J. Evers, G. Oehlinger und Armin Weiss

Angew. Chem. 89, **673** ... 674 (1977)

Kristallstruktur von Bariumdisilicid bei hohen Drücken

Die Ester (3) und oft auch (2) entstehen bei der Reaktion der Furane (1) mit Ethyldiazoacetat. Der Reaktionsweg hängt nur von den Substituenten ab, nicht dagegen von der Art der Zersetzung (Katalyse/Thermolyse/Photolyse) des Diazoacetats.

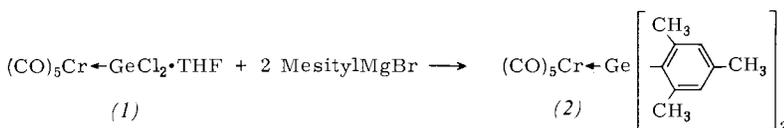


O. M. Nefedov, V. M. Schostakovsky und A. E. Vasilvizky

Angew. Chem. 89, **674** ... 675 (1977)

Reaktionen von Alkenylfuranen mit Ethyldiazoacetat

Der carbenaloge Diarylgermylen-Komplex (2) mit Ge—C-σ-Bindung ist in 50% Ausbeute aus dem Komplex (1) erhalten worden. (2) ist der erste Komplex dieser Art.

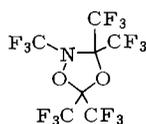


P. Jutzi und W. Steiner

Angew. Chem. 89, **675** (1977)

Pentacarbonyl(dimesitylgermandiyl)-chrom(0)

Pentakis(trifluormethyl)-1,3,4-dioxazolidin ist das erste stabile Derivat, das den 1,3,4-Dioxazolidinring enthält. Die Verbindung wurde jetzt auf zwei Wegen erhalten. Bemerkenswert sind ihre thermische und chemische Beständigkeit.

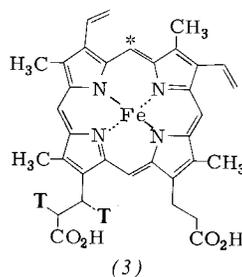


J. Varwig und R. Mews

Angew. Chem. 89, **675** ... 676 (1977)

Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins

Für das Studium der Häm-Biosynthese wurden jetzt die biogenetisch sinnvollen Tripyrrole (1) und (2) mit ¹⁴C- bzw. ³H-Markierung in 20 Schritten synthetisiert (R=H). Die gemeinsame Inkubation von (1) und (2) mit hämolysiertem Entenblut ergab, daß beide Tripyrrole für die Biosynthese des Häms (3) verwendet werden können, wenn auch nicht gleich gut.



B. Franck, G. Fels, G. Ufer und A. Rowold

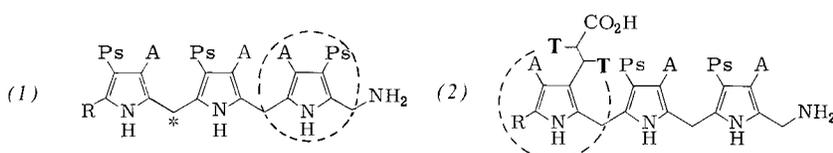
Angew. Chem. 89, **676** ... 677 (1977)

Totalsynthese [¹⁴C]- und [³H]-markierter Tripyrrol-Vorstufen der Häm-Biosynthese

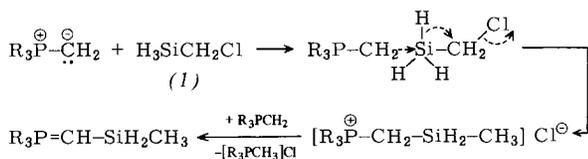
B. Franck, G. Fels und G. Ufer

Angew. Chem. 89, **677** ... 678 (1977)

Häm-Biosynthese aus [¹⁴C]- und [³H]-markierten Tripyrrolen



H₃SiCH₂Cl (1) und sein Analogon H₃CCH₂Cl unterscheiden sich in der Polarität der C—Cl-Bindung. Jetzt wurden die ersten Reaktionen von (1) gefunden, die anders als bei der „echten“ Alkylverbindung verlaufen. (R = CH₃ oder C₂H₅; durch nochmalige Silylierung entsteht schließlich R₃P=C(SiH₂CH₃)₂.)

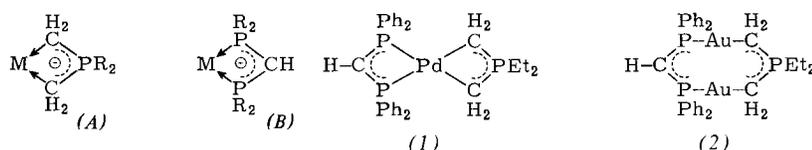


H. Schmidbaur und B. Zimmer-Gasser

Angew. Chem. 89, **678** ... 679 (1977)

Anomale nucleophile Substitution am (Chlormethyl)silan: 1,2-Hydridverschiebung

Neuartige Übergangsmetallkomplexe wie (1) und (2) enthalten die Ligandsysteme (A) und (B) in Kombination. Bemerkenswert sind die hohe Bildungstendenz und die thermische Stabilität der neuen Koordinationsverbindungen.

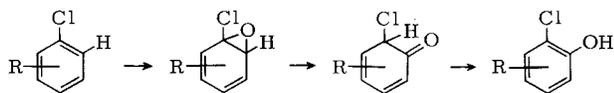


H. Schmidbaur und J. R. Mandl

Angew. Chem. 89, **679** ... 680 (1977)

Diphosphinomethanid/Phosphoniumbis-methylid: Eine neue Ligandenkombination für Übergangsmetalle

Für das Vorkommen von Chlorphenolen in der Umwelt kann neben der direkten Entlassung auch die mikrobielle Entstehung aus Chlorbenzolen verantwortlich sein.



K. Ballschmiter, Ch. Unglert und P. Heizmann

Angew. Chem. 89, **680** ... 681 (1977)

Bildung von Chlorphenolen durch mikrobielle Umwandlung von Chlorbenzolen

Ein neuer Reaktionszyklus zur Kettenverlängerung von Peptiden macht von löslichen Peptidträgern und festen Polymerreagentien Gebrauch. Beim eigentlichen Kupplungsschritt entstehen weder Nebenprodukte noch müssen überschüssige Reagentien entfernt werden.

G. Heusel, G. Bovermann, W. Göhring und G. Jung

Angew. Chem. 89, **681** ... 682 (1977)

Repetitive Peptidsynthese unter Verwendung unlöslicher, polymer gebundener Reagentien und solubilisierender, makromolekularer Peptidträger

Neue Geräte und Chemikalien A-174

Rundschau 682

Bezugsquellen B-65

Neue Bücher 683

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