

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

90/ 9  
1978

## Inhalt - Aufsätze

**Das traditionelle Vertrauensverhältnis zwischen Wissenschaft und Öffentlichkeit** erscheint in diesen Tagen gestört. Es ist notwendig, die Grenzen der Leistungsfähigkeit von Wissenschaft zu klären und über die Verantwortung des Wissenschaftlers nachzudenken.

H. Mohr

Angew. Chem. 90, **651** ...654 (1978)

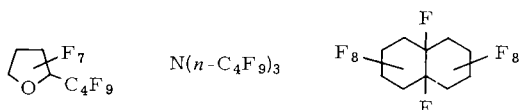
Über die Verantwortung des Wissenschaftlers

**Ratten, die überhaupt kein Blut mehr enthalten**, können überleben, wenn in ihren Adern stattdessen eine Emulsion von z.B. Perfluortributylamin in einer Salzlösung zirkuliert. Solche Ratten vertragen sogar eine „Atemluft“ aus 50 % O<sub>2</sub> und 50 % CO.

J. G. Riess und M. Le Blanc

Angew. Chem. 90, **654** ...668 (1978)

Perfluor-Verbindungen als Blutersatzmittel

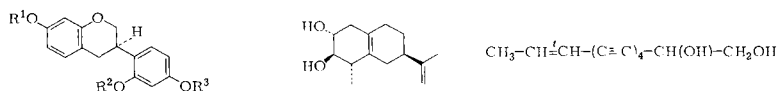


**Pflanzen haben kein Immunsystem**, sind jedoch wie Mensch und Tier zahlreichen Mikroorganismen ausgesetzt. Eine Abwehrmöglichkeit ist die induzierte Produktion von Phytoalexinen, z. B. mit Isoflavonoid-, Sesquiterpen- oder Polyacetylen-gerüst.

H. Grisebach und J. Ebel

Angew. Chem. 90, **668** ...681 (1978)

Phytoalexine, chemische Abwehrstoffe höherer Pflanzen?



**Ein Schlüsselschritt der Proteinbiosynthese** ist die Veresterung der Aminosäuren mit den Transfer-Ribonucleinsäuren, die die entsprechenden Anticodons besitzen. Diese Reaktion wird mit ungewöhnlich hoher Spezifität durch die Aminoacyl-tRNA-Synthetasen katalysiert.

E. Holler

Angew. Chem. 90, **682** ...690 (1978)

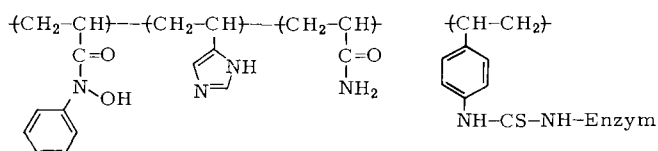
Proteinbiosynthese: Die codonspezifische Aktivierung der Aminosäuren

**Immobilisierte Enzyme, synthetische Hydrolasen, polymere Phasen-Transfer-Katalysatoren und Polymere als Träger für katalytisch wirksame Metalle** sind Beispiele für polymere Katalysatoren, die bei wissenschaftlichen und technischen Anwendungen große Vorteile bieten.

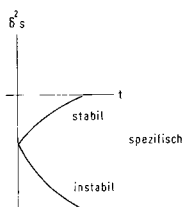
G. Manecke und W. Storck

Angew. Chem. 90, **691** ...704 (1978)

Polymere Katalysatoren



Für seine Beiträge zur irreversiblen Thermodynamik, insbesondere zur Theorie der dissipativen Strukturen, wurde Professor Prigogine 1977 mit dem Nobel-Preis für Chemie ausgezeichnet.



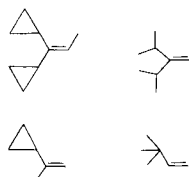
I. Prigogine

Angew. Chem. 90, **704** ... 715 (1978)

Zeit, Struktur und Fluktuationen (Nobel-Vortrag)

## Inhalt - Zuschriften

**Die Additions-geschwindigkeit von  $\text{CCl}_2$  an Olefine** zeigt keinen ausgeprägten „Cyclopropyl-Effekt“, wenn die Cycloaddition synchron verläuft und sich im Übergangszustand nur geringe Ladungen ausbilden. Die Solvolyse kann bekanntlich durch Cyclopropylgruppen enorm beschleunigt werden.

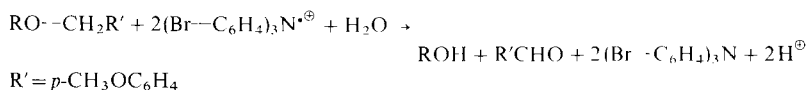


E. V. Dehmlow und A. Eulenberger

Angew. Chem. 90, **716** ... 717 (1978)

Der Einfluß von Cyclopropyl-Substituenten auf die relative Geschwindigkeit der Dichlorcarben-Addition an Olefine

**Die Spaltung von *p*-Methoxybenzylethern mit dem Radikalkation (1)** verläuft unter milden Bedingungen und erweitert damit den Anwendungsbereich der *p*-Methoxybenzylgruppe zum Schutz der OH-Funktion.

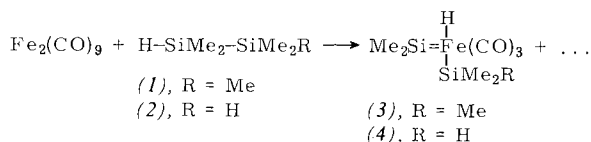


W. Schmidt und E. Steckhan

Angew. Chem. 90, **717** (1978)

Milde oxidative Abspaltung der *p*-Methoxybenzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung

**Die ersten stabilen einkernigen Dimethylsilandiyleisen-Komplexe (3) und (4)** wurden wie unten skizziert aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und Penta- (1) bzw. Tetramethyldisilan (2) synthetisiert. Das extrem luftempfindliche (3) reagiert z. B. mit  $\text{PPh}_3$  unter Ligandenaustausch.

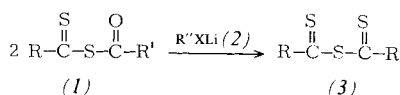


H. Sakurai, Y. Kamiyama und Y. Nakadaira

Angew. Chem. 90, **718** (1978)

Dimethylsilandiyleisen-Komplexe

**Die basekatalysierte Disproportionierung der gemischten Anhydride (1)**, die erstmals beobachtet wurde, eröffnet einen neuen Zugang zu den Dithiocarbonsäureanhydriden (3).

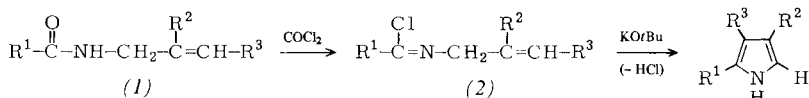


S. Kato, K. Sugino, M. Mizuta und T. Katada

Angew. Chem. 90, **718** ... 719 (1978)

Bis(thioacyl)sulfide aus Acyl(thioacyl)sulfiden

**2-(2-Furyl)pyrrol, 2-(2-Thienyl)pyrrol** und andere substituierte Pyrrole als potentielle Vorstufen für Chemotherapeutika sind aus dem Säureamid (1) über das Imidsäurechlorid (2) in hoher Ausbeute herstellbar.



N. Engel und W. Steglich

Angew. Chem. 90, **719** ... 720 (1978)

Einfache Synthese von 2-Aryl- und 2-Heteroarylpyrrolen aus *N*-Allylcarbonsäureamiden

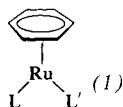
**Komplexe mit *cyclo*-Triarsen als Brückenligand** werden aus As<sub>4</sub>, Co<sup>II</sup>- oder Ni<sup>II</sup>-Aquaionen und dem dreizähligen Liganden triphos erhalten. Laut Röntgen-Strukturanalyse sind in [(triphos)Co-μ(η-As<sub>3</sub>)Co(triphos)]<sup>2+</sup> beide Cobaltatome sechsfach koordiniert.

M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi und F. Zanobini

Angew. Chem. 90, **720** ... 721 (1978)

*cyclo*-Triarsen als μ,η-Ligand in Übergangsmetallkomplexen

**Die ersten Benzoruthenium(0)-Komplexe** vom Typ (1), L, L' = PMe<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, P(OMe)<sub>3</sub>, sind jetzt aus [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> unter Verwendung von Na<sup>+</sup>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup> synthetisiert worden. Die Reaktivität von (1) gegenüber Protonendonoren bestätigt den stark basischen Charakter des Ru-Atoms in (1) und läßt Katalysatoreigenschaften vermuten.

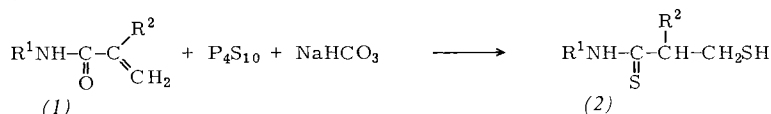


H. Werner und R. Werner

Angew. Chem. 90, **721** ... 722 (1978)

Ein neuer Typ von Ruthenium(0)-Komplexen mit Halbsandwichstruktur: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuL<sub>2</sub>

**N-Aryl-β-mercaptothioamide** (2) entstehen durch eine unerwartete Reaktion der ungesättigten Amide (1) mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>/NaHCO<sub>3</sub>. Unter diesen Bedingungen werden Carbonylverbindungen bekanntlich in Thiocarbonylverbindungen umgewandelt.

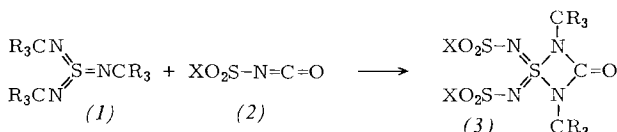


H. Alper, J. K. Currie und R. Sachdeva

Angew. Chem. 90, **722** (1978)

Hydrosulfurierung-Thionierung ungesättigter Amide

**Bei Reaktionen von Schwefelverbindungen des „Ypsilonontrien“-Typs** (RN=)<sub>3</sub>S erhöht sich die Koordinationszahl des zentralen S<sup>VI</sup>-Atoms. Das neue „Ypsilonontrien“ (1) setzt sich mit überschüssigem (2) zum Thiadiazetidinon (3) um (R = CH<sub>3</sub>, X = F, Cl oder CF<sub>3</sub>).

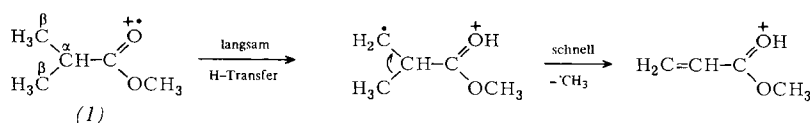


F.-M. Tesky, R. Mews, B. Krebs und M. R. Udupa

Angew. Chem. 90, **722** ... 723 (1978)

Synthese von 1λ<sup>6</sup>,2,4-Thiadiazetidin-3-onen aus Tris(imido)schwefel(vi)-Derivaten und Sulfonylisocyanaten

**Das Verhalten von Isobuttersäure-methylester** (1) im Massenspektrometer ist jetzt weitgehend geklärt: (1) ist das erste System, bei dem nachgewiesen wurde, daß die Methyl-Eliminierung zweistufig verläuft.

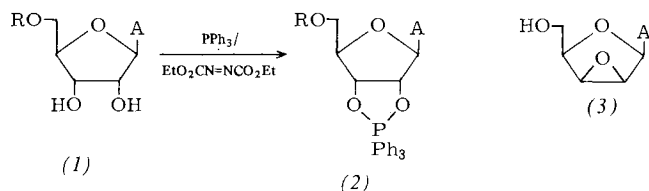


C. Wesdemiotis und H. Schwarz

Angew. Chem. 90, **724** ... 725 (1978)

CH<sub>3</sub>-Eliminierung aus dem Radikalkation von Isobuttersäure-methylester: Schnelle C-C-Spaltung nach geschwindigkeitsbestimmender H-Wanderung

**Nucleoside mit *cis*- und *trans*-Diol-Gruppierung** reagieren mit PPh<sub>3</sub>/Diethyl-azodicarboxylat verschieden: So ergibt z. B. (1) das 2',3'-Phosphoran (2), aus den beiden *trans*-Diolen entsteht dagegen das Oxiran (3) (A = Adenyl).

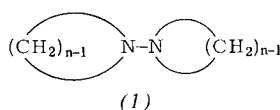


R. Mengel und M. Bartke

Angew. Chem. 90, **725** (1978)

Reaktionen von Nucleosiden mit dem System Triphenylphosphan/Diethyl-azodicarboxylat

**Die Reihe der „cyclischen Hydrazine“ vom Typ** (1), n = 3–6, wurde durch Synthese von (1), n = 4, komplettiert. In dieser Reihe erfolgt ein stetiger Übergang von der *s-trans*- zur *gauche*-Konformation.

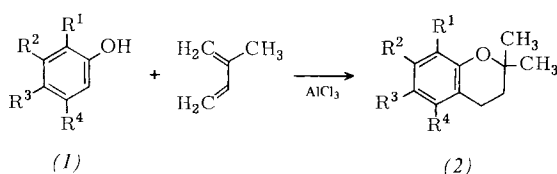


K. Kirste, W. Lüttke und P. Rademacher

Angew. Chem. 90, **726** ... 727 (1978)

Synthese und Konformationsverhalten von 1,1'-Biazetidinyll

**Substituierte 2,2-Dimethylchromane (2)** sind durch eine neue Synthese gut zugänglich geworden. Die Ausbeuten bezogen auf umgesetztes (1) betragen 90% und mehr.

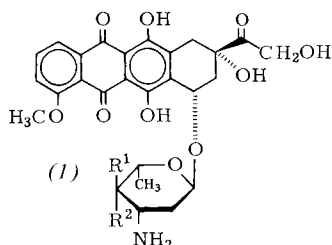


L. Bolzoni, G. Casiraghi, G. Casnati und G. Sartori

Angew. Chem. 90, **727** ...728 (1978)

Selektivität bei Reaktionen zwischen Metallphenolaten und Isopren; einfache Synthese von 2,2-Dimethylchromanen

**Daunosamin und seine Konfigurationsisomere** interessieren als Zuckerbestandteile antineoplastisch wirksamer Anthracycline wie (1),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = OH$ . Zur Darstellung von Modellverbindungen wurde ein neues Syntheseprinzip für diese Aminozucker entwickelt.

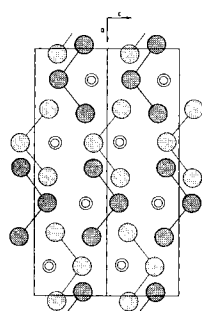


I. Dyong und R. Wiemann

Angew. Chem. 90, **728** ...731 (1978)

Ein leistungsfähiges Syntheseprinzip für Aminozucker vom Daunosamin-Typ

**Im System K/Te** war bisher nur die Verbindung  $K_2Te$  bekannt. Jetzt konnte  $K_2Te_3$  aus den Elementen synthetisiert werden. Laut Röntgen-Strukturanalyse enthält  $K_2Te_3$  gewinkelte  $Te_3$ -Kettenstücke.

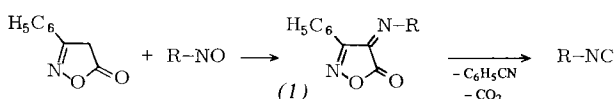


B. Eisenmann und H. Schäfer

Angew. Chem. 90, **731** (1978)

$K_2Te_3$ , das erste binäre Alkalimetallpolytellurid mit  $Te_3^{2-}$ -Ionen

**Die Synthese von Isocyaniden durch thermische Zersetzung der Isoxazolone (1)** in Lösung ist ein einfaches Verfahren, mit dem viele bisher unbekannte Aryl- und Heteroarylisocyanide in hohen Ausbeuten erhalten werden können. Durch Pyrolyse in der Gasphase lassen sich die Isocyanide zu den Nitrilen isomerisieren.

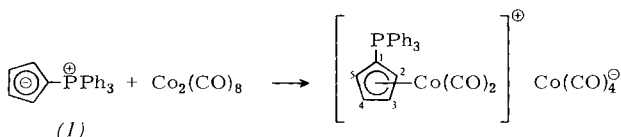


C. Wentrup, U. Stutz und H.-J. Wollweber

Angew. Chem. 90, **731** ...732 (1978)

Synthese von Aryl- und Heteroarylisocyaniden aus Nitroverbindungen

**Ein Ylidkomplex, der die Cyclotrimerisation von Alkinen katalysiert**, entsteht beim Zusammengeben des Ylids (1) mit  $Co_2(CO)_8$ . Der Komplex wurde durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

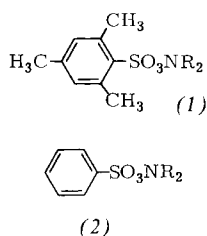
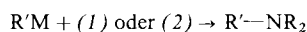


N. L. Holy, N. C. Baenziger und R. M. Flynn

Angew. Chem. 90, **732** ...733 (1978)

Synthese und Struktur von  $[(Ph_3P-C_5H_4)Co(CO)_2]^+[Co(CO)_4]^-$ ; Cyclotrimerisation von Alkinen mit diesem Ylidkomplex

**Die Synthese tertiärer Amine aus Organometallverbindungen** gelingt durch elektrophile Aminierung der „Carbanionen“  $R'^{\ominus}$  mit den Hydroxylaminderivaten (1) oder (2),  $R = Me$  oder Et. Der Anwendungsbereich dieser Reaktion wurde systematisch untersucht.



G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim und K. Wagner

Angew. Chem. 90, **733** ...734 (1978)

Elektrophile Aminierung von „Carbanionen“ mit *N,N*-Dialkyl-*O*-arylsulfonylhydroxylaminen