

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

**92/ 6
1980**

Inhalt - Aufsätze

Der Einfluß der Substituenten auf die Stärke von C—C-Bindungen wurde durch Thermolyse hochverzweigter Alkane sowie deren Cyan- und Phenyl-Derivaten untersucht. Bei jeder dieser Verbindungsklassen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Homolyse und der Spannungsenthalpie im Grundzustand. Somit ist es gelungen, sterische und elektronische Effekte bei der Spaltung der C—C-Bindung quantitativ zu trennen. Daraus ergeben sich auch qualitativ neuartige Informationen.



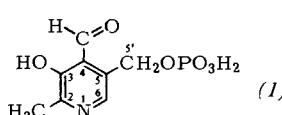
Als unentbehrlicher Cofaktor ist Pyridoxalphosphat (1), ein Vitamin-B₆-Derivat, in allen Glykogen-Phosphorylasen gebunden. Reduktionsexperimente lehren, daß diese Enzyme auf andere Weise wirken als „klassische“ (1)-abhängige Phosphorylasen. Greift etwa die Phosphatgruppe als Dianion in den katalytischen Prozeß ein? Dieses Dianion hat sich in den katalytisch aktiven Formen der Glykogen-Phosphorylasen durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nachweisen lassen.

Die dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR-Spektroskopie) dient dem Experimentalchemiker schon seit langem als bequemes Diagnostikum zum qualitativen Nachweis molekularer Geschwindigkeitsphänomene. Sie ist auch zur quantitativen Bestimmung von Aktivierungsenthalpien und -entropien geeignet. In vielen Fällen können durch DNMR-Spektroskopie darüber hinaus detaillierte, auf anderem Wege unzugängliche mechanistische Informationen zum Reaktionsgeschehen gewonnen werden.

C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus

Angew. Chem. 92, 417 ... 429 (1980)

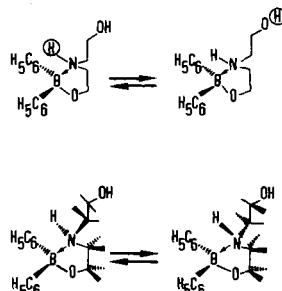
Zur Kenntnis der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung



E. J. M. Helmreich und H. W. Klein

Angew. Chem. 92, 429 ... 444 (1980)

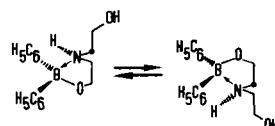
Die Rolle von Pyridoxalphosphat bei der Katalyse der Glykogen-Phosphorylasen



G. Binsch und H. Kessler

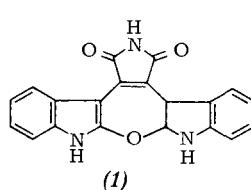
Angew. Chem. 92, 445 ... 463 (1980)

Die kinetische und mechanistische Auswertung von NMR-Spektren [Neue analytische Methoden (18)]



Inhalt - Zuschriften

Ein Oxepinderivat als Inhaltsstoff eines Schleimpilzes ist ein völlig überraschender Befund. Neben dem roten Farbstoff (1) wurden vier gelbe oder rote hydroxylierte Farbstoffe gefunden, denen aber das Oxepin-O-Atom fehlt.

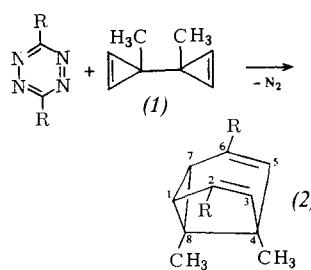


W. Steglich, B. Steffan, L. Kopanski und G. Eckhardt

Angew. Chem. 92, 463 ... 464 (1980)

Indolfarbstoffe aus Fruchtkörpern des Schleimpilzes *Arcyria denudata*

Ein sehr einfacher, noch ausbaufähiger Weg zu substituierten Semibullvalen (2) ist die Eintopsynthese aus Tetrazinen und dem Cyclopropenderivat (1) ($R = CO_2Me$, Ph, Me).

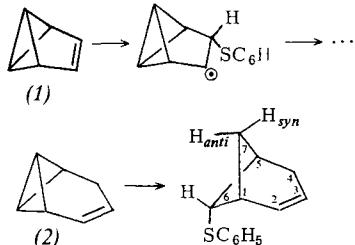


D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer

Angew. Chem. 92, 464...465 (1980)

Eintopsynthese für substituierte Semibullvalene

Um die Reaktivität von Bicyclobutansystem und C=C-Doppelbindung gegenüber Thiolen zu vergleichen, wurden sowohl Benzvalen (1) als auch Homobenzvalen (2) mit Thiophenol umgesetzt. (1) wird an der Doppelbindung, (2) aber am bicyclischen System angegriffen – d. h. an den Stellen, an denen das HOMO lokalisiert ist.

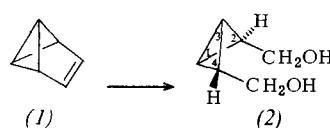


M. Christl, R. Lang, R. Herbert und G. Freitag

Angew. Chem. 92, 465...466 (1980)

Zusammenhang zwischen Orbitalcharakter und Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Benzvalen und Homobenzvalen mit Thiophenol

Fortschritte bei der Synthese endo,endo-disubstituierter Bicyclo[1.1.0]butane wie (2) brachte die Umsetzung von Benzvalen (1) mit klassischen Oxidationsmitteln. (1) ist auch als Edukt für andere Kleinring-Polykyclen mit Bicyclobutan-Teilstruktur geeignet.

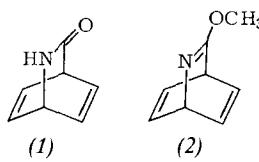


H. Leininger und M. Christl

Angew. Chem. 92, 466...468 (1980)

Oxidationsreaktionen an Benzvalen: Ozonolyse, *cis*-Hydroxylierung, Epoxidation und Singuletsauerstoff-Addition

Als Objekt für das Studium homoallylischer Wechselwirkungen und als potentielles Edukt für die Synthese von 2-Aza-barrelen interessiert das erstmals erhaltene 2-Aza-barrelonen (1). Seine Methylierung führt zu (2), dessen geringere Stabilität einen antiaromatischen Effekt widerspiegeln könnte.

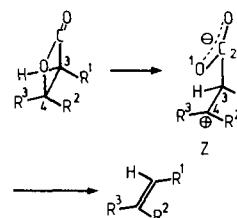


R. Gompper und A. Schmidt

Angew. Chem. 92, 468...469 (1980)

2-Aza-barrelon und 3-Methoxy-2-aza-barrelen

Zur stereospezifischen Synthese von Olefinen wird häufig die Decarboxylierung von β -Lactonen herangezogen. Wie jetzt kinetische Untersuchungen an *cis-trans*-isomeren β -Lactonen zeigten, wird dabei eine Zwischenstufe Z durchlaufen; Z kann als Hetero-tetramethylen angesehen werden.

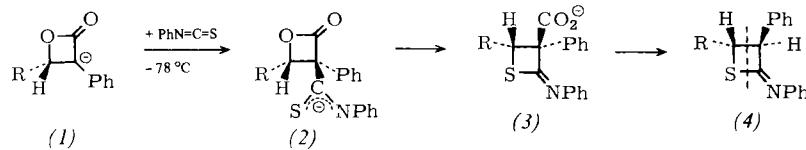


J. Mulzer, M. Zippel und G. Brüntrup

Angew. Chem. 92, 469...470 (1980)

Thermische Decarboxylierung von β -Lactonen: Sterische Mesomeriehinderung als Hinweis auf eine zwitterionische Zwischenstufe

Die seltene Stoffklasse der Thietanimine (4) hat Zuwachs bekommen. Schlüsselschritt der neuen, erweiterungsfähigen Synthese ist die Umcyclisierung (2) \rightarrow (3).

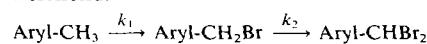


J. Mulzer und T. Kerkmann

Angew. Chem. 92, 470...471 (1980)

2-Thietanimine aus α -deprotonierten β -Lactonen und Phenylisothiocyanat – eine neue Vierring-Vierring-Umcyclisierung

Korrelationen der Selektivität κ einer Reaktion mit dem Brechungsindex n des verwendeten Lösungsmittels sind ein Novum in der organisch-physikalischen Chemie. Eine solche Beziehung wurde bei der Bromierung von drei Toluol-Derivaten mit NBS in zehn Solventien gefunden; CCl_4 als elftes verhält sich abweichend.



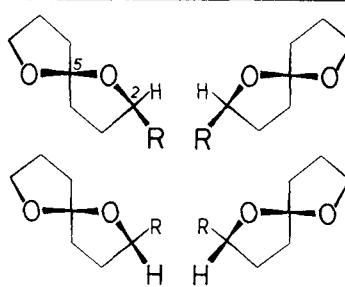
$$\kappa = k_1/k_2$$

W. Offermann und F. Vögtle

Angew. Chem. 92, 471...472 (1980)

Bromierungen mit *N*-Bromsuccinimid: Solvens und Selektivität

Mit einer neuen chiralen Trennphase konnte durch Komplexierungs-Gaschromatographie das synthetische Aggregationspheromon des „Kupferstechers“ an einem Nickel(II)-bis((R)-pulegonat)-Komplex direkt in die vier Konfigurationsisomere zerlegt werden (siehe rechts, $R = C_2H_5$).

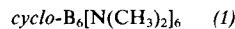


B. Koppenhoefer, K. Hintzer, R. Weber und V. Schurig

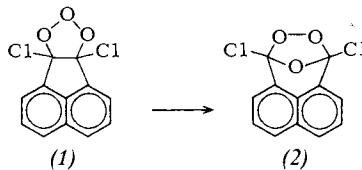
Angew. Chem. 92, 473...474 (1980)

Quantitative Trennung der Enantiomerenpaare des Pheromons 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan durch Komplexierungschromatographie an einem optisch aktiven Metallkomplex

Einen B₆-Ring in Sesselkonformation enthält die Titelverbindung (1), die aus Destillationsrückständen bei der Enthalogenierung von [(CH₃)₂N]₂BCl kristallisiert. (1) ist der erste Homocyclus des Bors und zugleich die erste Bor(1)-Verbindung ohne Elektronenmangel.



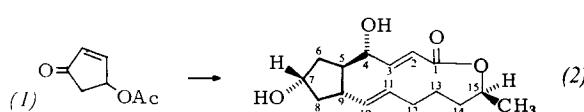
Das erste Primärozonid, das aufgrund seiner außergewöhnlichen Stabilität isoliert werden konnte, wurde aus 1,2-Dichloracenaphthylen erzeugt und als (1) charakterisiert. Neben- und zugleich Umlagerungsprodukt von (1) ist das Normalozonid (2).



Der Nachweis alternativer Zwischenstufen bei Naturstoff-Biosynthesen ist durch Konkurrenz-Inkorporation möglich. Auf diese Weise wurde u. a. gezeigt, daß bei der Ergochrom-Biosynthese die OH-Gruppe an C-4 erst nach der oxidativen Ringöffnung von (1) eingeführt wird.

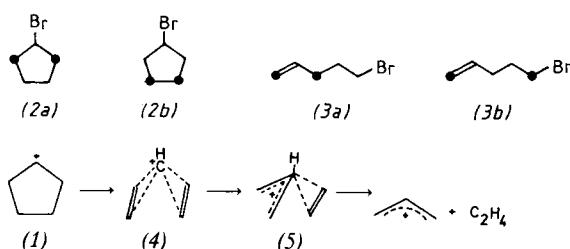
Citreoviridin A (1a), eines der gefährlichsten Mycotoxine, ist in extrem hoher Konzentration im Schimmelpilz *Aspergillus terreus* gefunden worden. Dieser Pilz, einer der im Erdboden und auf Getreidearten sowie zuckerhaltigen Nahrungsmitteln meistverbreiteten Organismen, wird auch biotechnologisch genutzt. Neben (1a) kommen ähnliche Metabolite vor.

Eine Totalsynthese des Makrolid-Antibioticums Brefeldin A (2) gelang ausgehend vom Cyclopentenylacetat (1). Sukzessive Michael-Addition an (1) ermöglichte den Aufbau des *trans*-disubstituierten Cyclopantanonsystems.



Die Leistungsfähigkeit der ¹³C-NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung von Organometallradikalen wurde an substituierten Nickelocenen demonstriert. Die Verschiebungen und Halbwertsbreiten sowie deren Varianz ermöglichen u. a. die Strukturaufklärung von Radikalen, bei denen ESR versagt, und geben Hinweise z. B. auf die Zahl ungepaarter Elektronen und ihren Einbau in verschiedene Orbitale sowie schließlich sogar auf Isotopeneffekte.

Durch das nicht-klassische, pyramidale Kation (4) lassen sich sämtliche Befunde beim Zerfall des Cyclopentylkations (1) im Massenspektrometer erklären. Aus (2a), (2b), (3a) oder (3b) ($\bullet = ^{13}\text{C}$) erzeugtes (1) ergibt dabei $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$, $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4 + ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ immer im Verhältnis 10:60:30, d. h. vor der Ethylenabspaltung aus (1) müssen alle C-Atome statistisch gleichwertig geworden sein. Nach MINDO/3-Rechnungen führt der Zerfall über die Kationen (4) und (5).



H. Nöth und H. Pommerening

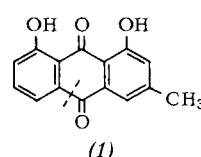
Angew. Chem. 92, 481 ... 482 (1980)

Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, eine Bor(1)-Verbindung ohne Elektronenmangel

H. Seltzer, S. Gäß und F. Korte

Angew. Chem. 92, 483 (1980)

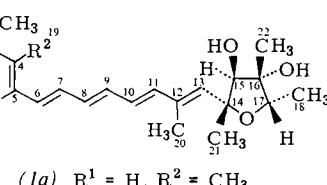
Ozonolyse von 1,2-Dichloracenaphthylen



B. Franck, G. Bringmann und G. Flohr

Angew. Chem. 92, 483 ... 484 (1980)

Sequenzanalyse der Ergochrom-Biosynthese durch Konkurrenz-Inkorporation



B. Franck und H.-P. Gehrken

Angew. Chem. 92, 484 ... 486 (1980)

Citreoviridine aus *Aspergillus terreus*

Y. Köksal, P. Raddatz und E. Winterfeldt

Angew. Chem. 92, 486 ... 487 (1980)

Ein neuer Weg zu Brefeldin A

F. H. Köhler, K.-H. Doll und W. Prößdorf

Angew. Chem. 92, 487 ... 488 (1980)

Extreme ¹³C-NMR-Daten als Information über Organometallradikale

W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker

Angew. Chem. 92, 488 ... 490 (1980)

Experimenteller und theoretischer Nachweis der entarteten Isomerisierung via Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentylkation in der Gasphase

Eine neue Möglichkeit zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit P basiert auf der bekannten Flüssigkeits-Chromatographie an chiralen Phasen, z. B. Triacetylcellulose. Störende Peak-Überlappung oder -Verschmelzung wird dadurch überwunden, daß gleichzeitig die Extinktion A und der Drehwinkel α in Abhängigkeit vom eluierten Volumen (v) gemessen werden. C_+ wird graphisch ermittelt.

$$P = \int \alpha \, dv / (C_+ \int A \, dv)$$

Insekten können Bild und Spiegelbild bei chiralen Analoga ihrer (achiralen) Pheromone unterscheiden; so verhielt sich die Wirkung von (natürlichem) (1):(R)-(2):(R,S)-(2):(S)-(2) wie 100:10:1:0.1 (Elektroantennogrammtest). Diese Befunde stützen die Vorstellung, daß das Pheromonmolekül in einer definierten Konformation in den Rezeptorbereich eingelagert wird.



A. Mansschreck, M. Mintas, G. Becher und G. Stühler

Angew. Chem. 92, 490 ... 491 (1980)

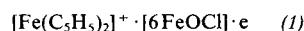
Flüssigkeits-Chromatographie von Enantiomeren: Bestimmung der Enantiomerenreinheit trotz intensiver Peak-Überlappung

H. J. Bestmann, H. L. Hirsch, H. Platz, M. Rheinwald und O. Vostrowsky

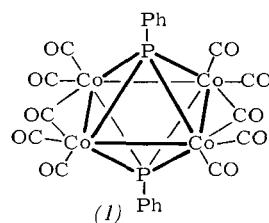
Angew. Chem. 92, 492 ... 493 (1980)

Differenzierung chiraler Pheromon-Analoga durch Chemorezeptoren

Mit „freien“ Elektronen im Einlagerungskomplex (1) aus FeOCl und Ferrocen läßt sich die Beobachtung erklären, daß der high-spin-Fe³⁺-Zustand des FeOCl-Wirtgitters beim Einbau des Gastmoleküls erhalten bleibt (Mößbauer-Spektrum), die Mößbauer-Absorptionen von Ferrocen aber vollständig verschwinden. Auch die Leitfähigkeit des Kristalls spricht für die Formulierung (1).



Daß Cluster, z. B. (1), und nicht deren einkernige Fragmente als Katalysatoren wirken, wurde jetzt bei der Hydroformylierung von 1- und 2-Penten nachgewiesen. Der Einfluß zugesetzter Phosphane auf Reaktionsgeschwindigkeit und Verhältnis von normalen zu verzweigten Produkten schließt den Zerfall von (1) aus.



H. Schäfer-Stahl und R. Abele

Angew. Chem. 92, 493 ... 494 (1980)

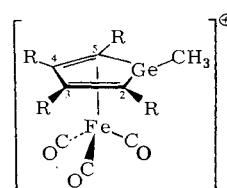
Einlagerungskomplexe von Metallocenen in Eisenoxidchlorid

C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. Dean Wilson und R. C. Ryan

Angew. Chem. 92, 494 ... 496 (1980)

Katalyse der Hydroformylierung durch $\text{Co}_4(\text{CO})_{8-x}(\mu_2\text{-CO})_2(\text{PPh}_3)_x(\mu_4\text{-PPh}_2)_2$, $x=0$ oder 2: Cluster als Katalysatoren

Nur formale Analogie existiert zwischen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\text{C}_4\text{GeR}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, wie die Synthese der Titelverbindung zeigte: Der Einbau des Heteroatoms führt zu erheblichen Strukturänderungen. MO-Rechnungen bestätigen dies.

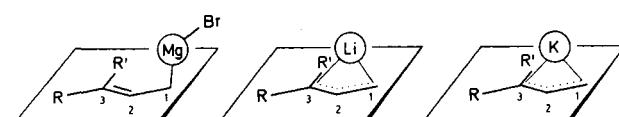


P. Jutzi, A. Karl und P. Hofmann

Angew. Chem. 92, 496 ... 497 (1980)

Das $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeMe})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Kation: Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse

σ -Bindungen in Allyl-MgBr- – ungleichseitige bzw. gleichseitige π -Bindungen in Allyl-Li- bzw. Allyl-K-Verbindungen – das sind stark vereinfacht die in Lösung mit der Isotopen-Störtechnik erhaltenen NMR-Befunde.

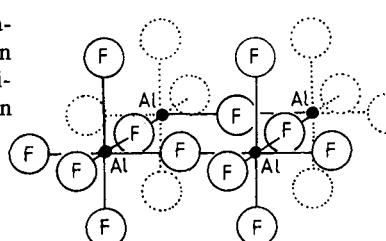


M. Schlosser und M. Stähle

Angew. Chem. 92, 497 ... 499 (1980)

Magnesium-, Lithium- und Kalium-Verbindungen vom Allyl-Typ: σ - oder π -Strukturen?

Ein neuer anorganischer „Ring“ – die tetramere Baueinheit $[(\text{F}_{4/1}\text{AlF}_{2/2})_4]$ – ist in $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ nachgewiesen worden. Mehrkernige oder ringförmige Fluorometallate waren bisher nicht bekannt.



R. Domesle und R. Hoppe

Angew. Chem. 92, 499 ... 500 (1980)

Der erste „kleine Ring“ bei Fluorometallaten: $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4] = \text{„Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}“$

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 1980)

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. 92 (1980)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980)	Angew. Chem. 92 (1980)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980)
331 K. H. Ebert, H. J. Ederer und G. Isbarn	333	396 H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer und R. Woldt	390
343 W. Saenger	344	402 A. G. Anastassiou und H. S. Kasmal	393
362 H.-F. Klein	362	403 L. R. Krauth-Siegel, W. Schulze und M. L. Ziegler	397
375 E. Fitzer	375	404 W. Saenger und K. Lindner	398
386 M. Jansen und H. H. Käs	386	405 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi	399
387 W. Weber, I. Erden und A. de Meijere	387	406 K. G. Heumann und H.-P. Schiefer	406
388 A. F. Murad, J. Kleinschroth und H. Hopf	389	407 H. Braun und M. Wießler	400
389 G. Prauser, G. Fischer und K. Dialer	407	408 M. Veith und H. Lange	401
390 W. Jünemann, H.-J. Opgenorth und H. Scheuermann	388	409 C. G. Francis, H. X. Huber und G. A. Ozin	402
391 O. Schneider und M. Hanack	392	411 H.-N. Adams, G. Fachinetti und J. Strähle	404
393 I. Stahl, R. Mews und O. Glemser	408	412 G. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli und L. Sacconi	405
394 A. Hubbuch, R. Bindewald, J. Föhles, V. K. Naithani und H. Zahn	394		
395 H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz und M. Feigel	396		

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering, G. Tölg, E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14036 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14031 Telex 465 516 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) 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: \$ 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

