

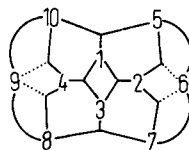
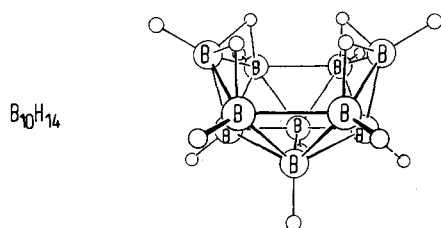
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/10
1977

Inhalt - Aufsätze

Die Chemie der Borane blieb lange Zeit rätselhaft, weil sich die Regeln der Kohlenstoffchemie nicht anwenden lassen. W. N. Lipscomb, der 1976 mit dem Nobel-Preis für Chemie ausgezeichnet wurde, entwickelte neue Konzepte und brachte dadurch Ordnung in die Fülle und Vielfalt der Strukturen.



W. N. Lipscomb

Angew. Chem. 89, **685** ... 696 (1977)

Die Borane und ihre Derivate (Nobel-Vortrag)

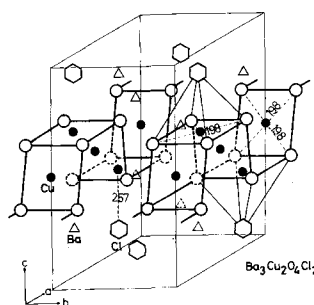
Die fünf absichtlich provokativ formulierten Thesen in diesem Aufsatz könnten die Forschung auf dem Antibiotica-Gebiet stimulieren. Erfolg versprechen u. a. „nichtklassische“ Screening-Methoden und die Suche nach sekundären Metaboliten mit ungewöhnlichen Eigenschaften.

H. Zähler

Angew. Chem. 89, **696** ... 703 (1977)

Einige Aspekte der Antibiotica-Forschung

Quadratisch-planare Baugruppen in Oxoverbindungen sind in der Feststoffchemie eine Rarität. Diese ebenen Koordinationspolyeder können ein-, zwei- oder dreidimensional verknüpft sein.

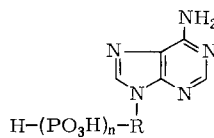


Hk. Müller-Buschbaum

Angew. Chem. 89, **704** ... 717 (1977)

Oxometallate mit ebener Koordination

Mit Analoga von ATP und ADP läßt sich prüfen, welche Struktureigenschaften eines Substrats für den Transport durch die innere Mitochondrienmembran erforderlich sind. In den Analoga werden die Base, der Phosphatrest oder der Zuckerteil variiert.



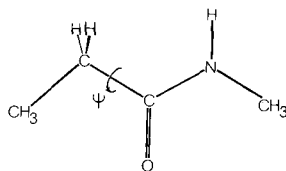
E. Schlimme, K. S. Boos, D. Bojanovski und J. Lüstorf

Angew. Chem. 89, **717** ... 725 (1977)

Untersuchungen der mitochondrialen Adennucleotid-Translokation mit Nucleotidanaloga

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Aussagen über die Geometrie und die Umgebung von Molekülen lassen sich aus der Doppelbrechung ableiten, die ein elektrisches Feld in einer Substanz hervorruft.



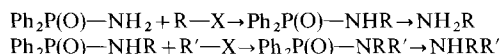
M. J. Aroney

Angew. Chem. 89, **725** ... 736 (1977)

Der elektrooptische Kerr-Effekt in der Konformationsanalyse [Neue analytische Methoden (10)]

Inhalt - Zuschriften

Eine allgemeine Methode zur Synthese primärer und sekundärer Amine ist die Alkylierung von Diphenylphosphinamid bzw. *N*-Alkyl-diphenylphosphinamid unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse. Die Abspaltung der Schutzgruppe gelingt mit HCl-Gas in THF.

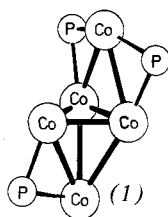


A. Zwierzak und I. Podstawczyńska

Angew. Chem. 89, **737** ... 738 (1977)

Phasentransfer-katalysierte Alkylierung von Diphenylphosphinamid – eine neue Synthese für primäre und sekundäre Amine

Als kantenverbrückte trigonale Pyramide liegen die Co-Atome im neuartigen Fünfkerncluster (1) vor (11 CO- und 6 Methylgruppen sind weggelassen worden). Die Valenzbindungs-schreibweise mit Resonanzformeln gibt ein einigermaßen akzeptables Bild der Bindungsverhältnisse.

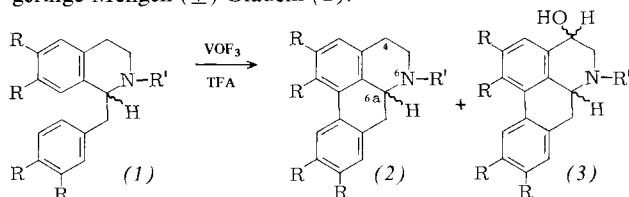


E. Keller und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 89, **738** ... 739 (1977)

$\text{Co}_5(\text{CO})_{11}(\text{PR}_2)_3$, ein neuer Typ von Fünfkerncluster

Einfachheit und Stereospezifität zeichnen eine einstufige Synthese von (\pm)-Catalin (3) aus (\pm)-Laudanosin (1) aus ($\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$). Daneben entstehen geringe Mengen (\pm)-Glaucin (2).

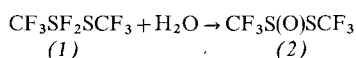


J. Hartenstein und G. Satzinger

Angew. Chem. 89, **739** ... 740 (1977)

Diastereoselektive Synthese des Aporphin-Alkaloids (+)-Catalin. Hydroxylierungen mit Vanadium(V)-trifluorid-oxid

Das erste bei Raumtemperatur stabile Disulfanoxid (2) ist jetzt durch Hydrolyse des Difluorids (1) bei -50°C erhalten worden. Viele Dialkyldisulfanoxide sind biologisch aktiv; alle bis auf (2) disproportionieren.

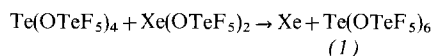


W. Gombler

Angew. Chem. 89, **740** (1977)

Bis(trifluormethyl)disulfanoxid, $\text{CF}_3\text{S(O)SCF}_3$

Die kovalente Chemie des Tellurs kann in großer Vielfalt entwickelt werden. In der neuen Te-O-F-Verbindung (1), $M_r=1559.2$ (!), bewirken die großen Liganden eine perfekte Umhüllung des Zentralatoms.

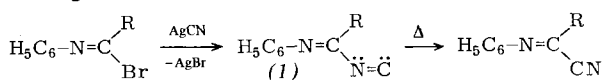


D. Lentz, H. Pritzkow und K. Seppelt

Angew. Chem. 89, **741** (1977)

Das System Te-O-F: $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$

Die Verbindungsklasse der *N*-Imidoylisocyanide war bisher bis auf einen Sonderfall unbekannt. Jetzt wurden (1), $\text{R}=\text{Ph}$, in kristalliner Form und (1), $\text{R}=\text{tBu}$, in Lösung erhalten.

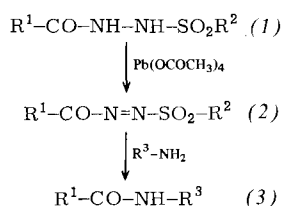


G. Höfle und B. Lange

Angew. Chem. 89, **742** (1977)

N-Imidoylisocyanide

Die Synthese von Amidinen unter oxidativen Bedingungen gelingt durch die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3). Die neuartigen *N*-Acyl-*N'*-arylsulfonyldiazene (2) wurden u.a. durch Abfangreaktionen nachgewiesen.

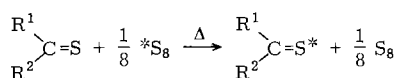


H. Götz, B. Glatz, G. Haas, G. Helmchen und H. Muxfeldt †

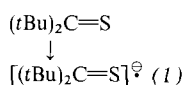
Angew. Chem. 89, **742** ... 743 (1977)

N-Acyl-*N'*-arylsulfonyldiazene; Nachweis und Verwendung zur Synthese von Amidinen

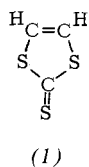
Der Schwefel-Schwefel-Austausch in Thiocarbonylverbindungen, der eine Isotopen-substitution erlaubt, gelingt durch Erhitzen von $R^1R^2C=S$ mit isotopenangereichertem Schwefel. Analog lässt sich auch Se durch *S austauschen.



HFS-Aufspaltungen durch ^{33}S -Kerne im ESR-Spektrum eines Thioketyls konnten jetzt erstmals gemessen werden. Das ^{33}S -angereicherte Radikalanion (1) zeigt die gesuchten Satellitenlinien. Nach der π -Spinpopulation zu urteilen liegt (1) eher als Alkyl- denn als Thiyl-Radikal vor.



In Radikalanionen aus Thiathionen wie (1) hält sich die zusätzliche Ladung vorwiegend an der Trithiocarbonat-Gruppierung auf. Die in der Überschrift gestellte Frage kann also bejaht werden.



Ein Cubangerüst aus alternierenden Hg- und Mo-Atomen ist im Komplex (1) enthalten, wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab. Bimetallcluster mit Cubanstruktur waren bisher nicht bekannt.



C.-P. Klages und J. Voß

Angew. Chem. 89, **743** ... 744 (1977)

Darstellung S-isotopensubstituierter Thiocarbonylverbindungen

C.-P. Klages und J. Voß

Angew. Chem. 89, **744** ... 745 (1977)

ESR-spektroskopische Untersuchung des Radikalanions von $[^{33}S]$ -2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion

H. Bock, G. Brähler, A. Tabatabai, A. Semkow und R. Gleiter

Angew. Chem. 89, **745** ... 746 (1977)

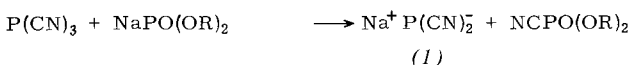
Thiathion-Radikalanionen: Sind $(-S)_2C=S$ -Gruppen Elektronenfallen?

J. Deutscher, S. Fadel und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 89, **746** ... 747 (1977)

$[\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$, ein Metallcluster mit Cubanstruktur

Pseudohalogenid-Eigenschaften sollte das Dicyanphosphid-Ion nach dem „Cyanverschiebungssatz“ haben. Es konnte jetzt erstmals in Form des Salzes (1) dargestellt und mit [18]Krone-6 stabilisiert werden.

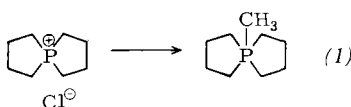


A. Schmidpeter und F. Zwaschka

Angew. Chem. 89, **747** (1977)

Dicyanphosphid

PH₅ und acyclische Pentaalkylphosphorane sind noch unbekannt. Unter speziellen Reaktionsbedingungen konnte jetzt die P-C-H-Verbindung (1) synthetisiert werden.

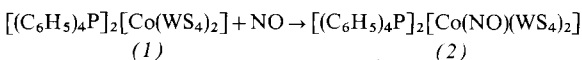


H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler

Angew. Chem. 89, **748** (1977)

5-Methyl-5 λ^5 -phosphaspiro[4.4]nonan, das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran

Die ersten Reaktionsprodukte von „Heteroanionen“ wie in (1) konnten jetzt isoliert werden. Ein Beispiel ist das braunrote Salz (2), das zu den wenigen fünffach koordinierten Co-Verbindungen gehört.

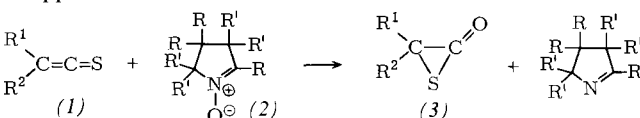


A. Müller und S. Sarkar

Angew. Chem. 89, **748** ... 750 (1977)

Thio-Heteroanionen – außergewöhnliche Metall-Liganden-Wechselwirkung und Reaktionen

Ein neuer Typ von Heterocyclopropanonen liegt in den α -Thiolactonen (3) vor, die jetzt erstmals synthetisiert wurden. R^1 und R^2 sind sterisch anspruchsvolle Gruppen.

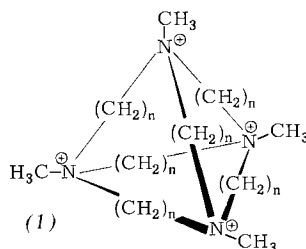


E. Schaumann und U. Behrens

Angew. Chem. 89, **750** ... 751 (1977)

α -Thiolactone aus Thioketenen

Käfig-Kationen vom Typ (1), $n=6$ oder 8 , bieten erstmalig die Möglichkeit, die Bildung von Anionen-Einschlußkomplexen unabhängig von Konfigurations- und Protonierungsgleichgewichten an den Stickstoffatomen zu untersuchen.

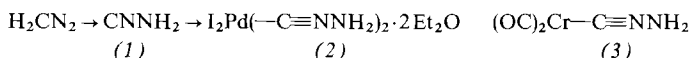


F. P. Schmidtchen

Angew. Chem. 89, **751** ... 752 (1977)

Einschluß von Anionen in makrotricyclische quartäre Ammoniumsalze

Der Einbau des in Substanz nicht faßbaren Isodiazomethans (1) in Komplexe ist jetzt erstmals gelungen. Der Komplex (2) wird zusätzlich durch Ethermoleküle stabilisiert, (3) ist überraschend beständig.



W. P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel

Angew. Chem. 89, **752** ... 753 (1977)

Isodiazomethan-Komplexe

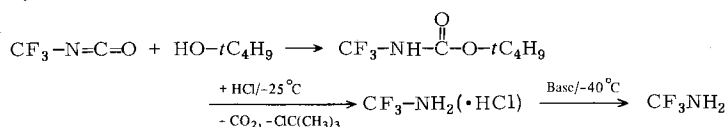
Die Inversion eines Isotopieeffekts konnte jetzt erstmals – nur durch Veränderung der Elektrolytkonzentration – in Systemen mit $^{48}\text{Ca}^{2+}$, $^{44}\text{Ca}^{2+}$ und $^{40}\text{Ca}^{2+}$ erreicht werden. Dieser Befund interessiert im Zusammenhang mit der chemischen Voranreicherung von Ca-Isotopen.

K. G. Heumann, F. Gindner und H. Klöppel

Angew. Chem. 89, **753** ... 754 (1977)

Abhängigkeit des Calcium-Isotopieeffekts von der Elektrolytkonzentration bei der Ionenaustausch-Chromatographie

Das einfachste primäre Perfluoralkylamin, CF_3NH_2 , konnte jetzt auf zwei Wegen synthetisiert werden. Es ist schwer flüchtig und schmilzt auffallend hoch.

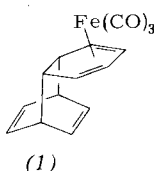


G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt und W. Sundermeyer

Angew. Chem. 89, **754** (1977)

Trifluormethylamin, CF_3NH_2

Das Diels-Alder-Dimer des Benzols konnte jetzt in Form des stabilen Tricarbonylisenkomplexes (1) synthetisiert werden. Das Dimer, durch oxidierende Spaltung freigesetzt, zerfällt sofort in Benzol.

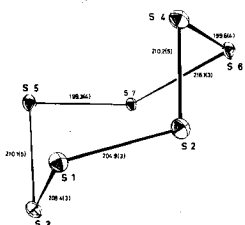


W. Grimme und E. Schneider

Angew. Chem. 89, **754** ... 756 (1977)

(3-6-η-Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen)tricarbonylisen, ein stabiler Übergangsmetallkomplex des „*o,p'*-Dibenzols“

Siebgliedrige Schwefelringe haben einige erstaunliche Eigenschaften. In der δ-Modifikation von S_7 liegen sehr verschieden lange Bindungen vor, was bei einem Molekül ohne Substituenten noch nie beobachtet wurde. Das Oxid S_7O ist der erste Schwefelring ohne SS-Einfachbindungen; die Bindungsgrade variieren um 0.5 und 1.5.



R. Steudel, R. Reinhardt und F. Schuster

Angew. Chem. 89, **756** ... 757 (1977)

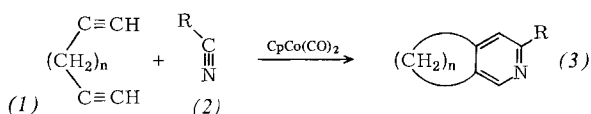
Kristall- und Molekülstruktur von *cyclo*-Heptaschwefel (δ- S_7)

R. Steudel, R. Reinhardt und T. Sandow

Angew. Chem. 89, **757** ... 758 (1977)

Bindungswechselwirkung in Schwefelringen: Kristall- und Molekülstruktur von *cyclo*-Heptaschwefeloxid, S_7O

5,6,7,8-Tetrahydroisochinoline und andere schwer zugängliche anellierte Pyridine (3) können nach der Reaktionsfolge (1) + (2) → (3) viel einfacher und besser als bisher dargestellt werden.

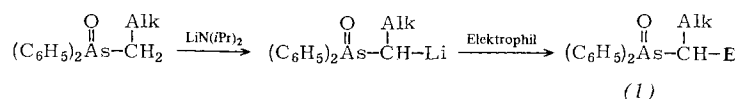


A. Naiman und K. P. C. Vollhardt

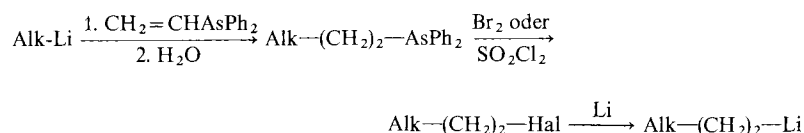
Angew. Chem. 89, **758** ... 759 (1977)

Cobalt-katalysierte einstufige Synthese von anellierten Pyridinen

Verbindungen vom Typ Hal-CH(Alk)-E lassen sich nicht direkt aus Hal-CH₂-Alk synthetisieren. Abhilfe schafft die Verwendung der Ph₂As(O)-Gruppe als Halogenäquivalent: (1) kann nach Reduktion zu Hal-CH(Alk)-E halogeniert werden.

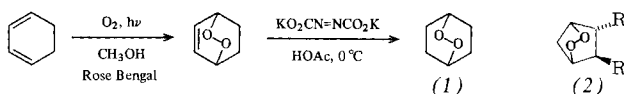


Diphenyl(vinyl)arsan, ein elektrophiles Kettenverlängerungsreagens, ermöglicht formal die Einschubung von zwei CH₂-Gruppen in Lithioalkane.

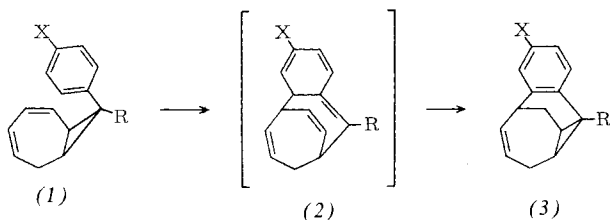


Ein neuartiger Träger für adsorbierte Proteine ist eloxiertes Aluminiumblech. Am Beispiel von Urease wurde gezeigt, daß das trägergebundene Enzym die Kriterien der Restaktivität, Wiederverwendbarkeit und thermischen Stabilität erfüllt.

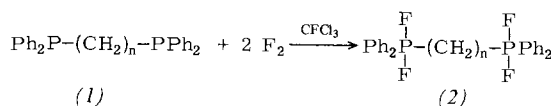
Gesättigte cyclische Peroxide, z.B. (1), sind nach einer neuen Strategie gut zugänglich geworden. Leicht erhältliche Peroxide (2) könnten die Prostaglandin-Synthese vereinfachen.



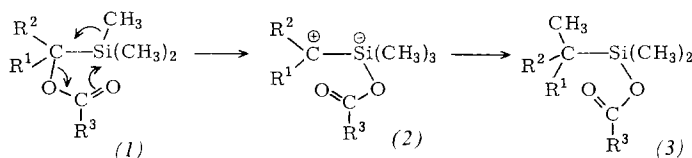
Als Kohlenstoff-Analogon der Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern kann die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) angesehen werden. Ob sich (2) synchron oder über ein Diradikal bildet, ist noch ungeklärt.



Die Umsetzung von tertiären Phosphanen (1) mit Fluor führt in guten Ausbeuten zu fluorierten Phosphoranen (2). Nennenswerte Spaltung von PC- und/oder CH-Bindungen wurde nicht beobachtet.



Das inverse Ylid (2) wird als Zwischenstufe der intramolekularen Umlagerung von (Silyl)methyl-acetaten (1), R³ = CH₃ oder CF₃, vorgeschlagen. Ein konzentrierter dyotroper oder ein zweistufiger radikalischer Prozeß scheiden aus, ein ionischer Mechanismus ist unwahrscheinlich.



Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann

Angew. Chem. 89, **759** ... 760 (1977)

Vielseitiges Prinzip zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe via Organoarsenverbindungen

Th. Kauffmann, H. Ahlers, H.-J. Tilhard und A. Woltermann

Angew. Chem. 89, **760** ... 761 (1977)

2C-Kettenverlängerung von Lithioalkanen mit Diphenylvinylarsan und Phenylvinylselenid

P. Grunwald, W. Gunßer und S. Scheer

Angew. Chem. 89, **761** ... 762 (1977)

Bindung von Urease an eloxierte Aluminiumbleche

W. Adam und H. J. Eggelte

Angew. Chem. 89, **762** (1977)

2,3-Dioxabicyclo[2.2.2]octan durch selektive Reduktion von Doppelbindungen mit Azodicarboxylat

G. Maas und M. Regitz

Angew. Chem. 89, **763** (1977)

Carbo-Claisen-Umlagerung von 8-endo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen

I. Ruppert und V. Bastian

Angew. Chem. 89, **763** ... 765 (1977)

Oligo(di fluorphosphorane) durch direkte Fluorierung der tertiären Phosphane

M. T. Reetz und N. Greif

Angew. Chem. 89, **765** ... 766 (1977)

Thermische Umlagerung von (Silyl)methylacetaten