

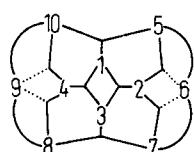
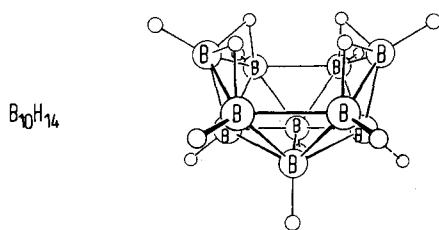
ANGEWANDTE CHEMIE

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.



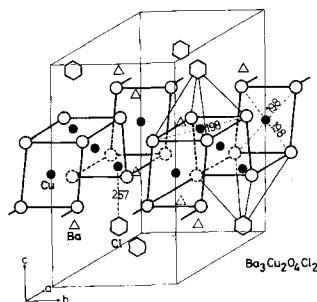
W. N. Lipscomb

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.

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

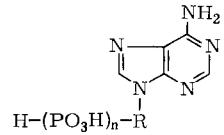
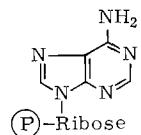
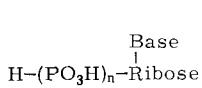


H. Zähner

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

Einige Aspekte der Antibiotica-Forschung

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.



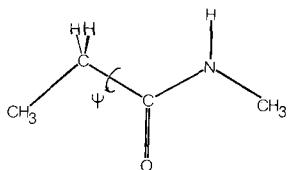
E. Schlimme, K. S. Boos, D. Bojanovski und J. Lüstorff

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

Untersuchungen der mitochondrialen Adeninnucleotid-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.



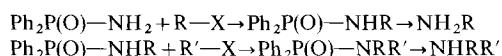
M. J. Aroney

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

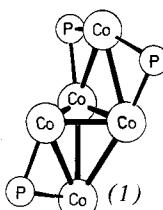
Der elektrooptische Kerr-Effekt in der Konformationsanalyse [Neue analytische Methoden (10)]

Inhalt - Zuschriften

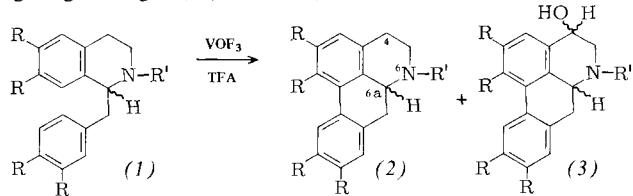
Eine allgemeine Methode zur Synthese primärer und sekundärer Amine ist die Alkylierung von Diphenylphosphinamid bzw. *N*-Alkyl-diphenylphosphinamid unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse. Die Abspaltung der Schutzgruppe gelingt mit HCl-Gas in THF.



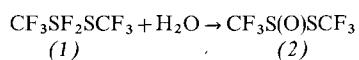
Als kantenverbrückte trigonale Pyramide liegen die Co-Atome im neuartigen Fünfkerncluster (1) vor (11 CO- und 6 Methylgruppen sind weggelassen worden). Die Valenzbindungsbeschreibweise mit Resonanzformeln gibt ein einigermaßen akzeptables Bild der Bindungsverhältnisse.



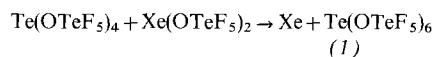
Einfachheit und Stereospezifität zeichnen eine einstufige Synthese von (\pm)-Catalin (3) aus (\pm)-Laudanosin (1) aus ($\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$). Daneben entstehen geringe Mengen (\pm)-Glauclin (2).



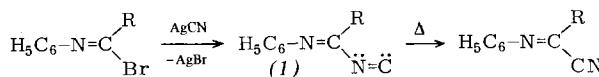
Das erste bei Raumtemperatur stabile Disulfanoxid (2) ist jetzt durch Hydrolyse des Difluorids (1) bei -50°C erhalten worden. Viele Dialkyldisulfanoxide sind biologisch aktiv; alle bis auf (2) disproportionieren.



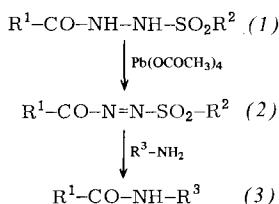
Die kovalente Chemie des Tellurs kann in großer Vielfalt entwickelt werden. In der neuen Te-O-F-Verbindung (1), $M_r = 1559.2$ (!), bewirken die großen Liganden eine perfekte Umhüllung des Zentralatoms.



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



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



A. Zwierzak und I. Podstawczyńska

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

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

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

J. Hartenstein und G. Satzinger

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

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

W. Gombler

Angew. Chem. 89, 740 (1977)

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

D. Lentz, H. Pritzkow und K. Seppelt

Angew. Chem. 89, 741 (1977)

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

G. Höfle und B. Lange

Angew. Chem. 89, 742 (1977)

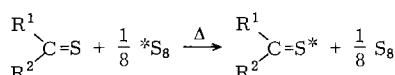
N-Imidoylisocyanide

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 Amiden

Der Schwefel-Schwefel-Austausch in Thiocarbonylverbindungen, der eine Isotopensubstitution erlaubt, gelingt durch Erhitzen von $R^1R^2C=S$ mit isotopenangereichertem Schwefel. Analog läßt sich auch Se durch ^{34}S austauschen.

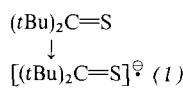


C.-P. Klages und J. Voß

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

Darstellung S -isotopensubstituierter Thiocarbonylverbindungen

HFS-Aufspaltungen durch ^{33}S -Kerne im ESR-Spektrum eines Thioketals 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.

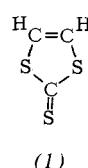


C.-P. Klages und J. Voß

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

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

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.

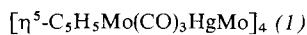


H. Bock, G. Brähler, A. Tabatabai, A. Semkow und R. Gleiter

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

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

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

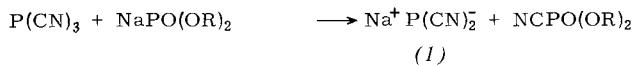


J. Deutscher, S. Fadel und M. L. Ziegler

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

$[n^5-C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$, 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.

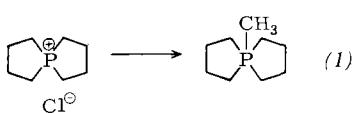


A. Schmidpeter und F. Zwaschka

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.

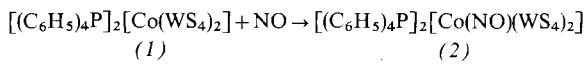


H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler

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.

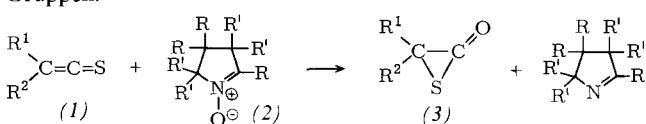


A. Müller und S. Sarkar

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. R¹ und R² sind sterisch anspruchsvolle Gruppen.

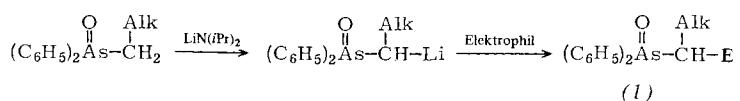


E. Schaumann und U. Behrens

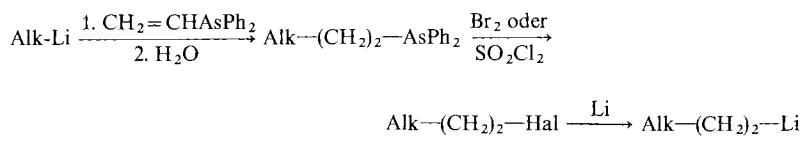
Angew. Chem. 89, 750 ... 751 (1977)

α -Thiolactone aus Thioketenen

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.

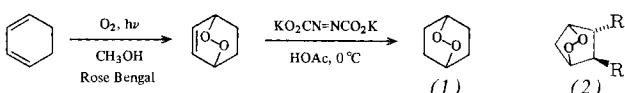


Diphenyl(vinyl)arsan, ein elektrophiles Kettenverlängerungsreagens, ermöglicht formal die Einschiebung von zwei CH₂-Gruppen in Lithioalkane.

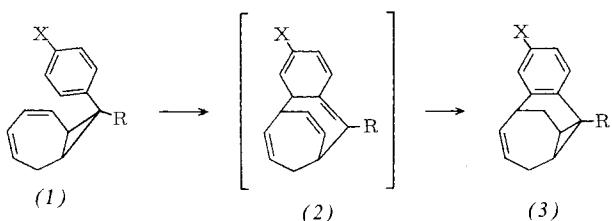


Ein neuartiger Träger für adsorbierte Proteine ist eloxiertes Aluminiumblech. Am Beispiel von Urease wurde gezeigt, daß das trägegebundene Enzym die Kriterien der Restaktivität, Wiederverwendbarkeit und thermischen Stabilität erfüllt.

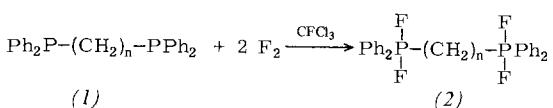
Gesättigte cyclische Peroxide, z.B. (1), sind nach einer neuen Strategie gut zugänglich geworden. Leicht erhältliche Peroxide (2) könnten die Prostaglandin-Synthese vereinfachen.



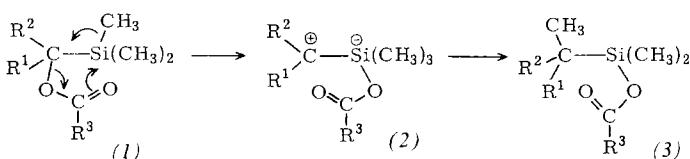
Als Kohlenstoff-Analogon der Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern kann die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) angesehen werden. Ob sich (2) synchron oder über ein Diradikal bildet, ist noch ungeklärt.



Die Umsetzung von **tertiären Phosphanen (1)** mit Fluor führt in guten Ausbeuten zu fluorinierten 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 konzenterter 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(difluorophosphorane) durch direkte Fluorierung der tertiären Phosphane

M. T. Reetz und N. Greif

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

Thermische Umlagerung von (Silyl)methylacetaten