

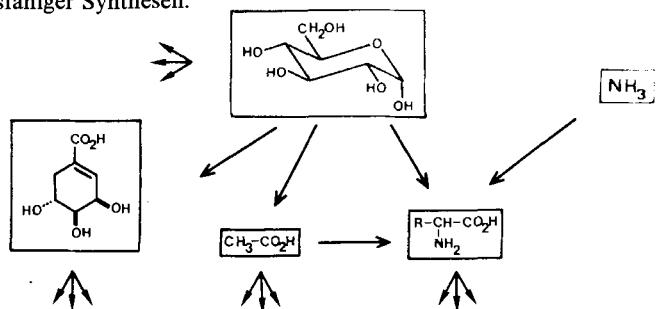
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

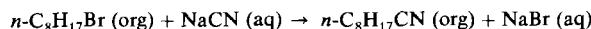
91/ 6
1979

Inhalt - Aufsätze

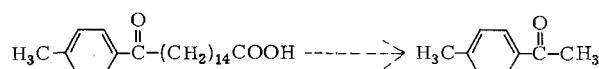
Umfangreiche Gruppen von Naturstoffen gehen jeweils aus der gleichen Biosynthese-Vorstufe – dem Schlüsselbaustein – hervor. Beispiele sind D-Glucose, Shikimisäure, Essigsäure und Aminosäuren. Die Umwandlung der Schlüsselbausteine in Naturstoffe gibt in der Chemie ein Vorbild für die Entwicklung leistungsfähiger Synthesen.



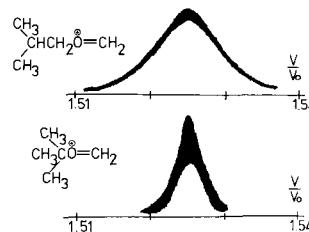
Vorteile der heterogenen Katalyse und der Phasentransfer-Katalyse sind in der Dreiphasen-Katalyse (TPC) vereint. Bei dieser neuen Methode liegen der Katalysator, das Substrat und das Reagens in gesonderten Phasen vor. Ein Beispiel für eine TPC-Reaktion ist der Br/CN-Austausch in Gegenwart des festen Katalysators (1).



Der Einfluß einer gezielt aufgebauten Mikroumgebung auf die Reaktivität wurde an Verbindungen untersucht, die oberflächenaktive und photoreaktive Gruppen im gleichen Molekül enthalten. Deutliche Effekte der Mikroumgebung treten u. a. bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen, Photoeliminierungen an Ketonen sowie Ligandenaustausch- und Photoredoxprozessen auf.



Übergangssignale in Massenspektren („metastabile Peaks“) – bisweilen als Ärgernis empfunden – enthalten grundlegende Informationen zur Gasphasenchemie von Ionen. Die Übergangssignale kommen durch zeitlich verzögerte Dissoziation der in der Ionenquelle erzeugten Ionen zustande.



B. Franck

Angew. Chem. 91, 453 ... 464 (1979)

Schlüsselbausteine der Naturstoff-Biosynthese und ihre Bedeutung für Chemie und Medizin

S. L. Regen

Angew. Chem. 91, 464 ... 472 (1979)

Dreiphasen-Katalyse
[Neue synthetische Methoden (27)]

D. G. Whitten

Angew. Chem. 91, 472 ... 483 (1979)

Photochemische Reaktionen oberflächenaktiver Moleküle in Systemen monomolekularer Schichten – Steuerung der Reaktivität durch die Umgebung

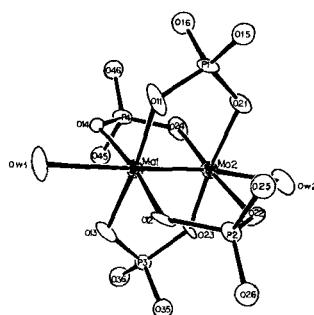
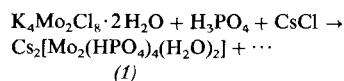
R. D. Bowen, D. H. Williams und
H. Schwarz

Angew. Chem. 91, 484 ... 495 (1979)

Chemie isolierter Kationen

Inhalt - Zuschriften

Eine „simple“ vierfach überbrückte Mo=Mo-Dreifachbindung befindet sich im purpurroten Komplex (1), der durch langsames Vermischen der unten angegebenen Reaktanden entsteht. „Simple“ M=M-Bindungen enthalten keine δ -Bindung ($\sigma^2 \pi^4$).

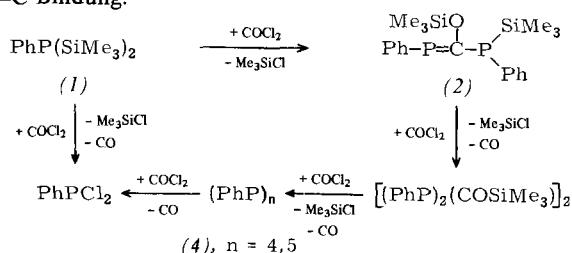


A. Bino und F. A. Cotton

Angew. Chem. 91, 496 ... 497 (1979)

Eine leicht erhältliche, luftbeständige Verbindung mit Mo=Mo-Dreifachbindung

Drei Zwischenstufen der Chlorierung von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Phosgen konnten isoliert und zum Teil charakterisiert werden. Hervorzuheben ist die offenkettige Verbindung (2) mit $\text{P}=\text{C}$ -Bindung.

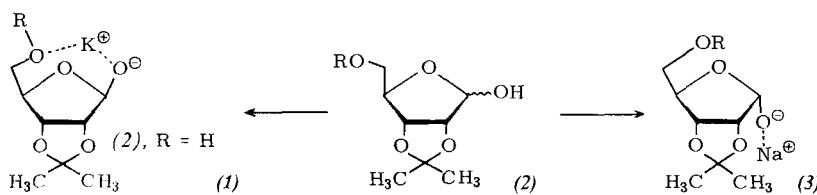


R. Appel und V. Barth

Angew. Chem. 91, 497 (1979)

Stufenweise Umsetzung von Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosgen – Isolierung eines (Phosphinomethylen)-phosphans

α - und β -Disaccharidsynthesen, die ohne Verwendung von Halogenosen und Schwermetallen auskommen, haben viele Vorteile. Je nach Art und Größe des 5-O-Substituenten R wird (1) zu (2) ($\text{R} = \text{H}$) oder (3) ($\text{R} = \text{CPh}_3, \text{iBuMe}_2\text{Si}$) metalliert; (2) ist Vorstufe von β - und (3) von α -Disacchariden.

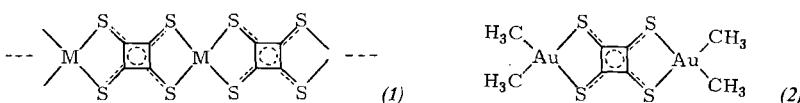


R. R. Schmidt und M. Reichrath

Angew. Chem. 91, 497 ... 499 (1979)

Einfache, hochselektive α - und β -Disaccharidsynthesen aus 1-O-metallierten D-Ribofuranosen

Organometallverbindungen mit Kettenstruktur wie (1) interessieren als potentielle eindimensionale elektrische Leiter. Ein Beispiel für (1) ist $\text{Ni}_{25}(\text{C}_4\text{S}_4)_{26}\text{K}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ ($\text{x} \approx 8$); die Leitfähigkeit des gepreßten Pulvers bei 20°C beträgt $5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der monomere Komplex (2) lässt sich voltammetrisch in zwei Stufen irreversibel reduzieren.

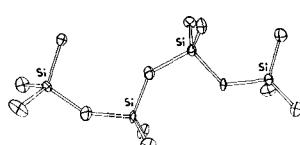


F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald

Angew. Chem. 91, 499 ... 500 (1979)

Übergangsmetall-Komplexe mit dem Dianion der Tetrathioquadratsäure als brückenbildendem Bischelat-Liganden

Ein neues kettenförmiges Silicat-Oligoanion, das erste Tetrasilicat, wurde als zinnoberrotes Silbersalz durch Umsetzung von Ag_2O mit SiO_2 (Tiefsquarz) unter erhöhtem Sauerstoffdruck bei $500\text{--}600^\circ\text{C}$ synthetisiert. Eine Röntgen-Strukturanalyse liegt vor.

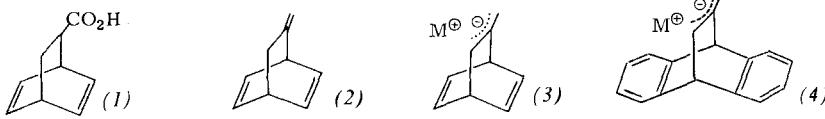


M. Jansen und H.-L. Keller

Angew. Chem. 91, 500 (1979)

$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$, das erste Tetrasilicat

7-substituierte Bicyclo[2.2.2]octadiene wie (1) und (2) interessieren u. a. als Vorstufen für das potentiell antiaromatische Anion von (3) und dessen Dibenzo-Analogon (4). (1) ist aus Dihydropthalsäure und Methylacrylat (Diels-Alder-Reaktion, Elektrolyse, Verseifung) erhältlich.

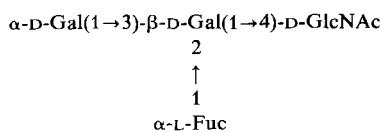


R. Gompper und K.-H. Etzbach

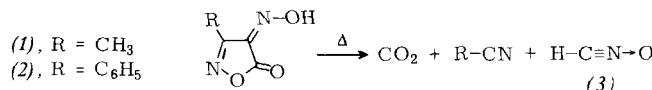
Angew. Chem. 91, 500 ... 501 (1979)

Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-carbonsäure und 7-Methylen-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien

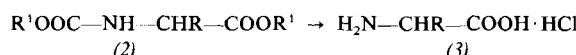
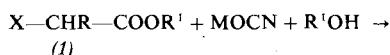
Die Blutgruppensubstanzen im AB0-System enthalten Kohlenhydratketten, von deren Struktur u. a. die Verträglichkeit von Spender- und Empfängerblut bei Transfusionen abhängt. Das terminale Tetrasaccharid (Typ 2) der B-Substanz wurde nun auf dem „Imidatweg“ synthetisiert.



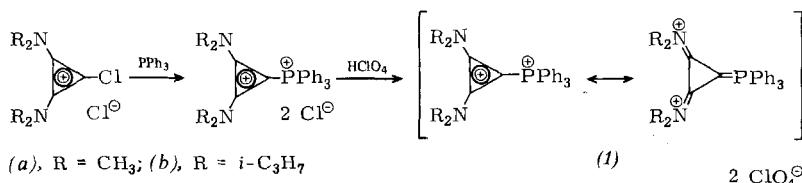
Eine ungefährliche Synthese der Knallsäure (3) gelingt durch Blitzpyrolyse des Oxims (1) oder (2). Bei dieser Methode wird – anders als bei älteren Synthesen – das Arbeiten mit den stark explosiven Metallfulminaten vermieden.



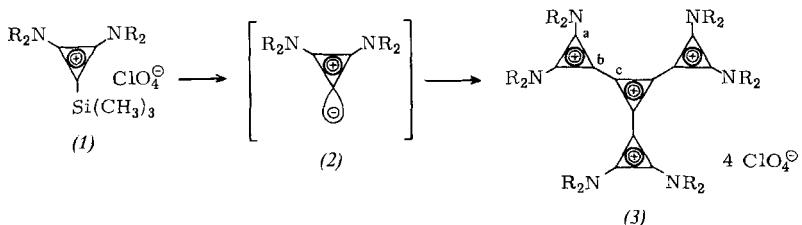
Chemisch synthetisierte α -Aminosäuren als Nahrungs- und Futtermittelzusatz werden schon heute gebraucht. Nachteile früherer Syntheseverfahren lassen sich mit der Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) vermeiden, die z. B. in 52% Gesamtausbeute zu Lysin führt (X = Cl, Br; R' = Me, Et; M = K, Na, Li).



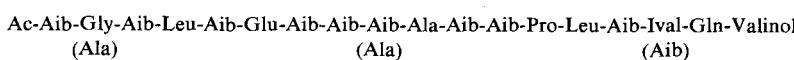
Das erste Kation mit Hetero[3]radialen-Grenzstruktur ist im Salz (1) enthalten. Für seine Bildung erscheint eine Eliminierungs/Additions-Reaktion plausibel, die über ein nucleophiles Carben verläuft. Derartige Reaktionen waren bisher im C₃⁺-System nicht bekannt.



Das erste Tetracarbenium-Ion wurde jetzt als Tetraprochlorat (3) aus der ebenfalls neuen Silyl-substituierten C₃⁺-Verbindung (1) synthetisiert. Die experimentellen Befunde legen das intermediäre Auftreten des freien nucleophilen Carbens (2) nahe (R = Isopropyl).



Als Modellsystem für die Nervenreizleitung kommt das Peptid-Antibioticum Trichotoxin A-40 in Betracht. Die erste vollständige Sequenzbestimmung gelang, nachdem erkannt worden war, daß das Peptid mit wasserfreier Trifluoressigsäure sehr selektiv fragmentiert werden kann. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an α -Aminoisobuttersäure (Aib).



M.-L. Milat und P. Sinay

Angew. Chem. 91, 501...502 (1979)

Synthese der antigenen Determinante der Blutgruppensubstanz B: Das Tetrasaccharid vom Typ 2

C. Wentrup, B. Gerecht und H. Briehl

Angew. Chem. 91, 503...504 (1979)

Neue Knallsäuresynthese

F. Effenberger und K. Drauz

Angew. Chem. 91, 504...505 (1979)

Neue Synthese von Aminosäuren aus Halogenkarbonsäureestern

R. Weiss, C. Priesner und H. Wolf

Angew. Chem. 91, 505...506 (1979)

Struktur und Bildungsweise von Triorganylphosphonio-cyclopropenylum-Ionen

R. Weiss, M. Hertel und H. Wolf

Angew. Chem. 91, 506...507 (1979)

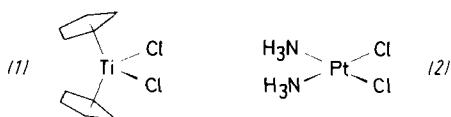
Synthese eines donorschustituierten Tris(cyclopropenyl)cylopropenylum-salzes

H. Brückner, W. A. König, M. Greiner und G. Jung

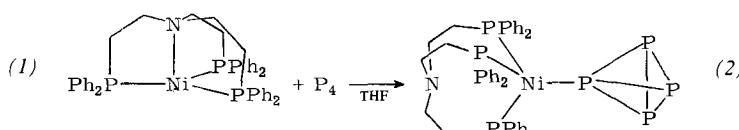
Angew. Chem. 91, 508...509 (1979)

Die Sequenzen des membranmodifizierenden Peptid-Antibioticums Trichotoxin A-40

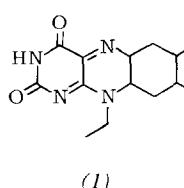
Die cancerostatische Wirksamkeit von Metallkomplexen kann an Mäusen getestet werden, denen man Tumorzellen und 24 h später das zu prüfende Präparat injiziert. (1) – u. a. wegen seiner strukturellen Ähnlichkeit mit dem Antitumor-Agens (2) ausgewählt – zeigte bei solchen Tests eine Heilungsquote im therapeutischen Bereich von über 80%.



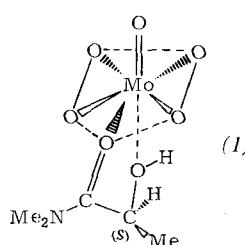
Ein intaktes P_4 -Moleköl als η^4 -Ligand ist im Komplex (2) an Ni^0 koordiniert. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, ist das Nickelatom annähernd tetraedrisch von den drei Phosphoratomen des zusätzlichen Liganden „ np_3 “ und einem Phosphoratom der P_4 -Einheit umgeben.



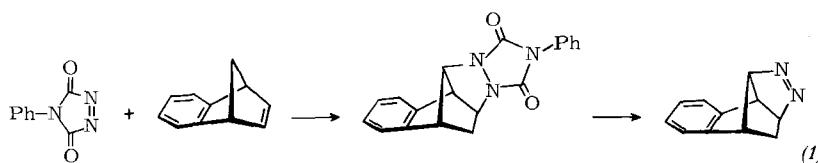
Pteridine und Flavine könnten unter präbiotischen Bedingungen aus Aminosäuren und den aus NH_3 , CO_2 und H_2O erhältlichen Verbindungen Allophansäure, Guanidinoacidsäure, Biuret und Formamidin entstanden sein. Diese Vorstellung wird durch den Nachweis von Stoffen wie (1) in thermolysierten Aminosäuregemischen gestützt.



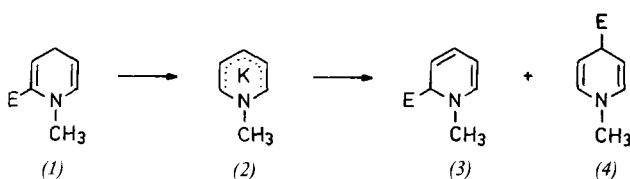
Asymmetrische Synthesen nicht funktionalisierter Oxirane ermöglicht der neue optisch aktive Mo^{VI} -Peroxokomplex (1). So wurden u. a. Propen, 1-Buten und 3-Methyl-1-buten mit ca. 29, 31 bzw. 16% optischer Ausbeute (Enantiomerenüberschuss) zum entsprechenden *R*-Oxiran epoxidiert. Bisher konnten nur aktivierte Olefine (Styrole, Allylalkohole etc.) asymmetrisch epoxidiert werden.



Polycyclische Kohlenwasserstoffe mit dem Strukturelement $—N=N—$ sind als Vorläufer für Diradikale von Interesse. (1) und ähnliche Verbindungen können durch die unten skizzierte ungewöhnliche Cycloaddition bequem hergestellt werden.



Ein organometallisches 8π -System (2) konnte durch Umsetzung von (1) mit Trimethylsilylmethylkalium erzeugt werden. Die Zwischenstufe (2) ist bei $-50^\circ C$ mäßig beständig und reagiert mit MeI zu (3) und (4), $E = Me$ (1:1), und mit Me_3SiCl zu (4), $E = Me_3Si$.



H. Köpf und P. Köpf-Maier

Angew. Chem. 91, 509 (1979)

Titanocen-dichlorid – das erste Metallocen mit cancerostatischer Wirksamkeit

P. Dapporto, S. Midollini und L. Sacconi

Angew. Chem. 91, 510 (1979)

tetrahedro-Tetraphosphor als einzähniger Ligand in einem Nickel(0)-Komplex

B. Heinz, W. Ried und K. Dose

Angew. Chem. 91, 510 ... 511 (1979)

Thermische Erzeugung von Pteridinen und Flavinen aus Aminosäuregemischen

H. B. Kagan, H. Mimoun, C. Mark und V. Schurig

Angew. Chem. 91, 511 ... 512 (1979)

Asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine mit einem optisch aktiven Molybdän(VI)-peroxokomplex

W. Adam, O. De Lucchi und I. Erden

Angew. Chem. 91, 512 ... 515 (1979)

Polycyclische Azoalkane durch dipolare Cycloaddition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an gespannte bicyclische Olefine

M. Schlosser und P. Schneider

Angew. Chem. 91, 515 ... 517 (1979)

Metallierung von Pyranen und Dihydropyridinen: Wann ist ein 8π -System erschwinglich?

Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester ist ein wertvoller Cycloadditionspartner – dies wurde jetzt an mehreren Beispielen bestätigt – nur ist er nicht ganz so neu, wie das im Februar-Heft auf S. 157 zu lesen stand. Die erste Synthese veröffentlichten Hopf et al. kurz vorher in den Chemischen Berichten.

G. Weber, K. Menke und H. Hopf

Angew. Chem. 91, 517 (1979)

[2+4]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester

Die Einlagerung von Edelgasen in Wirtsgitter – $\text{CdPt}(\text{CN})_6$ z. B. nimmt pro Formeleinheit 1.046 Kr oder 1.128 Xe auf, wenn die Kristalle in Gegenwart des Gases (64 bar) gezüchtet werden – entspricht einer Verdichtung (≥ 118 bar). Für technische Zwecke ist $\text{CdPt}(\text{CN})_6$ allerdings zu teuer. Die Hohlräume der (edelgasfreien) Käfigstruktur bleiben erstaunlicherweise bei Kristallisation aus Wasser leer.

M. Kämper, M. Wagner und A. Weiß

Angew. Chem. 91, 517 ... 518 (1979)

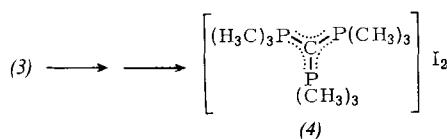
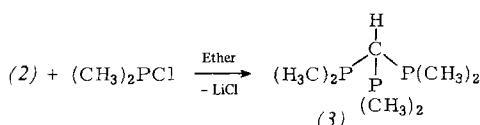
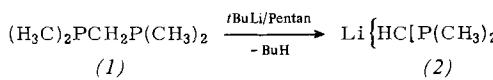
Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallcyanide

Die Stabilisierung eines negativ geladenen C-Atoms durch drei PMe_3 -Liganden gelingt so vorzüglich, daß die resultierende Verbindung (4) gegen Luft, Wasser und sogar Trifluoressigsäure beständig ist und sich erst bei ca. 330°C zersetzt. Laut Röntgen-Strukturanalyse ist $[\text{C}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$ trigonal-planar. Das Ylid (4) ist aus dem ebenfalls neuen Trisphosphan (3) über das Lithiumsalz [analog (1) \rightarrow (2)] und dessen Umsetzung mit MeI synthetisiert worden.

H. H. Karsch, U. Schubert und D. Neugebauer

Angew. Chem. 91, 518 ... 519 (1979)

Methylidintris(dimethylphosphoran)



H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert

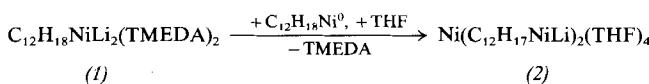
Angew. Chem. 91, 519 ... 520 (1979)

Ein Phosphorylid mit symmetrisch mesomeriestabilisiertem sp^2 -Carbanion

Drei linear angeordnete Nickelatome sowie zwei koordinativ ungesättigte Li- und zwei pentakoordinierte C-Atome zeichnen den neuen Komplex (2) aus ($\text{C}_{12}\text{H}_{18} = \text{all-cis-1,5,9-Cyclododecatrien}$). (2), das als Nebenprodukt bei der Lithiierung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ entsteht, wurde aus (1) in 30% Ausbeute erhalten.

K. Jonas, C. Krüger und J. C. Sekutowski

Angew. Chem. 91, 520 ... 521 (1979)

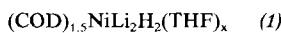


Ein neuer Lithium-Nickel-Mehrkernkomplex: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$

Lithium-Nickel(0)-Systeme sind für manche Überraschungen gut: So reagieren (COD_2Ni und Li in Tetrahydrofuran zu ($\text{COD}_2\text{NiLi}_2(\text{THF})_4$), das mit H_2 unter Normaldruck zum neuen „Lithiumhydrid“ (1) reduziert werden kann. (1) lagert sich im Gegensatz zu LiH an C=C-Doppelbindungen an; mit Ethylen entsteht $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$.

K. Jonas und K. R. Pörschke

Angew. Chem. 91, 521 ... 522 (1979)



Nickel(0)-induzierte Synthese von Ethyllithium aus Lithium, Wasserstoff und Ethylen

Neue Geräte und Chemikalien A-104

Bezugsquellen B-49

Neue Bücher 522

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

Konkordanz (Mai-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Mai-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.
91 (1979)	18 (1979)	91 (1979)	18 (1979)
363 H. Metiu, J. Ross und G. M. Whitesides	377	432 G. Himbert	405
380 G. Snatzke	363	434 W. Littke und U. Drück	406
394 H. Nikaido	337	437 H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, Ch. Kappensteiner und A. Frank	408
408 W. A. P. Luck	350	438 W. Müller und H.-J. Schneider	407
421 S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki und K. Kawamoto	393	439 J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt	409
422 Ch. Birr und U. Stollenwerk	394	440 A. Naimann und K. P. C. Vollhardt	411
423 T. C. Klebach, H. van Dongen und F. Bickelhaupt	395	441 A. Schmidpeter und F. Zwaschka	411
424 U. H. Brinker und I. Fleischhauer	396	442 J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter und S. Pohl	412
425 D. Enders und H. Eichenauer	397	443 J. Rigaudy, A. Defoin und J. Baranne- Lafont	413
427 T. Hassel und D. Seebach	399	444 H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs und H. J. Korte	415
428 F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn	400	447 H. Werner und A. Kühn	416
429 H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres	401	448 E. W. Hoffmann, W. Kuchen, W. Poll und H. Wunderlich	415
430 G. Félix, J. Dunoguès und R. Calas	402	449 A. Henglein	418
432 W. Schulze, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler	404		

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:

O. Smrekar, G. Kruse
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: 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) 79171. 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 Zeitungsvertrieb 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. Second-class postage paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Airfreighted 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

