

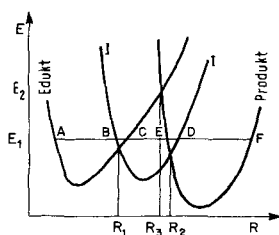
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 5
1979

Inhalt - Aufsätze

Zur Abstufung und Erweiterung der Woodward-Hoffmann-Regeln wird der Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen anders als herkömmlich untersucht. Die Reaktionen werden als elektronische Übergänge zwischen Edukt- und Produktzuständen betrachtet, wobei diese Zustände durch „quasiadiabatische“ Potentialflächen beschrieben werden. Dieser unorthodoxe Ansatz ermöglicht u. a., konzertierte von nicht konzertierten Reaktionen zu unterscheiden.

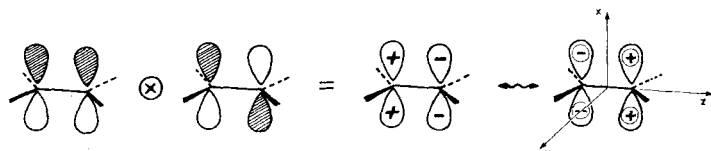


H. Metiu, J. Ross und G. M. Whitesides

Angew. Chem. 91, **363** ...379 (1979)

Eine Basis für die Orbitalsymmetrieregeln

Die große Kluft zwischen Theorie und Empirie bei der CD-Analyse kann durch Anwendung der „qualitativen MO-Theorie“ wenigstens teilweise überbrückt werden. Das Ziel sind Regeln für den Zusammenhang von Molekülgeometrie und CD-Vorzeichen.

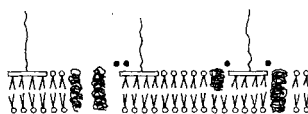


G. Snatzke

Angew. Chem. 91, **380** ...393 (1979)

Circulardichroismus und absolute Konformation: Anwendung der qualitativen MO-Theorie auf die chiroptischen Phänomene

Struktur/Funktions-Beziehungen bei biologischen Membranen lassen sich gut an der äußeren Membran Gram-negativer Bakterien untersuchen. Unter Verwendung von Mutanten ergab sich z. B., daß kleine hydrophile Moleküle die Membran auf einem anderen Weg als kleine hydrophobe Moleküle durchdringen.

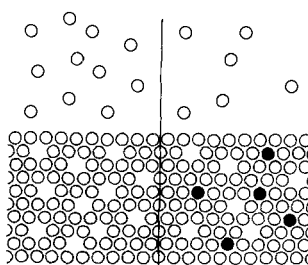


H. Nikaido

Angew. Chem. 91, **394** ...407 (1979)

Die Permeabilität der äußeren Bakterienmembran

Der Chemiker hat es vorwiegend mit Flüssigkeiten zu tun; zum Verständnis der Flüssigkeitseigenschaften und für quantitative Abschätzungen erweist sich das anschauliche Lochfehlstellenmodell als erstaunlich leistungsfähig.



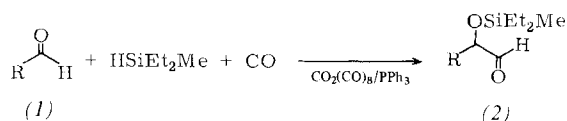
W. A. P. Luck

Angew. Chem. 91, **408** ...420 (1979)

Modellbetrachtung einfacher Flüssigkeiten

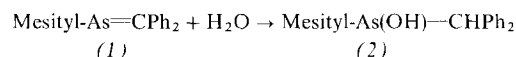
Inhalt - Zuschriften

Kettenverlängerung und Funktionalisierung von Aldehyden – wobei die Aldehydgruppe intakt bleibt – ermöglicht die unten skizzierte katalytische Reaktion. Die Produkte (2) sind nützliche, auf anderem Weg jedoch schwer zugängliche Zwischenstufen.

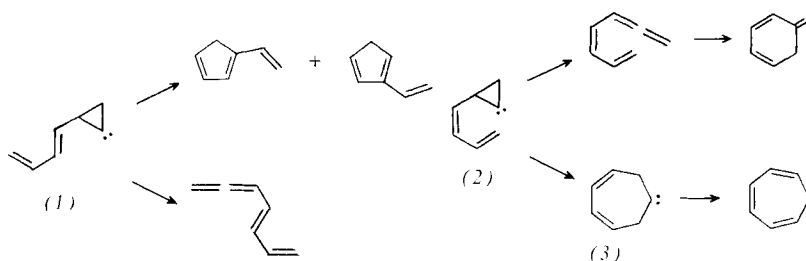


Polypeptide aus der Thymusdrüse werden im Hinblick auf ihre immunologische Funktion derzeit intensiv untersucht. Die Synthese des stark sauren, aus 28 Aminosäuren zusammengesetzten Peptids Thymosin α_1 in biologisch aktiver Form verbessert die Möglichkeiten für Forschung und – vielleicht – therapeutische Anwendung.

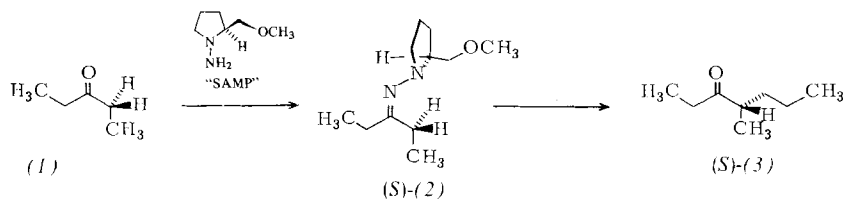
Eine lokalisierte As=C-Doppelbindung mit drei Arylresten zeichnet die neue Verbindung (1) aus. (1) addiert schon Spuren Wasser zu (2); diese Reaktion verläuft schneller als die Oxidation durch Luft.



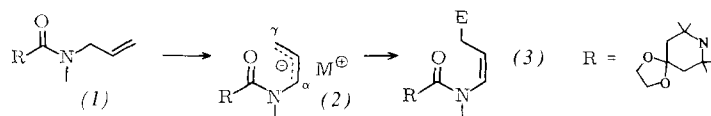
Die konfigurationsisomeren Carbene (1) und (2) – das erste Paar dieser Art – verhalten sich bei Carben-Carben-Umlagerungen bemerkenswert regiospezifisch. Die 1,5-C-Verschiebung (2) \rightarrow (3) ist neu.



Das chirale Ameisen-Alarmpheromon (S)-(3) und viele ähnliche Ketone konnten aus achiralen Vorstufen wie (1) praktisch enantiomerenrein synthetisiert werden. Das Hydrazone (S)-(2) wird nach Lithiierung mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ umgesetzt; das resultierende Hydrazone wird zum α -alkylierten Keton (S)-(3) gespalten.



Nur in γ -Stellung zum Stickstoff reagiert das Harnstoffderivat (2). $\text{M}=\text{MgBr}$, mit Elektrophilen. Das neue Reagens ist aus (1) und $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Ether}$ einfach zu bereiten und entspricht einem „Propionaldehyd-Homoenolat-Synthon“. (2), $\text{M}=\text{Li}$, bildet α - und γ -substituierte Produkte.



S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki und K. Kawamoto

Angew. Chem. 91, **421** ...422 (1979)

Katalytische Umwandlung von Aldehyden mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid zu höheren α -Siloxyaldehyden

Ch. Birr und U. Stollenwerk

Angew. Chem. 91, **422** ...423 (1979)

Synthese von Thymosin α_1 , einem Polypeptid des Thymus

T.C. Klebach, H. van Dongen und F. Bickelhaupt

Angew. Chem. 91, **423** ...424 (1979)

Mesityl(diphenylmethyl)arsan

U. H. Brinker und I. Fleischhauer

Angew. Chem. 91, **424** ...425 (1979)

Carben-Carben-Umlagerungen von *cis*- und *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylen

D. Enders und H. Eichenauer

Angew. Chem. 91, **425** ...427 (1979)

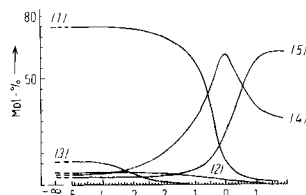
Asymmetrische Synthese von Ameisen-Alarmpheromonen – α -Alkylierung von acyclischen Ketonen mit praktisch vollständiger asymmetrischer Induktion

T. Hassel und D. Seebach

Angew. Chem. 91, **427** ...428 (1979)

Ein metallierter Allylharnstoff mit sterisch geschützter Carbonylgruppe als neuartiges „d³-Reagens“

Zur Aufklärung katalytischer Elementarschritte im System Ni^0/PPh_3 ($=\text{L}$)/Butadien wurden Ligandkonzentrations-Steuerungskarten erstellt (siehe z. B. rechts). Dazu wurde der Anteil der Butadien-Oligomere (1)–(5) in Abhängigkeit von $[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0$ bestimmt (Abszisse: $\lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0$).

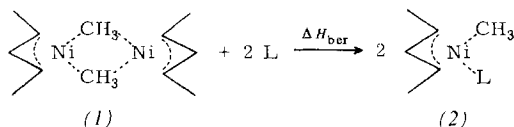


F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn

Angew. Chem. 91, **428** ...429 (1979)

Ligandkonzentrations-Steuerung im System Nickel(0)/Triphenylphosphan/Butadien

Für das Verständnis des steuernden Einflusses von Lewis-Basen bei der homogenen Übergangsmetallkatalyse sind Daten zur Charakterisierung der Metall-Ligand-Bindung von großem Interesse. Die Enthalpie der Reaktion von (1) mit L wurde für 22 Phosphorliganden L gemessen und nach „sterischen“ und „elektronischen“ Anteilen aufgeschlüsselt.

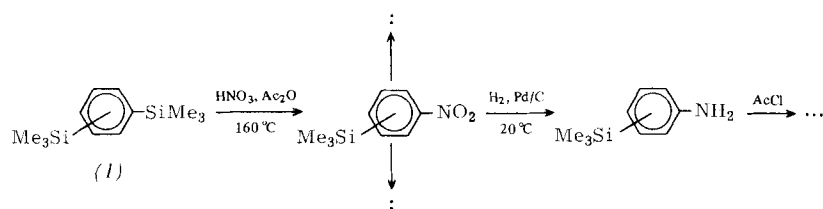


H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres

Angew. Chem. 91, **429** ...430 (1979)

Separation sterischer und elektronischer Effekte in den Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an einen Nickelkomplex

Der schrittweise Austausch der Me_3Si -Gruppen von leicht zugänglichem *ortho*-, *meta*- oder *para*-(1), kombiniert mit Abwandlungen der neu eingeführten Gruppen, ermöglicht die Synthese einer Vielfalt disubstituierter Benzolderivate. Der dirigierende Einfluß des ersten Substituenten auf den zweiten entfällt.

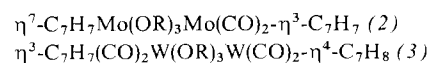


G. Félix, J. Dunoguès und R. Calas

Angew. Chem. 91, **430** ...432 (1979)

Regiospezifische Synthese difunktionalisierter Benzolderivate

Keine Analogie zwischen Molybdän und Wolfram wird bei der Umsetzung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_2\text{X}$ (1) mit NaOR beobachtet: (1), $\text{M}=\text{Mo}$, bildet die paramagnetische Verbindung (2) mit zwei Mo-Zentren unterschiedlicher Oxidationszahl. Im Falle von (1), $\text{M}=\text{W}$, wird dagegen überraschenderweise ein C_7H_7 -Ligand durch H^- zu einem C_7H_8 -Liganden reduziert; im diamagnetischen Komplex (3) gilt für beide W-Atome die 18-Elektronen-Regel.

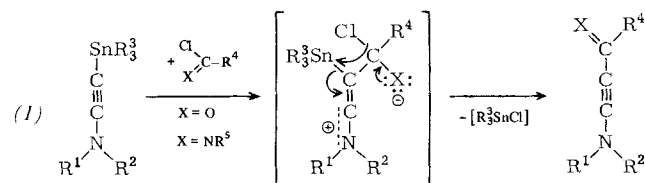


W. Schulze, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 91, **432** (1979)

Unsymmetrische, dreifach OR-verbrückte Zweikernkomplexe des Wolframs, $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W}(\text{OR})_3\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$

Die Einführung einer $\text{R}_2\text{N-C}\equiv\text{C}$ -Gruppe, z.B. in Carbonsäurechloride und Imidsäurechloride, gelingt mit dem Reagens (1). Die reaktive, CC-verknüpfte C_2 -Einheit im Produkt ermöglicht weitere Umsetzungen.

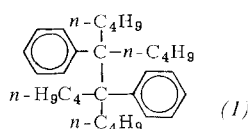


G. Himbert

Angew. Chem. 91, **432** ...433 (1979)

β -Stannylierte Inamine als Aminoethinylierungs-Reagens

1.638 Å lang ist die zentrale C—C-Bindung in 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyl-decan (1) – ein Rekord für nichtverbrückte Systeme. Der thermolabile Kohlenwasserstoff weist zahlreiche, zum Teil sehr enge intramolekulare H/H-Kontakte auf.

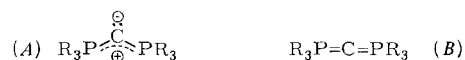


W. Littke und U. Drück

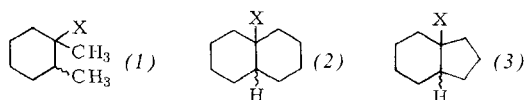
Angew. Chem. 91, **434** ...437 (1979)

Entdeckung einer außergewöhnlich langen, nicht überbrückten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

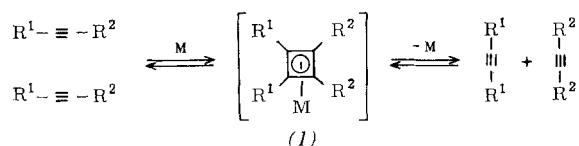
Der PCP-Valenzwinkel in kristallinen Carbodiphosphoranen und die Tribolumineszenz, die bei manchen Modifikationen z. B. von $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_3$ auftritt, werden schon länger in Zusammenhang gebracht. Die Suche nach weiteren strukturellen Besonderheiten führte jetzt zu einer vertieften Deutung dieses Phänomens und ergab u. a., daß sich die Bindungsverhältnisse in $\text{MePh}_2\text{PCPPh}_2\text{Me}$ mit der polaren Form (A) weit besser als mit der unpolaren Form (B) beschreiben lassen.



Reaktionen vom Typ $\text{RH} \rightarrow \text{ROH}$ führen selten zu einheitlichen Produkten. Mit substituierten Perbenzoesäuren lassen sich aber die cyclischen „Paraffine“ *cis*- und *trans*-(1) bis -(3), $\text{X} = \text{H}$, regio- und stereospezifisch in die entsprechenden Verbindungen mit $\text{X} = \text{OH}$ umwandeln. Offenkettige Alkane sind ebenfalls oxidierbar.

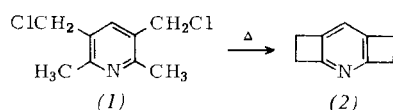


Der Mechanismus der Alkin-Metathese ist immer noch Gegenstand von Kontroversen. Wie die Blitzthermolyse einiger Komplexe (1) zeigte, sind sie als Zwischenstufen plausibel: Sie können in der Gasphase intermediäre Bis(alkin)cobalt-Komplexe bilden, die nach Rotation recycalisieren oder unter Freisetzung von Alkinen zerfallen.

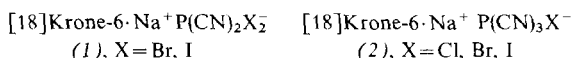


(1), $\text{M} = \text{CoCp}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$, $\text{HC}\equiv\text{C}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$, H

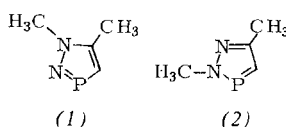
Das am stärksten gespannte Pyridinderivat, der Tricyclus (2), wurde durch Blitzpyrolyse synthetisiert. (2) scheint noch typisch „aromatische“ Eigenschaften zu haben.



Für hypervalente Phosphor(III)-Verbindungen (mit vier Liganden und einem freien Elektronenpaar am P-Atom) gibt es keine gut charakterisierten Beispiele. Jetzt konnten die Kronenether-stabilisierten Salze (1) und (2) kristallin isoliert werden.



Die isomeren 1H- und 2H-Diazaphosphole (1) bzw. (2) – formal ein Imino- bzw. ein Methylenphosphan – sollten sich chemisch und physikalisch unterscheiden. (2) ist bekannt; die Isolierung und Strukturaufklärung von (1) ermöglichte erstmals einen Vergleich: Demnach ist die cyclische 6π -Delokalisierung etwa ebenso groß wie in den Fünfring-Heterocyclen mit $-\text{CH}=\text{}$ statt $-\text{P}=\text{}$.



H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, Ch. Kappenstein und A. Frank

Angew. Chem. 91, **437** ...438 (1979)

Neue Aspekte zum Strukturproblem der Carbodiphosphorane R_3PCPR_3

W. Müller und H.-J. Schneider

Angew. Chem. 91, **438** ...439 (1979)

Regio- und stereospezifische Hydroxylierungen alicyclischer Kohlenwasserstoffe mit substituierten Perbenzoesäuren

J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt

Angew. Chem. 91, **439** ...440 (1979)

Cyclobutadien-Metall-Komplexe als potentielle Zwischenstufen der Alkin-Metathese: Blitzthermolyse substituierter η^4 -Cyclobutadien(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe

A. Naiman und K. P. C. Vollhardt

Angew. Chem. 91, **440** ...441 (1979)

1,2,4,5-Tetrahydro-dicyclobuta[*b,e*]pyridin

A. Schmidpeter und F. Zwaschka

Angew. Chem. 91, **441** ...442 (1979)

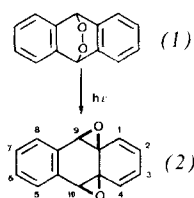
Cyanohalogenophosphate(III) – hypervalente Anionen mit λ^5 -Phosphor(III)

J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter und S. Pohl

Angew. Chem. 91, **442** ...443 (1979)

1H-1,2,3- σ^2 -Diazaphosphole – Bindungsausgleich in σ^2 -Phospholen

Die Umlagerung eines Epidioxids in eine Verbindung mit zwei Epoxidgruppen – bei Cycloalkadienen und bei substituierten Arenen bekannt – gelang jetzt auch am unsubstituierten (1) durch längere Bestrahlung ($\lambda > 435$ nm). (2) ist das thermolabile Primärprodukt der thermischen Isomerisierung von (1).

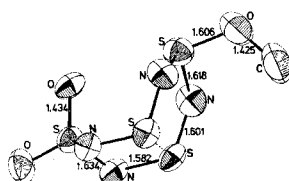
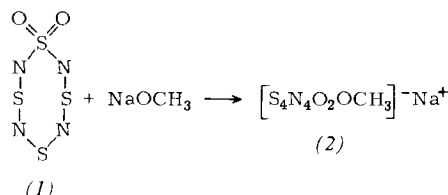


J. Rigaudy, A. Defoin und J. Baranne-Lafont

Angew. Chem. 91, **443** ...444 (1979)

syn-Anthracen-4a,10:9,9a-dioxid

Nucleophile Substitutionsreaktionen bei Schwefel-Stickstoff-Verbindungen waren bisher unbewiesen. Jetzt wurde aus (1) und NaOCH₃ quantitativ das überraschend stabile Salz (2) gewonnen, dessen Anion S-Atome mit drei unterschiedlichen Koordinationszahlen enthält.



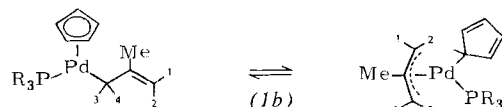
H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs und H. J. Korte

Angew. Chem. 91, **444** ...447 (1979)

Ein SN-Ring mit Schwefelatomen der Koordinationszahlen 2, 3 und 4 durch nucleophile Substitution

Interessante Strukturverhältnisse bei Palladiumkomplexen wurden am Beispiel von (1) beobachtet: (1a) geht in Lösung eine sehr rasche metallotrope Umlagerung ein, d. h. es hat eine fluktuierende Struktur, während sich beim homologen (1b) zwei Bindungsisomere ineinander umlagern.

σ -C₅H₅Pd(2-tBu- π -C₃H₄)PR₃ (1a)

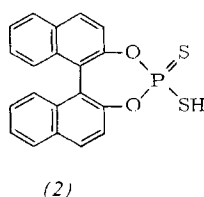
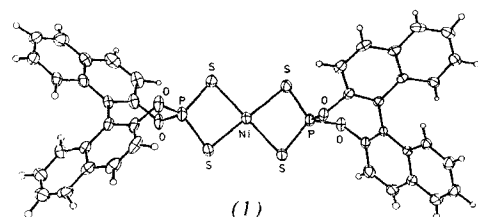


H. Werner und A. Kühn

Angew. Chem. 91, **447** ...448 (1979)

Strukturisomere Palladiumkomplexe des Typs C₅H₅Pd(2-RC₃H₄)L – Ein Beispiel für simultane π/σ - und σ/π -Umlagerung von zwei organischen Liganden

Der optisch aktive Ni^{II}-Komplex (1) konnte aus dem (+)-Methylbenzylammoniumsalz der (+)-Säure (2) und Nickelacetat gewonnen werden. Metallkomplexe von Dithiophosphor- und -phosphinsäuren interessieren u. a. als vorteilhafte Adsorbentien zur chromatographischen Trennung von Lewis-Basen.

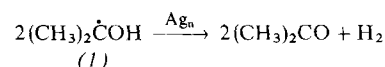


E. W. Hoffmann, W. Kuchen, W. Poll und H. Wunderlich

Angew. Chem. 91, **448** ...449 (1979)

(-)-₅₇₉-Bis[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II), der erste Dithiophosphatokomplex mit axialer Chiralität

Kurzlebige Radikale wie (1) können zu ungewöhnlichen Reaktionen gezwungen werden, wenn man sie in Gegenwart eines Metallkolloid-Katalysators in wässriger Lösung erzeugt. Statt zu kombinieren, zu disproportionieren oder zu dismutieren, beteiligen sich die Radikale (1) an einem Redoxprozeß, der zur H₂-Entwicklung führt, summarisch nach:



A. Henglein

Angew. Chem. 91, **449** ...450 (1979)

Katalyse der Wasserstoffbildung aus einem organischen Radikal in wässriger Lösung durch kolloidales Silber

Neue Geräte und Chemikalien A-86

Bezugsquellen B-40

Neue Bücher 450

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

Konkordanz (April-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den April-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. Int. Ed. Engl.	
91(1979)		18(1979)		18(1979)	
259	D. Seebach	239	335	A. Caruana und H. Kisch	328
279	K. Bott	259	336	J. Kleinschroth und H. Hopf	329
286	B. J. Schmitt	273	337	B. Arnold und M. Regitz	320
309	H.-J. Doelle und L. Riekert	266	337	G. Wulff, U. Schröder und W. Schmidt	309
316	E. Fitzer und D. Hegen	295	341	W. Himmele, W. Bremser und H. Siegel	320
325	R. R. Schmidt und R. Angerbauer	304	341	K. H. Ebert, H. J. Ederer und A. M. Basedow	321
326	G. Schnorrenberg und W. Steglich	307	343	M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L. R. Subramanian	322
327	G. Maier und F. Köhler	308	343	H. Schäfer, R. Laumanns, B. Krebs und G. Henkel	325
328	J. Pfordt und G. Spiteller	305	344	H. tom Dieck und A. Kinzel	324
329	R. W. Hoffmann und H.-J. Zeiß	306	345	E. O. Fischer und P. Friedrich	327
329	U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Sprotte und W. Jung	310	346	R. Huisgen und H.-U. Reißig	330
330	U. Schmidt und D. Heermann	308	347	R. Huisgen, W. Bihlmaier und H.-U. Reißig	331
331	G. Schröder und W. Witt	311	348	W. Hub, S. Schneider und F. Dörr	323
332	W. Gilb und G. Schröder	312	355	D. Van Broeck, Z. Janousek, R. Merényi und H. G. Viehe	333
333	G. Ertl, V. Kiener, W. Ostertag und G. Wunsch	313	356	A. Bino und F. A. Cotton	332
334	K.-H. König, Ch. Reitel, D. Mangold, K.-H. Feuerherd und H.-G. Oeser	319	357	T. Gasparis, H. Nöth und W. Storch	326

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. Weissmerl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 36 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 31 Telex 465 516 vchwh d

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

Abbestellungen: Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres.

Anzeigen: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 20a vom 1. 10. 1978.



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 286. — zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. 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) 791 71. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671—600 Frankfurt.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den 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: \$ 155.00 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