

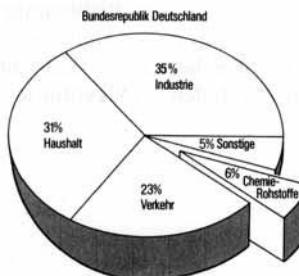
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

92/ 2
1980

Inhalt - Aufsätze

Erdöl, Erdgas und Kohle werden zur Zeit nicht nur als Rohstoffe für die chemische Industrie verwendet, sondern vor allem als Energieträger. Eine der dringlichsten Zukunftsaufgaben ist die Aufhebung dieser Doppelfunktion und bessere Nutzung der fossilen Ressourcen. Lösungsmöglichkeiten werden am Beispiel der Kunststoffe gezeigt (rechts: Erdölverwendung 1976).



K. Weissermel

Angew. Chem. 92, 75...83 (1980)

Rohstoff-Polymer-Verbund – heute und morgen

Komponenten des Blutgerinnungssystems, Immunglobuline, Lipoproteine und viele andere Proteine – insgesamt über 100 – konnten mit neuen Techniken aus Blutplasma isoliert werden. Einige so gewinnbare biologisch aktive Proteine haben große prophylaktische und therapeutische Bedeutung. Das kostbare Plasma ist für Transfusion eigentlich „zu schade“.

H.-G. Schwick und H. Haupt

Angew. Chem. 92, 83...95 (1980)

Chemie und Funktion der Human-Plasmaproteine

Der von der Elektronik kommende Innovationsschub bei der Verarbeitung optischer Informationen stellt an den Chemiker neue Anforderungen: Neben den chemischen treten verstärkt die elektrischen Eigenschaften der Materie in den Vordergrund. Für die Herstellung von Flachdruckformen durch Elektrophotographie ohne Film eignen sich z. B. CdS, ZnO und organische Heterocyclen wie Oxazole und Benzothiazole.

H. W. Vollmann

Angew. Chem. 92, 95...106 (1980)

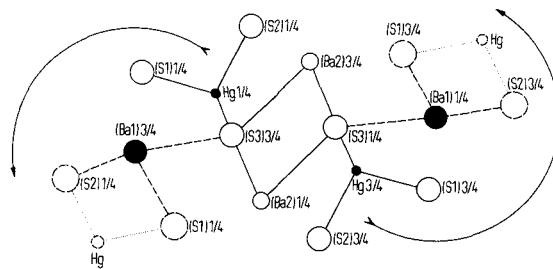
Neue Technologien zur filmlosen Herstellung von Druckformen

Vor über 160 Jahren schuf Berzelius in einem genialen Wurf die chemische Formelsprache, die wir noch heute fast unverändert benutzen. Für anorganische Festkörper ist sie allerdings bei weitem nicht aussagekräftig genug. Auch die neueren Vorschläge befriedigen nicht völlig. Der Beitrag endet mit der Frage: Wann kommt der neue Berzelius?

R. Hoppe

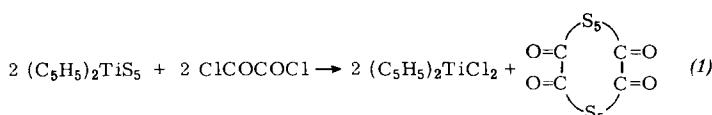
Angew. Chem. 92, 106...121 (1980)

Zur Formelsprache der Chemiker

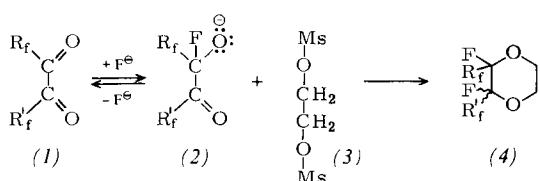


Inhalt - Zuschriften

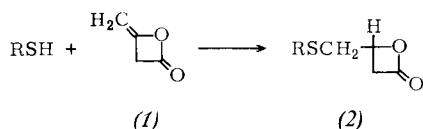
Der erste 14gliedrige Ring in der Schwefel-Chemie ist in $S_{10}(CO)_4$ (1) enthalten. Die bei Raumtemperatur stabile Verbindung bildet gelbe Kristalle und liegt in der erwarteten Konformation vor.



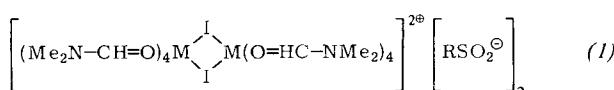
Einseitig perfluorierte Dioxane vom Typ (4) sind aus Dicarbonylverbindungen (1), Ethylendimesylat (3) und KF (1:1:2) erhalten worden. Die Synthese ist verallgemeinerungsfähig (Ms = Methansulfonyl, Rf, Rf' = F, CF3).



Reaktionen von RSH mit Diketen (1) hängen sehr stark von den Bedingungen ab. Die säurekatalysierte Umsetzung von Alkanthiolen mit (1) verläuft wie die Photo- oder Radikalreaktion zum Lacton (2). Aus den bisherigen Befunden konnte dies nicht abgeleitet werden. (2) ergibt mit Alkoholen γ -(Alkylthio)crotonsäureester.

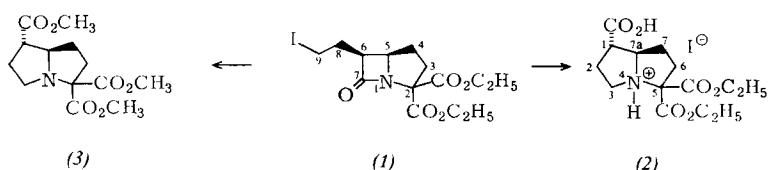


Reaktionen typischer Übergangsmetalle mit Alkylhalogeniden laufen normalerweise nur nach chemischer oder physikalischer Aktivierung der Metalle ab. Jetzt konnte handelsübliches Fe-, Co- und Ni-Pulver mit Perfluoralkyliodiden ($R-I$) unter milden Bedingungen umgesetzt werden: In Gegenwart von SO_2 bilden sich in Dimethylformamid bei Raumtemperatur die Alkansulfinate (1) mit zweikernigem Kation.



Ein krisensicherer Zugang zu Basisprodukten ist für die chemische Industrie angesichts der Verknappungstendenzen bei Rohöl von aktuellem Interesse. Mit Mn-dotierten Aluminosilicaten als Katalysatoren gelang es nun, aus Methanol ein überraschend enges Produktspektrum mit hohem Anteil an Ethylen und Propen zu erhalten. Methanol ist über Synthesegas im Prinzip aus allen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen zugänglich.

1,5,5-Trifunktionalisierte Pyrrolizidine bilden sich unter Ringerweiterung aus dem β -Lactam (1) in Gegenwart von $NaOCH_3$. Bei Einwirkung von Säuren entsteht das Salz (2). Aus dem Ester (3) lässt sich sterisch einheitliche 1,5-Pyrrolizidindicarbonsäure gewinnen.



H. W. Roesky, H. Zamankhan, J. W. Bats und H. Fuess

Angew. Chem. 92, 122 (1980)

Synthese und Kristallstrukturanalyse von Decathiacyclotetradecan-6,7,13,14-tetraon, $S_{10}(CO)_4$

W. Schwertfeger und G. Siegemund

Angew. Chem. 92, 123 (1980)

1,4-Dioxane mit vier Fluor- und/oder Trifluormethylsubstituenten an C^2 und C^3 aus vicinalen Perfluordicarbonylverbindungen

U. Hertenstein

Angew. Chem. 92, 123...124 (1980)

Zur Addition von Alkanthiolen an Diketen

K. von Werner und H. Blank

Angew. Chem. 92, 124...125 (1980)

Direktsynthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-perfluoralkansulfinaten: Eine SO_2 -assistierte Addition von Alkylhalogeniden an Übergangsmetalle

F. A. Wunder und E. I. Leupold

Angew. Chem. 92, 125...126 (1980)

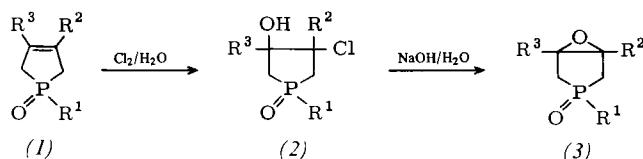
Ein selektiver Weg zu Ethylen und Propen aus Methanol

F. Cavagna, A. Linkies, H. Pietsch und D. Reuschling

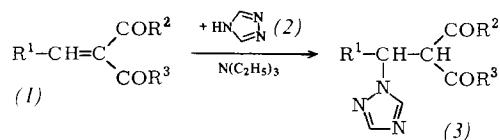
Angew. Chem. 92, 126 (1980)

Pyrrolizidine durch Umlagerung von β -Lactamen

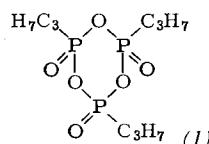
Die Epoxidierung von Phospholenoxiden (1) zu (3) gelingt nahezu quantitativ auf dem unten skizzierten Weg und ist somit älteren Verfahren überlegen. Das Zwischenprodukt (2) braucht nicht isoliert zu werden. Bei einem der Diastereomere von (2a), $R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = CH_3$, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.



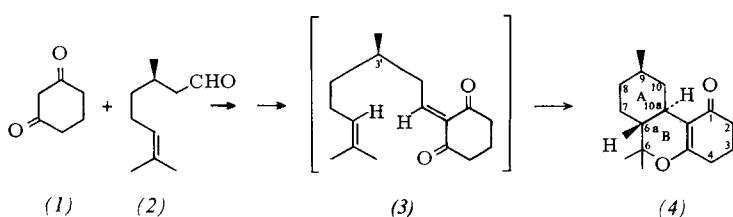
Fungicid wirksame Triazolderivate (3) wurden durch Anlagerung von Triazol (2) an die α,β -ungesättigten Dicarbonylverbindungen (1) hergestellt. Die entsprechenden Pyrazolderivate sind wirkungslos.



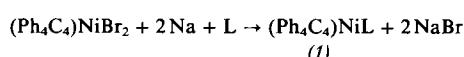
Alkylphosphonsäureanhydride wie (1) werden als Kondensationsmittel für Peptidsynthesen empfohlen. Ein Vorteil von (1) gegenüber Di-cyclohexylcarbodiimid (DCC) besteht darin, daß kein schwerlösliches Folgeprodukt auftritt. Hinsichtlich Ausbeute und Racemisierungsgrad ist die neue Methode den verbesserten DCC-Techniken ebenbürtig, in Einzelfällen überlegen.



Das Grundgerüst (4) des Tetrahydrocannabinols mit *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B kann aus dem Diketon (1) und (*R*)-Citronellal (2) in optisch reiner Form erhalten werden. Schlüsselschritt ist die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion (bei 20 °C) der Heterodien-Zwischenstufe (3). – Derivate von (4) interessieren u. a. zur Therapie des grünen Stars.



Nickel(0)-Komplexe mit nur einem Tetraphenylcyclobutadien-Liganden (Ph_4C_4) und einem Cycloalken-Liganden (L) sind überraschend einfach zugänglich, z. B. durch längeres Rühren der unten angegebenen Reagentien in Ether bei $-50^\circ C$. (1a) und (1b), grüne Kristalle, zersetzen sich erst bei 220 bzw. $260^\circ C$. [(1a), L = 1,5-Cyclooctadien; (1b), L = Cyclooctatetraen.]



F. Cavagna, U.-H. Felcht und E. F. Paulus

Angew. Chem. 92, 127 ... 128 (1980)

Synthese und Struktur von 3-Chlor-4-hydroxy- und 3,4-Epoxyphospholan-1-oxiden

T. Maier und H. Mildenberger

Angew. Chem. 92, 128 ... 129 (1980)

β -Azolyl- α,α -dicarbonylverbindungen

H. Wissmann und H.-J. Kleiner

Angew. Chem. 92, 129 ... 130 (1980)

Neue Peptidsynthese

L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg und G. Sheldrick

Angew. Chem. 92, 130 ... 131 (1980)

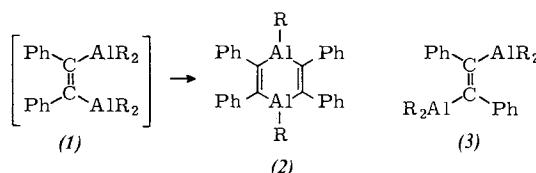
Stereokontrollierte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Heterodienen; Untersuchungen zur Synthese von Cannabinoiden

H. Hoberg und C. Fröhlich

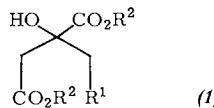
Angew. Chem. 92, 131 ... 132 (1980)

Tetraphenylcyclobutadien(cycloalken)-nickel(0)-Komplexe

Die 1,2-Addition von R_2Al -Gruppen an Diphenylacetylen ist auch als Photoreaktion möglich. Aus Trialkylaluminiumverbindungen $(R_3Al)_n$ und Ph_2C_2 erhält man in Abhängigkeit von R und der Temperatur den Heterocyclus (2) [über (1)] und/oder das *trans*-Addukt (3). Die Photoisomerisierung (3) \rightarrow (1) gelingt nicht.



Citrat-Synthase, ein Enzym des Tricarbonsäurecyclus, katalysiert die Bildung von Citrat und Coenzym A aus Acetyl-CoA und Oxalacetat. Um zu klären, ob Citryl-CoA als echtes Zwischenprodukt an der Synthase entsteht, wurde das Analogon (1), $R^1 = CH_2SCoA$, $R^2 = H$, synthetisiert (Citryl-CoA enthält statt der CH_2 - eine CO-Gruppe). Kinetische Messungen zeigten, daß (1) als starker Hemmstoff wirkt.

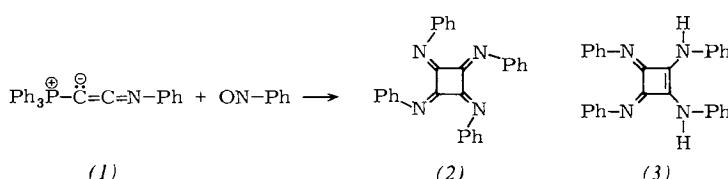


H. Hoberg und F. Aznar

Angew. Chem. 92, 132...133 (1980)

Photochemisch induzierte 1,2-Bis(dialkylaluminierung) von Diphenylacetylen

Ein Stickstoff-Analogon des bisher unbekannten Cyclobutantetraons, die Titelverbindung (2), entsteht durch Eintopfreaktion aus dem Phosphoran (1) und Nitrobenzol in rotvioletten Kristallen. Die in der Formelzeichnung angedeutete Anordnung der Phenylgruppen wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt. (2) wird z. B. von Phenylhydrazin zu (3) reduziert, dem ersten Quadratsäureamidin, dessen N-Atome nicht ringförmig verbunden sind.

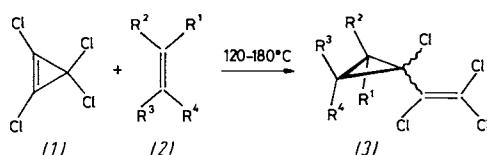


H. J. Bestmann, G. Schmid und E. Wilhelm

Angew. Chem. 92, 134...135 (1980)

Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (tetrameres Phenylisocyanid)

Tetrachlorvinylcarben, $Cl-C\equiv C-CCl=CCl_2$, entsteht unerwartet bei der Reaktion von Tetrachlorcyclopropen (1) mit Alkenen (2), bei der die Addukte (3) isoliert werden können. Wie zahlreiche Beispiele zeigen, ist dieser Reaktionstyp allgemein anwendbar, u. a. zur Synthese der potentiell insektiziden Säuren und Ester (3), $R^1 = CO_2H$ bzw. CO_2R .

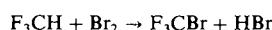


W. Weber und A. de Meijere

Angew. Chem. 92, 135...136 (1980)

Tetrachlorvinylcarben aus Tetrachlorcyclopropen; einfache Synthese von Vinylcyclopropanen

Die Optimierung einer heterogen-katalysierten Gasphasenreaktion durch PE-Spektroskopie wird am Beispiel der Herstellung von F_3CBr gezeigt, einem in automatischen Anlagen verwendeten Feuerlöschmittel. Eine ökonomische (PE-spektroskopische) Gasphasenanalytik ermöglicht es, Katalysatoren (und Reaktionsbedingungen) in Reihenversuchen zu testen. Als bester erwies sich ein $FeCl_3/KBr/Aktivkohle$ -Kontakt.

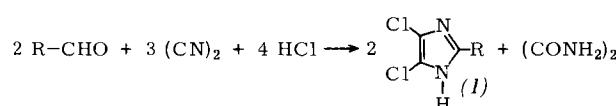


H. Bock, J. Mintzer, J. Wittmann und J. Russow

Angew. Chem. 92, 136...137 (1980)

Heterogen katalysierte Bromierung von Trifluormethan in der Gasphase

Für 4,5-dichlorierte Imidazole (1) mit unsubstituiertem N-Atom gab es bisher keine allgemeine Synthese. Durch Aufbau aus Aldehyden, Dicyan und Chlorwasserstoff sind nun zahlreiche Derivate (1) in brauchbaren Ausbeuten hergestellt worden, so daß ihre Reaktionen studiert werden können.

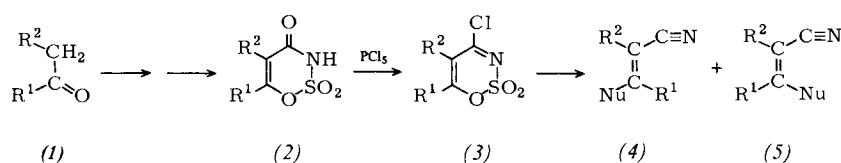


D. Günther und D. Bosse

Angew. Chem. 92, 138 (1980)

Synthesen mit Dicyan – ein einfacher Weg zu 4,5-Dichlorimidazolen

β-Substituierte Acrylnitrile (4) und (5) entstehen durch neuartige Reaktion aus den Oxathiazinderivaten (3) unter Ringöffnung und SO_3 -Abspaltung. Die Edukte (3) ihrerseits sind über mehrere Stufen aus den Ketonen (1) mit $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe erhältlich. Der Schritt (2) → (3) ist ebenfalls neu.

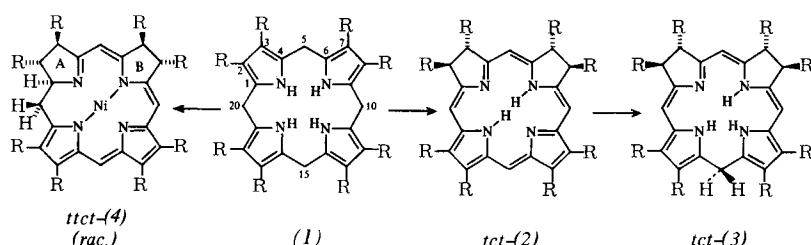


J. Sander und K. Clauß

Angew. Chem. 92, 138...139 (1980)

Funktionalisierung von α -Methylenketonen

Reaktionen von Hexahydroporphyrinen unter Luftausschluß werden stark durch Metall-Ionen beeinflußt. So reagiert das tetrapyrrolische Porphyrinogen (1), $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, in Gegenwart von Co^{2+} über mehrere Stufen, u. a. Isobakteriochlorine (2), zu den hemicorrinoid-dipyrrolischen Verbindungen (3). Diese sind Tautomere von (1). Mit Ni^{2+} bilden sich aus (1) Komplexe des neuen hemicorrinoid-pyrromethenischen Systems (4). *ttct*-(4) und *ttt*-(4) wurden außer durch die Spektren durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. (Die ebenfalls entstehenden Spezies *ttt*-(2), *ttt*-(3) und *tttt*-(4) sind im Formelschema nicht aufgeführt.)

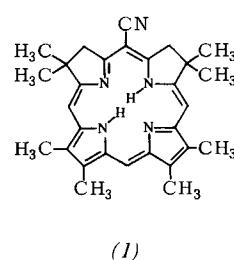


C. Angst, M. Kajiwara, E. Zass und A. Eschenmoser

Angew. Chem. 92, 139...141 (1980)

Gegenseitige Umwandlung der Chromophorsysteme des Porphyrinogens und des Isobakteriochlorins

Als Modellsubstrat für Untersuchungen in der Hexahydroporphyrinreihe wurde die C_{2v} -symmetrische Titelverbindung (1) durch vielstufige de-novo-Synthese aus einem cyansubstituierten Thiolactam hergestellt. Durch katalytische Hydrierung entsteht aus (1) das extrem O_2 -empfindliche 2,3,7,8,15,24-Hexahydro-Derivat; beim Versuch, Metall-Ionen in dieses einzubauen, bilden sich Komplexe des 1,2,3,7,8,20-Hexahydro-Isomers.



P. Naab, R. Lattmann, C. Angst und A. Eschenmoser

Angew. Chem. 92, 143...144 (1980)

Synthese und Umwandlungen des 5-Cyan-2,2,8,8,12,13,17,18-octamethyl-isobakteriochlorins

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

Konkordanz (Januar-Hefte 1980)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Januar-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.
92 (1980)	19 (1980)	92 (1980)	19 (1980)
1 K. Müller	1	55 H. Quast, A. Fuß und A. Heublein	49
14 G. Blaschke	13	56 B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier	51
25 I. Halász und P. Vogtel	24	58 G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer	52
29 W. A. P. Luck	28	59 R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer und J. D. Dunitz	53
43 E. Vogel, H. M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner und J. Lex	41	60 H. Schumann, G. Cielusek und J. Pickardt	70
45 R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler	44	61 J. Schulze und G. Schmid	54
46 D. Moderhack und M. Lorké	45	62 L. Rösch und H. Neumann	55
47 J. Wellmann und E. Steckhan	46	63 W. Biffar, H. Nöth und H. Pommerening	56
48 W. Eberbach, J. Brokatzky und H. Fritz	47	64 K. Schlüter und A. Berndt	57
49 H. A. Staab, J. Ippen, Chu Tao-pen, C. Krieger und B. Starker	66	65 W. Biffar und H. Nöth	58
51 J. Ippen, Chu Tao-pen, B. Starker, D. Schweitzer und H. A. Staab	67	66 F. Richter und H. Vahrenkamp	65
52 R. Schulz und A. Schweig	69	67 H. Schmidbaur und A. A. M. Aly	71
53 A. G. Anastassiou und H. S. Kasmal	43	69 A. Müller und U. Reinsch	72
54 W. Adam und M. Balci	48	70 E. Lindner und H.-J. Eberle	73
		72 P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus und A. Rabenau	74

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. Theising, 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 21 vom 1. 10. 1979.

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 6,5% 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 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: \$ 175.00 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., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441

