

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/ 3
1978

Inhalt - Aufsätze

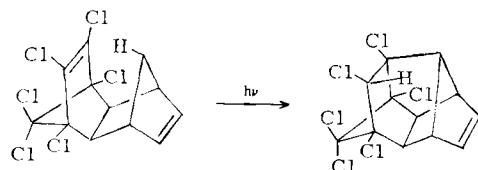
Zu den besten nucleofugen Abgangsgruppen zählt N₂. Bei der thermischen N₂-Abspaltung aus aromatischen Diazoniumsalzen kann ein reaktionslenkender Einfluß des Lösungsmittels beobachtet werden: Ob die Zersetzung homolytisch oder heterolytisch verläuft, hängt meist von der spezifischen Solvatation ab.

H. Zollinger

Angew. Chem. 90, 151 ... 160 (1978)

Stickstoff als Abgangsgruppe: Dediazonierungen aromatischer Diazonium-Ionen

Die systematische Analyse der intramolekularen Reaktionen elektronisch angeregter Alkene ergab, daß die Wahl zwischen energetisch möglichen, konkurrierenden Reaktionen überwiegend von geometrischen Faktoren bestimmt wird.

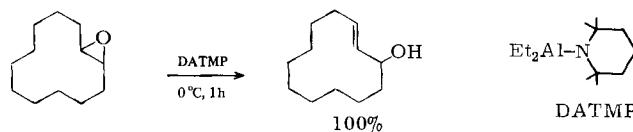


G. Kaupp

Angew. Chem. 90, 161 ... 179 (1978)

Photochemische Umlagerungen und Fragmentierungen von Alkenen und Polyenen

Stereo- und regioselektive Isomerisierungen, Hydrolysen und Kondensationen lassen sich vorteilhaft mit Organoaluminium-Reagentien durchführen; Beispiele sind DATMP, (iBu)₂Al—O—Al(iBu)₂ (TIBAO) und Zn/Et₂AlCl.

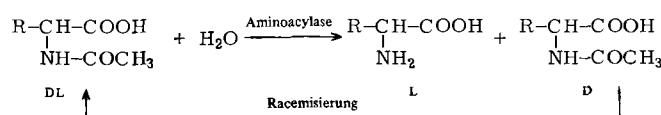


H. Yamamoto und H. Nozaki

Angew. Chem. 90, 180 ... 186 (1978)

Selektive Reaktionen mit Organoaluminium-Verbindungen

Die Aufwertung pflanzlicher Nahrungs- und Futtermittel ist durch Zusatz der fehlenden essentiellen Aminosäure(n) möglich. Diese Aminosäuren werden technisch u. a. mit mikrobiologischen Verfahren sowie durch chemische Synthese erzeugt.



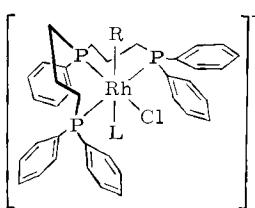
Y. Izumi, I. Chibata und T. Itoh

Angew. Chem. 90, 187 ... 194 (1978)

Herstellung und Verwendung von Aminosäuren

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Die Erforschung der Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe konzentriert sich z. Zt. auf vier Themen: Die Natur der M—P-Bindung, sterische Effekte, spezielle Eigenschaften von Multiposphphanen und Reaktionen koordinierter Phosphane.



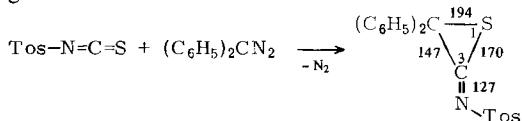
R. Mason und D. W. Meek

Angew. Chem. 90, 195 ... 206 (1978)

Die Vielseitigkeit tertiärer Phosphane als Liganden in der Koordinations- und Organometallchemie

Inhalt - Zuschriften

Das erste Thiiranimin ist jetzt auf dem unten skizzierten Weg synthetisiert worden. In die Formel der Verbindung sind die Bindungslängen (in pm) eingetragen. Die ungewöhnlich lange S—C²-Bindung wird bei den Reaktionen des Dreirings geöffnet.

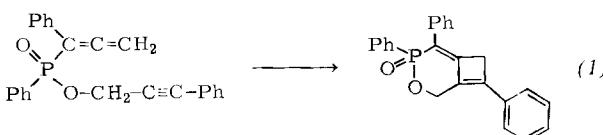


G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche

Angew. Chem. 90, 207 ... 208 (1978)

Ein stabiles Thijiranimin

Die Bildung des Cyclobutaoxaphosphorins (1) ist das erste Beispiel einer spontan verlaufenden Cycloaddition von nicht perhalogenierten Acetylen-Allen-Komponenten. Verbindungen vom Typ (1) waren bisher nicht bekannt.

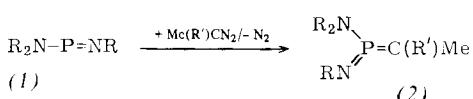


W. Winter, A. Scheller, T. Butters und W. Holweger

Angew. Chem. 90, 208 (1978)

Intramolekulare Cycloaddition eines „P=O-aktivierten“ Acetylen-Allen-Derivats

Stabile Verbindungen des dreifach koordinierten λ^5 -Phosphors wurden jetzt aus dem SiMe₃-substituierten Aminooiminophosphan (1) und α -alkylierten Diazoethanen synthetisiert. Die Verbindungen (2) enthalten zwei verschiedene ylidische Zentren.

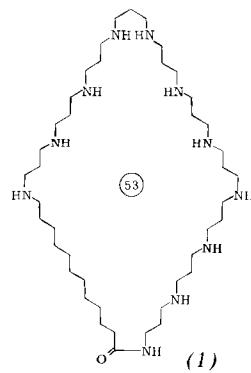


E. Niecke und D. A. Wildbrett

Angew. Chem. 90, 209 ... 210 (1978)

Neuartige Diylide mit Phosphor der Koordinationszahl 3

Die **Verallgemeinerungsfähigkeit** der „Zip“-Reaktion wurde durch die Synthese des Decaazalactams (1) mit 53 Ringgliedern bewiesen. Die unmittelbare Vorstufe, ein 13gliedriges Lactam mit der Gruppe $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_9$ — $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ am N-Atom, wurde nach der Fragmentkondensations-Methode erhalten. Die Ringerweiterung von 13 auf 53 Glieder verläuft als „Zip“-Reaktion stufenweise, wie Untersuchungen an Modellverbindungen ergaben.

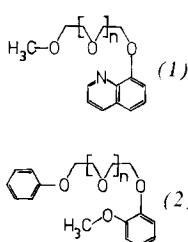


U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und
H. Schmid †

Angew. Chem. 90, 210 ... 211 (1978)

Anwendung der „Zip“-Reaktion zur Synthese eines 53gliedrigen Polyaminolactams

Kristalline Alkalimetallion-Komplexe entstehen nicht nur mit Kronenthern und „nicht-cyclischen Kronenthern“, die zwei Donor-Endgruppen tragen, sondern auch mit Neutral-liganden wie (1) und (2), die über nur eine Donor-Endgruppe verfügen. Die Oligoethy-lenglykolether-Kette kann sehr kurz sein ($n \geq 1$, d. h. nur vier Donoratome pro Ligand).

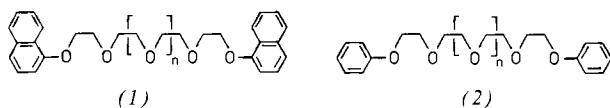


U. Heimann und F. Vögtle

Angew. Chem. 90, 211 ... 212 (1978)

Komplexe kurzkettiger Oligoethylenglykolether mit nur einer starren Donor-Endgruppe

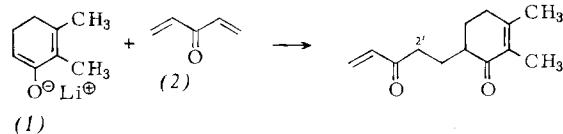
Der Zusammenhang zwischen Struktur und Komplexierung einfacher Neutralliganden wurde am Beispiel von Liganden wie (1) und (2) untersucht. Diese Liganden, die donorlose, aber starre Arylgruppen enthalten, bilden kristalline Komplexe besonders mit Erdalkalimetall-Ionen, wenn in (1) und (2) $n \geq 1$.



H. Sieger und F. Vögtle
Angew. Chem. 90, 212 ... 213 (1978)

Erdalkalimetallion-Komplexe einfacher Oligoethylenglykolether

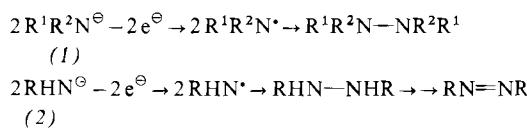
Eine neue Reaktionsweise von Divinylketon (2) wurde bei seiner Umsetzung mit Anionen wie (1) gefunden: Unter aprotischen Bedingungen reagiert (2) nicht als zweiwertiger, sondern als einwertiger Michael-Acceptor.



D. Spitzner

Divinylketon als Michael-Acceptor

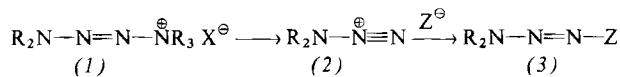
Die elektrochemische Synthese von Hydrazinen und Azoalkanen gelingt durch anodische Oxidation der Amid-Anionen vom Typ (1) bzw. (2). Die direkte anodische Oxidation von NH_3 oder Aminen bringt meist nur sehr geringe Ausbeuten.



R. Bauer und H. Wendt
 Angew. Chem. 90, 214 (1978)

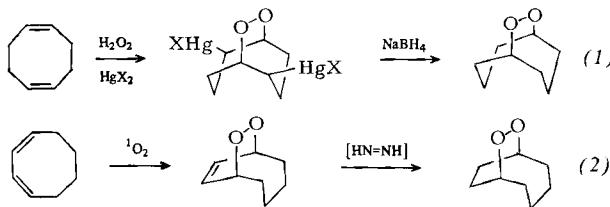
Anodische NN-Verknüpfungen durch Oxidation von Anionen primärer und sekundärer Amine

N-Diazonium-Ionen wie (2) reagieren gewöhnlich wie C-Diazonium-Ionen unter Abspaltung von N_2 . Die unten skizzierte Reaktion der 2-Tetrazeniumsalze (1) mit anionischen Nucleophilen Z^- ist neu; in den Produkten (3) – formal dem Ergebnis einer Kupplung zwischen (2) und Z^- – bleibt die N_3 -Sequenz von (2) erhalten.



E. Stöldt und R. Kreher
 Angew. Chem. 90, 215 ... 216 (1978)

Zwei komplementäre Synthesen eröffnen den Zugang zu isomeren bicyclischen Peroxiden mit gesättigten mittelgroßen Ringen. Die neuen Möglichkeiten werden am Beispiel von (1) und (2) vorgestellt.

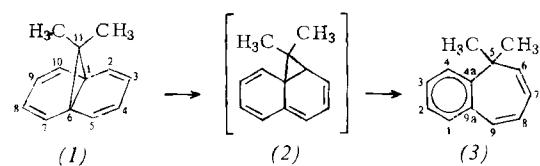


W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte
und M. E. Loveitt

Angew. Chem. 90, 216 (1978)

Regioselektive Synthese isomerer bicyclischer Peroxide

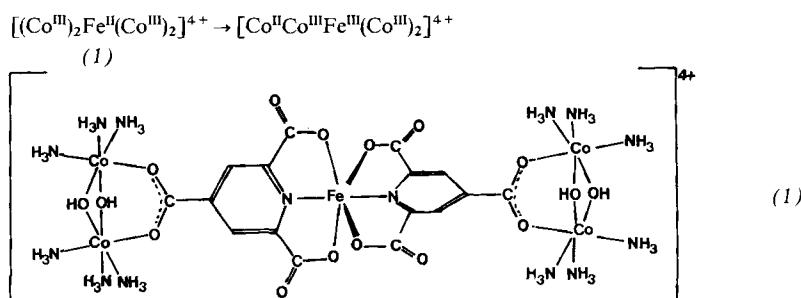
Die Art der Frontorbitale eines Moleküls ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Beschreibung seiner Valenzisomerisierungen. Wie sich der Übergang von einem neutralen Molekül in das Radikal-Anion dabei auswirkt, wurde am Beispiel $(1) \rightarrow (3)$ und der gleichsinnigen Umwandlung $(1)^{\bullet\ominus} \rightarrow (3)^{\bullet\ominus}$ geprüft.



F. Gerson, W. Huber und K. Müllen
 Angew. Chem. 90, **216** ... 217 (1978)

Die Berson-Willcott-Umlagerung des 11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraens und seines Radikal-Anions

Die Elektronenübertragung zwischen zwei Metallionen wurde am Beispiel des komplexen Kations (1) studiert. Es zerfällt nach einem Prozeß erster Ordnung unter Bildung eines Co^{II} - und eines Fe^{III} -Ions pro Kation (1). Nach den kinetischen Befunden verläuft dieser Elektronentransfer durch den organischen Liganden, der dabei reduziert wird.

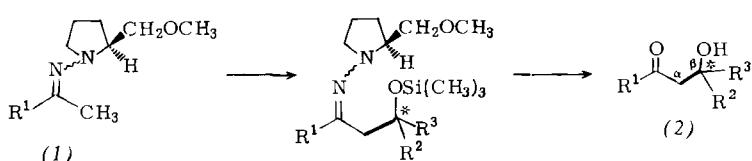


H. Bertram und K. Wieghardt

Angew. Chem. 90, 218 ... 219 (1978)

Intramolekulare Elektronenübertragung von Eisen(II) zu Cobalt(III) durch 2,4,6-Pyridintricarboxylat als leitenden Brückengradienten

Der synthetische Wert intermolekularer Aldol-Reaktionen blieb bisher durch Nebenreaktionen beschränkt. Jetzt ist die enantioselektive Umsetzung von Ketonen R^1COCH_3 über die (bekannten) chiralen Hydrazone (1) mit Ketonen R^2R^3CO zu den Produkten (2) gelungen.

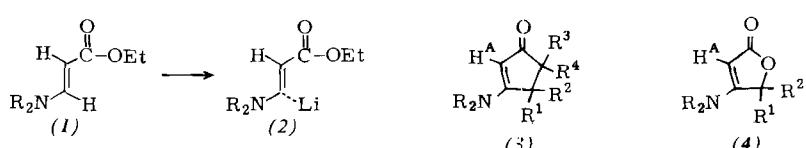


H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und
D. Enders

Angew. Chem. 90, 219 ... 220 (1978)

Regiospezifische und enantioselektive Aldol-Reaktionen

Ein substituiertes C₃-Synthon, das Vinylcarbanion (2), entsteht überraschenderweise durch Deprotonierung des Esters (1) mit starken Basen. Durch Cycloaddition an (2) sind die Fünfringe (3) und (4) zugänglich, die für Naturstoffsynthesen Bedeutung haben.

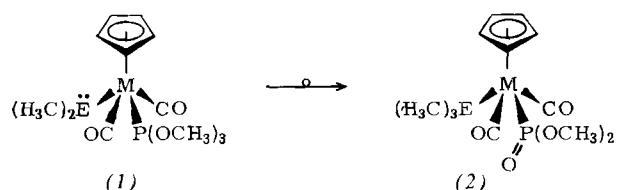


R. R. Schmidt und J. Talbiersky

Angew. Chem. 90, 220 ... 221 (1978)

Einfache Synthese von funktionell substituierten Cyclopentenonen und Butenoliden aus funktionellen Vinylcarbanionen

Die spontane Umlagerung der Komplexe (1), $M=Mo$ oder W , $E=As$, oder $M=W$, $E=Sb$, führt langsam bereits bei Raumtemperatur zu den Komplexen (2). Triebkraft ist die ungewöhnliche basische Aktivität des E-Atoms.

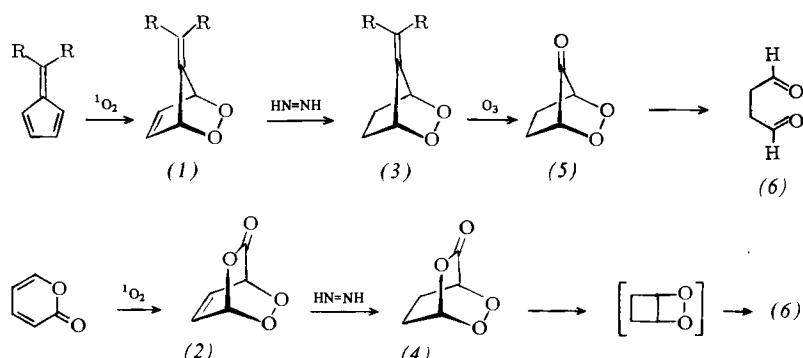


W. Malisch und R. Janta

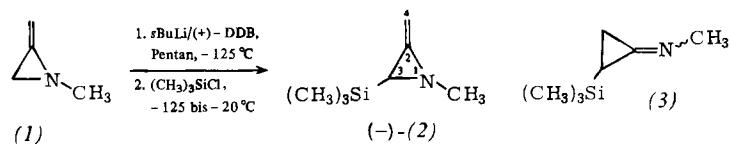
Angew. Chem. 90, 221 ... 223 (1978)

Isomerisierung unter Methylgruppenwanderung bei Trimethylphosphit-Arsenido- und -Antimonido-Übergangsmetallkomplexen

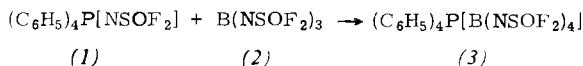
Die Reduktion instabiler Peroxide, z. B. (1) und (2), mit in situ erzeugtem Diazen bildet eine Möglichkeit zu ihrer Charakterisierung. Die reduzierten Addukte (3) bzw. (4) sind bei Raumtemperatur beständig. Erstaunlicherweise zersetzt sich sowohl das Keton (5) als auch das Lacton (4) unter Lichthebung.



Für enantioselektive Metallierungen gibt es bisher nur sehr wenige Beispiele. Jetzt wurde der Dreiring (–)(–)(2) auf diesem Weg mit 12 % optischer Ausbeute erzeugt. Die thermische Umlagerung dieses Methylenaziridins zum Cyclopropanim (3) verläuft stereospezifisch.



Ausschließlich NSOF₂-Gruppen als Liganden enthält das Anion der Verbindung (3). Die Tetrakoordination des Bors wurde u. a. aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum abgeleitet.



Die oxidative Fluorierung mit gasförmigem Fluor, die bei tertiären Phosphanen ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten verläuft, wurde jetzt auf die höheren Homologen übertragen. Daß sich auch bei diesen Verbindungen die Spaltung der Element-Kohlenstoff-Bindung weitgehend unterdrücken läßt, überrascht angesichts einer Abnahme der E—C-Bindungsstärke in der Gruppe von P bis Bi.



W. Adam und I. Erden

Angew. Chem. 90, 223 (1978)

Das Auffangen instabiler Fulven/Singulett-sauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen

W. Adam und I. Erden

Angew. Chem. 90, 223 ... 224 (1978)

Das Abfangen instabiler α -Pyron/Singulett-sauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazessen

H. Quast und C. A. Weise Vélez

Angew. Chem. 90, 224 ... 225 (1978)

Enantioselektive Synthese und thermische Reorganisation eines optisch aktiven Methylenaziridins

R. Eisenbath und W. Sundermeyer

Angew. Chem. 90, 226 (1978)

Tetraphenylphosphonium-tetrakis-(difluorooxoschwefelimidato)borat

I. Ruppert und V. Bastian

Angew. Chem. 90, 226 ... 227 (1978)

Disfluorarsorane und homologe Verbindungen $R^2R'EF_2$ ($E = As, Sb, Bi$) durch oxidative Direktfluorierung von Organoarsanen, -stibananen und -bismutanen

Neue Geräte und Chemikalien A-42

Rundschau 228

Bezugsquellen B-17

Neue Bücher 229

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

Konkordanz (Februar-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Februar-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

| Angew. Chem. | Angew. Chem. Int. Ed. Engl. | Angew. Chem. | Angew. Chem. Int. Ed. Engl. |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 90 (1978) | 17 (1978) | 90 (1978) | 17 (1978) |
| 79 W. Arber | 73 | 133 R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl | 133 |
| 86 I. Absar und J. R. Van Wazer | 80 | 133 G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und J. Ellermann | 135 |
| 95 G. Lehmann | 89 | 134 R. Steudel und J. Steidel | 134 |
| 104 D. Klempner | 97 | 135 S. Pohl, E. Niecke und H.-G. Schäfer | 136 |
| 114 L. A. Paquette | 106 | 136 U. Schöllkopf, H.-H. Hausberg, I. Hoppe, M. Segal und U. Reiter | 117 |
| 125 A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert und H. Schmidbaur | 125 | 138 H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott | 123 |
| 126 H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und O. Orama | 126 | 139 Y. Seki, S. Murai und N. Sonoda | 119 |
| 127 H. W. Roesky und M. Aramaki | 129 | 140 W. Malisch und W. Ries | 120 |
| 128 H. Meier, H.-P. Schneider, A. Rieker und P. B. Hitchcock | 121 | 141 M. Jansen | 137 |
| 129 H. Mayr und B. Grubmüller | 130 | 142 W. Winter und H. Straub | 127 |
| 130 H. Stetter und H.-J. Bender | 131 | 142 W. Winter und J. Strähle | 128 |
| 131 S. Warwel und P. Buschmeyer | 131 | 144 P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay | 124 |
| 132 V. Schurig und W. Bürkle | 132 | | |

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14036
Telex 465516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14031
Telex 465516 vchwh d

Adressenänderungen, Reklamationen: Bitte der Stelle mitteilen, die die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag.

Abbestellungen: Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres.

Anzeigen: Nach besonderem Tarif. – Kein Streuversand. – Beilagen nach Vereinbarung.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreis: Bezug durch den Verlag jährlich DM 260.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 24.—. In diesen Preisen sind 6% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. **Geschäftsstelle der GDCh:** Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. Telephon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

Bestellungen: Unmittelbar beim Verlag.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

For USA and Canada: Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. For subscribers in the USA and Canada: \$ 125.00 including postage. Application to mail at second-class postage rate pending at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010, Tel. 212-473-5340