

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/ 3
1978

Inhalt - Aufsätze

Zu den besten nucleofugen Abgangsgruppen zählt N_2 . Bei der thermischen N_2 -Abspaltung aus aromatischen Diazoniumsalzen kann ein reaktionslenkender Einfluß des Lösungsmittels beobachtet werden: Ob die Zersetzung homolytisch oder heterolytisch verläuft, hängt meist von der spezifischen Solvation ab.

H. Zollinger

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

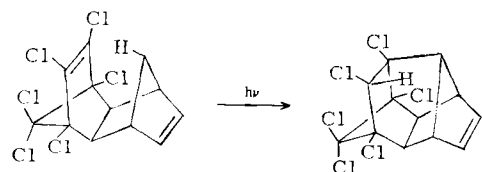
Stickstoff als Abgangsgruppe: Dediazonierungen aromatischer Diazonium-Ionen

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

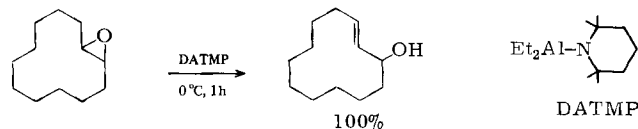


Stereo- und regioselektive Isomerisierungen, Hydrolysen und Kondensationen lassen sich vorteilhaft mit Organoaluminium-Reagentien durchführen; Beispiele sind DATMP, $(iBu)_2Al-O-Al(iBu)_2$ (TIBAO) und Zn/Et_2AlCl .

H. Yamamoto und H. Nozaki

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

Selektive Reaktionen mit Organoaluminium-Verbindungen

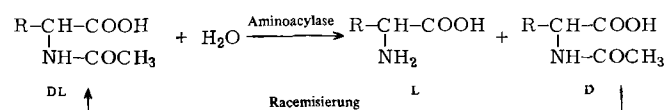


Die Aufwertung pflanzlicher Nahrungs- und Futtermittel ist durch Zusatz der fehlenden essentiellen Aminosäure(n) möglich. Diese Aminosäuren werden technisch u. a. mit mikrobiologischen Verfahren sowie durch chemische Synthese erzeugt.

Y. Izumi, I. Chibata und T. Itoh

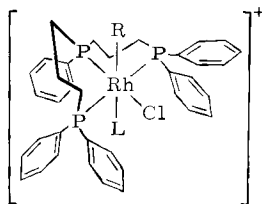
Angew. Chem. 90, **187** ... 194 (1978)

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 Multiphosphanen und Reaktionen koordinierter Phosphane.



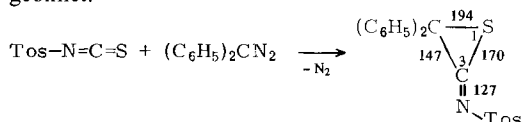
R. Mason und D. W. Meek

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.

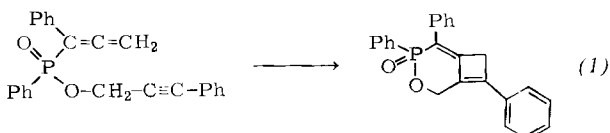


G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerse

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

Ein stabiles Thiiranimin

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.

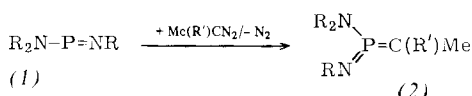


W. Winter, A. Scheller, T. Butters und W. Holweger

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

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

Stabile Verbindungen des dreifach koordinierten λ⁵-Phosphors wurden jetzt aus dem SiMe₃-substituierten Aminoiminophosphan (1) und α-alkylierten Diazoethanen synthetisiert. Die Verbindungen (2) enthalten zwei verschiedene ylidische Zentren.

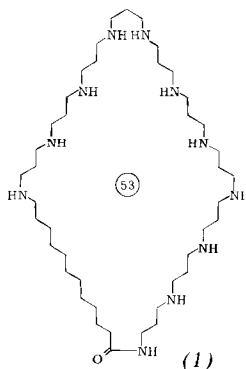


E. Niecke und D. A. Wildbrecht

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 —[(CH₂)₃NH]₉—(CH₂)₃NH₂ 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.

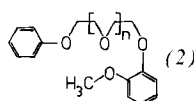
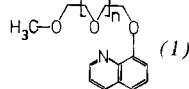


U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid †

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

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

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

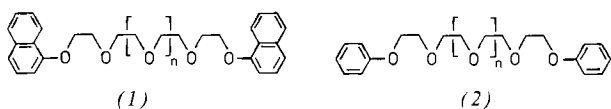


U. Heimann und F. Vögtle

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

Komplexe kurzkettiger Oligoethylenglykolether mit nur einer starren Donor-Endgruppe

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Komplexbildung 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) $n \geq 1$.

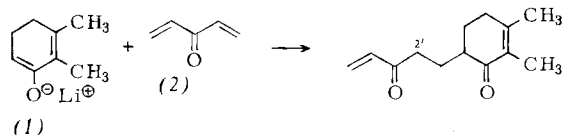


H. Sieger und F. Vögtle

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.

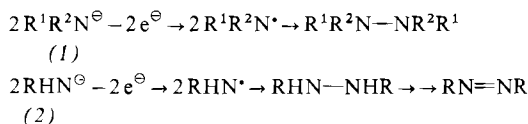


D. Spitzner

Angew. Chem. 90, **213** ... 214 (1978)

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.

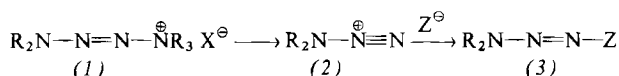


R. Bauer und H. Wendt

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^\ominus ist neu; in den Produkten (3) – formal dem Ergebnis einer Kupplung zwischen (2) und Z^\ominus – bleibt die N_3 -Sequenz von (2) erhalten.

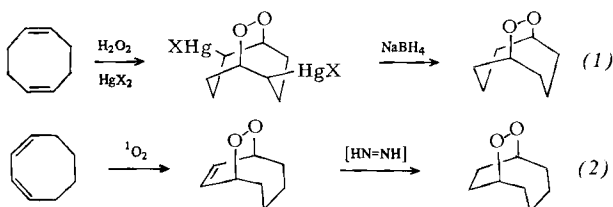


E. Stödt und R. Kreher

Angew. Chem. 90, **215** ... 216 (1978)

Triazen-Gruppenübertragung mit aktivierten 2-Tetrazenen

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.

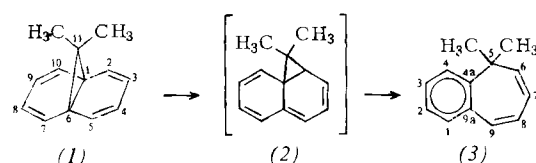


W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte und M. E. Loveitt

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.

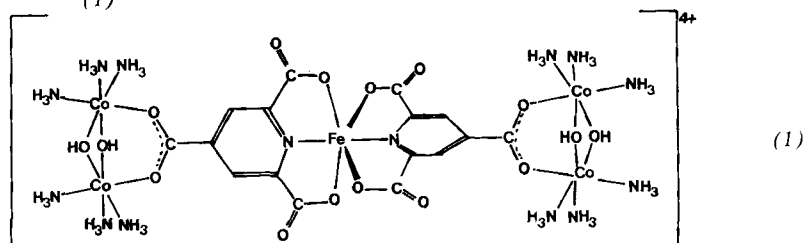
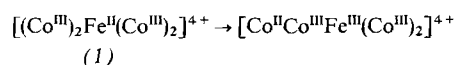


F. Gerson, W. Huber und K. Müllen

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.

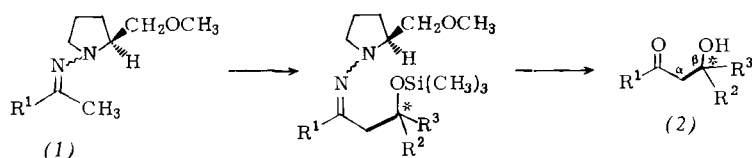


H. Bertram und K. Wieghardt

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

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

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 $\text{R}^2\text{R}^3\text{CO}$ zu den Produkten (2) gelungen.

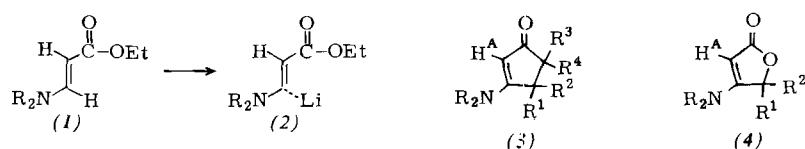


H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und D. Enders

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

Regiospezifische und enantioselektive Aldol-Reaktionen

Ein substituiertes C_3 -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.

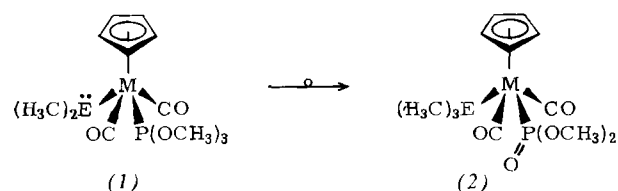


R. R. Schmidt und J. Talbiersky

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

Einfache Synthese von funktionell substituierten Cyclopentenonen und Butenoliden aus funktionellen Vinylcarbanionen

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

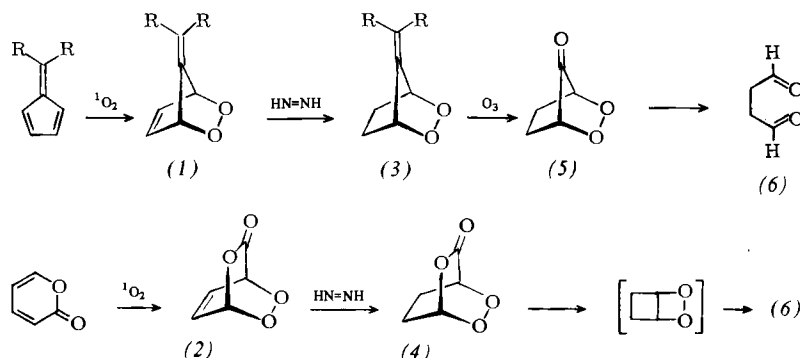


W. Malisch und R. Janta

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 Lichtemission.



W. Adam und I. Erden

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

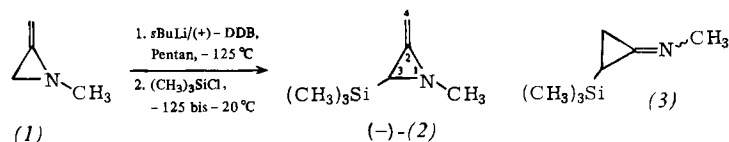
Das Abfangen instabiler Fulven/Singulett-sauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen

W. Adam und I. Erden

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

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

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 Cyclopropanimin (3) verläuft stereospezifisch.

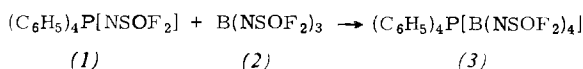


H. Quast und C. A. Weise Vélez

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

Enantioselektive Synthese und thermische Reorganisation eines optisch aktiven Methylenaziridins

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

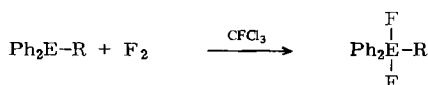


R. Eisenbarth und W. Sundermeyer

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

Tetraphenylphosphonium-tetrakis(difluorooxoschwefelimidato)borat

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.



I. Ruppert und V. Bastian

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

Difluorarsorane und homologe Verbindungen $R'R_2EF_2$ (E = As, Sb, Bi) durch oxidative Direktfluorierung von Organoarsanen, -stibanen 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-Hefen 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	
86	I. Absar und J. R. Van Wazer	80			L. Pohl	133
95	G. Lehmann	89		133	G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und	
104	D. Klempner	97			J. Ellermann	135
114	L. A. Paquette	106		134	R. Steudel und J. Steidel	134
125	A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama,			135	S. Pohl, E. Niecke und H.-G. Schäfer	136
	U. Schubert und H. Schmidbaur	125		136	U. Schöllkopf, H.-H. Hausberg, I. Hoppe, M.	
126	H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und				Segal und U. Reiter	117
	O. Orama	126		138	H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott	123
127	H. W. Roesky und M. Aramaki	129		139	Y. Seki, S. Murai und N. Sonoda	119
128	H. Meier, H.-P. Schneider, A. Rieker und			140	W. Malisch und W. Ries	120
	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,	
132	V. Schurig und W. Bürkle	132			C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay	124

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. Rieker, H. Schmidbaur, J. Thesing,
E. Vogel, K. Weissmerl

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 Streuverand. – 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