

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

93/ 4
1981

Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (4) 309–424 (1981) · ISSN 0044–8249

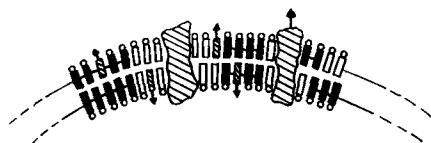
Rückblick und Vorausschau – wer wäre berufener dazu, im Jahre des 100. Geburtstags von Hermann Staudinger den Stand der Wissenschaft anhand der folgenden exemplarischen Fortschrittsberichte zu kommentieren, als der stets dabei gewesene, dabei gebliebene „Geheimrath“?

H. F. Mark

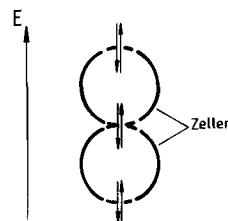
Angew. Chem. 93, 309 ... 310 (1981)

Makromolekulare Chemie heute –
bejahrte Wurzeln, neue Zweige

Wo liegen heute die „Abenteuer“ für die makromolekulare Chemie? Ungelöste Probleme locken z. B. im Bereich der Krebs-Chemotherapie. Spezifisch das Zielgewebe ansteuern kann man mit Polymeren, die neben der pharmakologisch wirksamen Gruppe noch Antikörper enthalten (Affinitätschemotherapie). Künstliche „Killerzellen“ sollten es ermöglichen, die Immunantwort eines Organismus auf Tumorzellen zu simulieren; der Aufbau stabiler Membran- und Zellmodelle ist ein Schritt in diese Richtung.



Die Einschleusung membran-impermeabler Substanzen und Teilchen in Zellen und die Fusion auch verschiedenartiger Zellen können durch Einwirkung elektrischer Felder erreicht werden. Potentielle Anwendungen sind selektiver Transport von Pharmaka im Organismus und Umwandlung von CO_2 und H_2O mit Sonnenlicht in Ethanol.

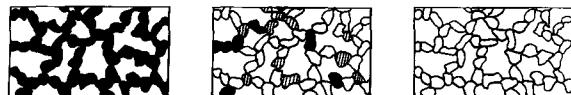


U. Zimmermann, P. Scheurich,
G. Pilwat und R. Benz

Angew. Chem. 93, 332 ... 351 (1981)

Zellen mit manipulierten Funktionen:
Neue Perspektiven für Zellbiologie, Medizin und Technik

Polymere CT-Komplexe mit metallähnlicher Leitfähigkeit im festen Zustand können durch Oxidation oder Reduktion geeigneter Polymere erhalten werden, die im nativen Zustand ausgezeichnete Isolatoren sind. Die Entwicklung dieser Polymerkomplexe hat ein neues interdisziplinäres Forschungsgebiet eröffnet; zahlreiche neuartige Anwendungsmöglichkeiten zeichnen sich ab.

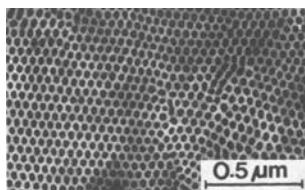


G. Wegner

Angew. Chem. 93, 352 ... 371 (1981)

Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit – ein Überblick über Synthese, Struktur und Eigenschaften

Eine der Schlüsselsubstanzen, an denen Staudinger, der Begründer der Polymerchemie, den Aufbau der Hochpolymere aufklärte, war Polystyrol. Es wird seit fünfzig Jahren industriell erzeugt und ist zu einem der bedeutendsten thermoplastischen Kunststoffe geworden.



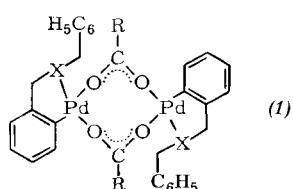
A. Echte, F. Haaf und
J. Hambrecht

Angew. Chem. 93, 372 ... 388 (1981)

Fünf Jahrzehnte Polystyrol – Chemie und Physik einer Pioniersubstanz im Überblick

Inhalt - Zuschriften

Geeignete Agentien für die *ortho*-Palladierung sind Palladium(II)-acetat und -trifluoracetat. So gelang es, aus diesen Verbindungen und Dibenzylsulfoxid oder Dibenzylsulfid die Komplexe (1) herzustellen. Bisher konnten nur Arylthioketone *ortho*-palladiert werden ($R = \text{CH}_3, \text{CF}_3; X = \text{S}=\text{O}, \text{S}$).

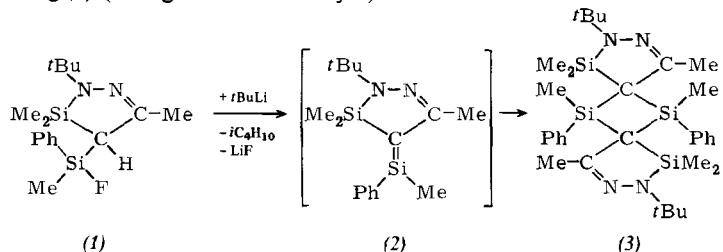


R. Rüger, W. Rittner, P. G. Jones,
W. Isenberg und G. M. Sheldrick

Angew. Chem. 93, 389...390 (1981)

ortho-palladierte Dibenzylsulfide und -sulfoxide aus Palladiumcarboxylaten

Ein neuer Verbindungstyp mit dem Strukturelement $\text{Si}=\text{C}$ wurde bei der Lithiierung von (1) erzeugt. Die $\text{Si}=\text{C}$ -Spezies (2) dimerisiert zur Titelverbindung (3) (Röntgen-Strukturanalyse).

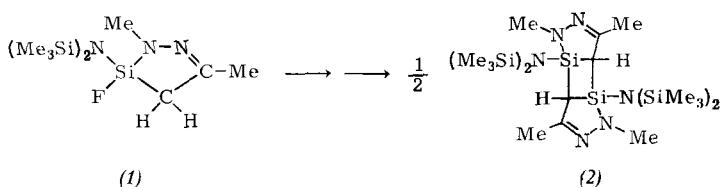


**W. Clegg, U. Klingebiel, S. Pohlmann,
G. M. Sheldrick und P. Werner**

Angew. Chem. 93, 390 (1981)

Ein 2,3,9,10-Tetraaza-1,6,8,12-tetrasila-dispiro[4.1.4.1]dodeca-3,10-dien durch Dimerisierung eines Heterocycles mit exocyclicscher Si=C-Doppelbindung

Über einen Heterocyclus mit Si=C-Doppelbindung im Ring verläuft die Reaktion von (1) mit *t*BuLi. Diese Zwischenstufe dimerisiert zu (2) (Röntgen-Strukturanalyse). Hinweise auf die Existenz der Si=C-Spezies geben EI- und FI-Massenspektren.

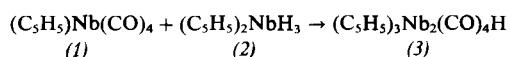
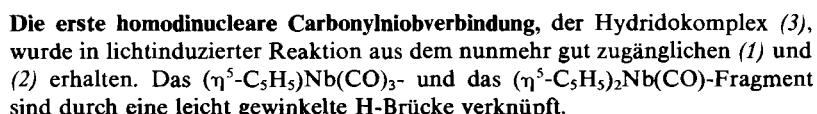


W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick
und P. Werner

Angew. Chem. 93, 391 (1981)

Synthese und Kristallstruktur eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens

UV-Bestrahlung begünstigt die Hydroformylierung von Alkenen in Gegenwart einiger Cobalt- oder Rhodiumkatalysatoren. Beispielsweise lässt sich Propen mit CO/H₂ (1:1), 85 bar, bei 85 °C unter Co(OAc)₂/P(*n*Bu)₃-Katalyse in Methanol mit ≥99% Selektivität zu Butyraldehyd hydroformylieren. Unter diesen Bedingungen läuft die Reaktion thermisch nicht ab. Auch für 1-Octen wird photochemisch eine hohe Selektivität (≈90%) bezüglich des geradkettigen Produkts gefunden.



M. J. Mirbach, N. Topalsavoglu,
T. N. Phu, M. F. Mirbach und A. Saus

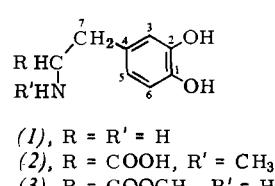
Angew. Chem. 93, 391...397 (1981)

Photochemische Hydroformylierung

**W. A. Herrmann, H. Biersack,
M. L. Ziegler und P. Wülkner**

Angew. Chem. 93, 397...398 (1981)

Autoxidationsprodukte biologisch wichtiger Catecholamine, z. B. (1)-(3), können durch Komplexierung stabilisiert und in dieser Form ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Als Komplexbildner für die Radikal-anionen sind Triorganozinn- und Diorganothallium-Kationen geeignet. Die Stabilität der Komplexe ermöglicht unter anderem Konformationsuntersuchungen in Lösung.

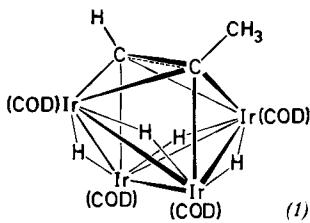


H. B. Stegmann, H. U. Bergler und
K. Scheffler

Angew. Chem. 93, 398...399 (1981)

„Spinstabilisierung“ durch Komplexiereung; ESR-Untersuchung einiger Catecholamin-Semichinone

Mehrere außergewöhnliche Merkmale zeichnen den neuen Organometall-Cluster (**1**) aus: In Lösung fluktuierende Hydridobrücke, keine CO-Liganden, nur π -gebundene Olefin-Liganden, bis ca. 230 °C unter N₂ stabil, Bildung aus [Ir(COD)Cl]₂ und *i*-C₃H₇MgBr (COD = Cyclooctadien), und andere mehr.

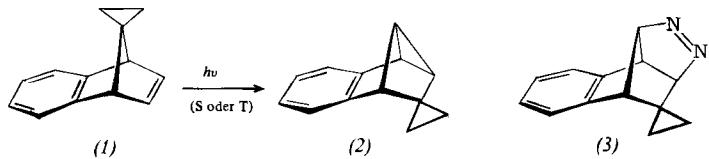


J. Müller, H. Menig und J. Pickardt

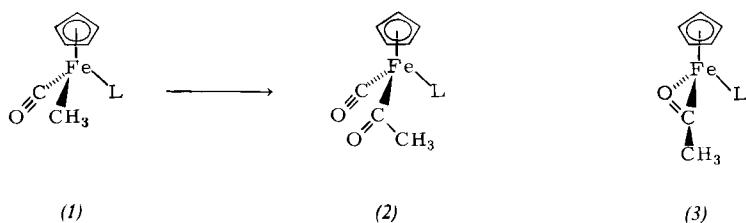
Angew. Chem. 93, 407 ... 408 (1981)

Ein neuer Organometall-Cluster mit Ir₄C₂-Gerüst und fluktuierenden Hydridobrücken

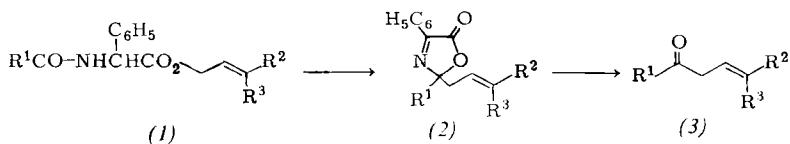
Um den Verlauf der Di- π -Methanumlagerung (**1**) → (**2**) zu studieren, wurde das polycyclische Azoalkan (**3**) synthetisiert, das durch N₂-Abspaltung einen bequemen Zugang zu den postulierten intermediately Diradikalen eröffnet. Thermolyse und direkte Photolyse von (**1**) und (**3**) lassen sich anhand eines qualitativen Energiediagramms deuten.



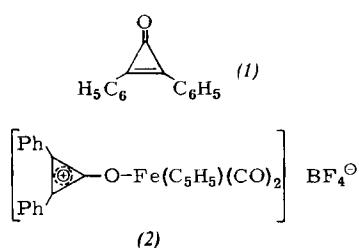
Die Reaktion von Organoübergangsmetall-Verbindungen mit CO wurde am Beispiel des optisch aktiven Eisenkomplexes (**1**) untersucht. (**1**) wird – anders als CH₃Mn(CO)₅ – unter stereospezifischer Insertion der im Molekül vorhandenen CO-Gruppe in die Fe—CH₃-Bindung zu (**2**) carbonyliert. Die wahrscheinliche Zwischenstufe auch bei der Decarbonylierung ist der η^2 -Acetylkomplex (**3**) (L = PPh₂NMe—(S)-CHMePh).



In sehr guten Ausbeuten gelingt die Synthese β,γ -ungesättigter Ketone (**3**), z. B. auch mit Squalen-Gerüst, aus 3-Oxazolinonen (**2**). Als Reagens dient vorzugsweise Chrom(II)-acetat mit wässriger H₃PO₂ in Dimethylformamid. Die Oxazolinone werden aus den Allylestern (**1**) gewonnen.



Für die lange postulierten Übergangsmetallkomplexe mit Diphenylcyclopropenon (**1**), die Zwischenstufen der Carbonylierung von Acetylenen sein sollen, gibt es jetzt ein gut zu untersuchendes Beispiel: den Komplex (**2**). Er entsteht aus (**1**) und [Fe(C₆H₅)(CO)₂(*i*-C₄H₁₀)]⁰BF₄⁰. (**1**) reagiert mit Übergangsmetallverbindungen fast immer unter Ringöffnung.



H. Brunner und H. Vogt

Angew. Chem. 93, 409 ... 410 (1981)

Carbonylierung von C₅H₅Fe(CO)(CH₃)L – eine CO-Insertion und keine CH₃-Wanderung

U. Niewöhner und W. Steglich

Angew. Chem. 93, 411 ... 412 (1981)

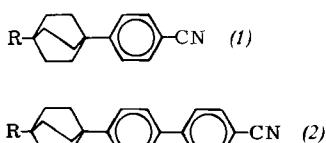
Reduktive Spaltung von 3-Oxazolin-5-onen; Anwendung zur Synthese β,γ -ungesättigter Ketone aus *N*-Acyl-2-phenylglycin-allylestern

J. B. Woell und P. Boudjouk

Angew. Chem. 93, 412 (1981)

Reaktion von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(isobuten)isen-tetrafluoroborat mit Diphenylcyclopropenon: Komplexierung ohne Ringöffnung

Die neuen Flüssigkristalle (**1**) und (**2**) mit Bi-cyclo[2.2.2]octan-Gruppe zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß die nematische Phase bei höheren Temperaturen auftritt und einen größeren Temperaturbereich umfaßt als bei analogen Verbindungen mit einem Benzol- oder Cyclohexanring anstelle des Bicyclus.

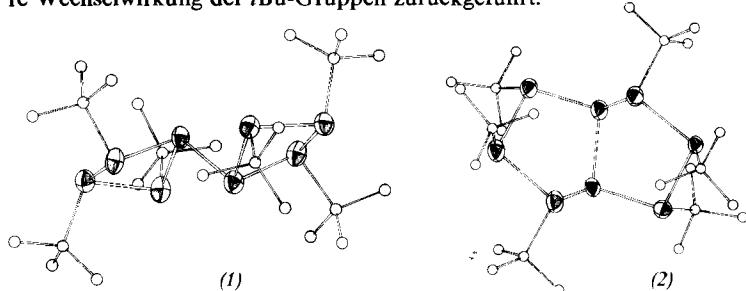


G. W. Gray und S. M. Kelly

Angew. Chem. 93, 412 ... 415 (1981)

Phenyl- und Biphenylylcyclo[2.2.2]octan-Derivate – zwei neue Klassen nematischer Flüssigkristalle

Nicht die erwartete analoge Struktur haben $t\text{Bu}_6\text{P}_8$ (1) und $t\text{Bu}_6\text{As}_8$ (2). Daß (1) zwei miteinander verbundene P_4 -Ringe bildet und nicht wie (2) (und Me_6P_8 , Et_6P_8 und $i\text{Pr}_6\text{P}_8$) ein pentalenartiges Gerüst hat, wird auf die starke transanulare Wechselwirkung der $t\text{Bu}$ -Gruppen zurückgeführt.

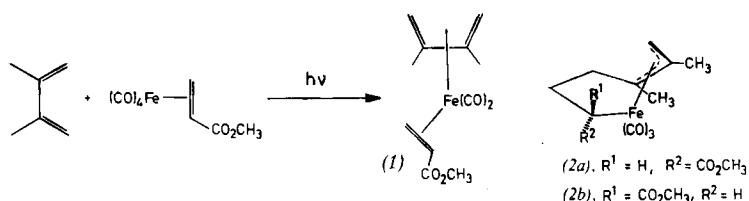


M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich und M. Fehér

Angew. Chem. 93, 415...417 (1981)

$t\text{Bu}_6\text{P}_8$ und $t\text{Bu}_6\text{As}_8$ – zwei neue element-homologe Bicyclen unterschiedlicher Struktur

Eine neue Möglichkeit für das Studium der metallinduzierten Verknüpfung organischer Substrate bietet der erstmals erhaltene Dimethylbutadien-Methylacrylat- $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplex (1). In Gegenwart von CO bildet er (2), das Produkt der Photoaddition von Dimethylbutadien, Methylacrylat und $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Aus (2) und CO entsteht unter anderem ein Cycloheptenon-Derivat; diese Reaktion könnte von präparativem Interesse sein.

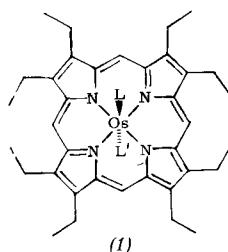


F.-W. Grevels und K. Schneider

Angew. Chem. 93, 417...418 (1981)

Photochemische Synthese eines (η^4 -Dien)(η^2 -olefin) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexes und anschließende thermische Verknüpfung der Liganden

Cytochrom c mit seiner N—Fe—S-Gruppe und neue Modellverbindungen (1) mit N—Os—S-Gruppe zeigen teilweise überraschende Ähnlichkeiten. Besonders günstig ist die Ligandenkombination L = 1-Methylimidazol, L' = Tetrahydrothiophen, die eine „push-pull“-Stabilisierung bewirkt.

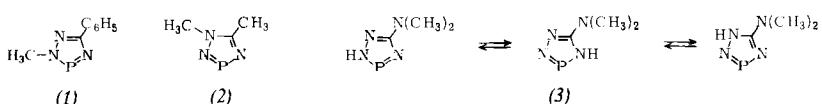


J. W. Buchler und W. Kokisch

Angew. Chem. 93, 418...420 (1981)

Axial unsymmetrische Osmium(II)-porphyrine mit Schwefel- und Stickstoff-Donoren als Cytochrom-c-Modelle

In cyclischen Phosphazenen mit dreiwertigem Phosphor wie (1)–(3) ist die $-\text{P}=\text{N}$ -Einheit in ein 6π -System einbezogen und oligomerisiert in der Regel nicht. (1) und (2) bilden 1:1- $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe, (3) dagegen einen 4:2-Komplex. Er enthält einen zentralen $(>\text{P}=\text{N}<)_4$ -Ring.



A. Schmidpeter, H. Tautz, J. von Seyerl und G. Huttner

Angew. Chem. 93, 420...421 (1981)

Durch Komplexbildung induzierte $-\text{P}=\text{N}$ -Tetramerisierung eines Triazaphosphols

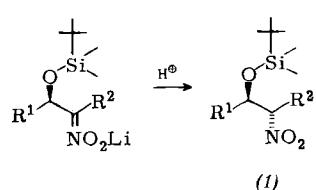
Die Entwicklung von Enzymelektroden für die Bestimmung oder Umsetzung der Substrate NAD^+ -abhängiger Dehydrogenasen setzt voraus, daß NADH direkt elektrochemisch oxidiert werden kann. Eine mit Chloranil dotierte Graphitelektrode ist – wie sich durch cyclische Voltammetrie sowie Coulometrie zeigen läßt – sehr gut für diesen Zweck geeignet.

H. Huck und H.-L. Schmidt

Angew. Chem. 93, 421...422 (1981)

Chloranil als Katalysator zur elektrochemischen Oxidation von NADH zu NAD^+

Nahezu reine Diastereomere der als Synthesebausteine wichtigen β -Aminoalkohole lassen sich über die *O*-silylierten Nitroalkohole (1) herstellen. (1) ist durch Protonierung der entsprechenden Lithiumsalze oder durch Addition von silylierten *aci*-Nitro-Derivaten $\text{R}^2\text{CH}=\text{NO}_2\text{SiBuMe}_2$ an Aldehyde $\text{R}'\text{CHO}$ zugänglich.



D. Seebach, A. K. Beck, F. Lehr, T. Weller und E. W. Colvin

Angew. Chem. 93, 422...424 (1981)

Diastereoselektive Synthese von β -Nitro- und β -Aminoalkoholen

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

Konkordanz (März-Hefte 1981)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den März-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. Die in eckigen Klammern stehenden und mit „I.E.“ gekennzeichneten Seitenzahlen beziehen sich auf die englische Ausgabe der Angewandten Chemie.

- | | | | |
|--|--|---|----------------------------------|
| Anderson, D. M. 289 [I.E. 290] | Fuß, A. 293 [I.E. 291] | Lieberknecht, A. 271, 272 [I.E. 280, 281] | Schöllkopf, K. 288 [I.E. 266] |
| Angst, C. 273, 275 [I.E. 261, 263] | Gabius, H.-J. 250 [I.E. 217] | Lingens, F. 307 [I.E. 301] | Schubert, U. 296 [I.E. 287] |
| Battersby, A. R. 290 [I.E. 293] | Gehwehr, M. 277 [I.E. 273] | Matcham, G. W. J. 290 [I.E. 293] | Schulz-Popitz, C. 286 [I.E. 270] |
| Bohlmann, F. 280 [I.E. 292] | Görlitz, P. 302 [I.E. 298] | Meier, H. 285, 286 [I.E. 269, 270] | Schuster, A. 280 [I.E. 292] |
| Brunsvold, W. R. 282 [I.E. 274] | Gompper, R. 297, 298 [I.E. 296, 297] | Mentzen, B. F. 299 [I.E. 284] | Scott, L. T. 282 [I.E. 274] |
| Cramer, F. 250 [I.E. 217] | Griesser, H. 271, 272 [I.E. 280, 281] | Merkuschew, J. 285 [I.E. 269] | Skorochodowa, T. 285 [I.E. 269] |
| de Meijere, A. 302 [I.E. 298] | von der Haar, F. 250 [I.E. 217] | Müller, L. 280 [I.E. 292] | Spiegler, W. 287 [I.E. 265] |
| de Montauzon, D. 296 [I.E. 287] | Häusler, J. 272 [I.E. 281] | Paiaro, G. 294, 295 [I.E. 288, 289] | Stephenson, T. A. 289 [I.E. 290] |
| Devillers, J. 296 [I.E. 287] | Heck, J. 278 [I.E. 267] | Pandolfi, L. 294, 295 [I.E. 288, 289] | Talbiersky, J. 271 [I.E. 280] |
| Diener, E. 273 [I.E. 261] | Heinemann, U. 297, 298 [I.E. 296, 297] | Petersen, H. 286 [I.E. 270] | Trenkle, B. 296 [I.E. 287] |
| Dötz, K. H. 296 [I.E. 287] | Heiser, B. 305 [I.E. 301] | Piermattei, V. 272 [I.E. 261] | Tröger, W. 277 [I.E. 273] |
| Ebsworth, E. A. V. 289 [I.E. 290] | Hofer, E. 303 [I.E. 282] | Poilblanc, R. 296 [I.E. 287] | Tschesche, H. 292 [I.E. 295] |
| Effenberger, F. 287, 288 [I.E. 265, 266] | Holzbach, W. 303 [I.E. 282] | Quast, H. 293 [I.E. 291] | Vilsmeier, E. 278 [I.E. 273] |
| Eigen, M. 221 [I.E. 233] | Jakupovic, J. 280 [I.E. 292] | Raddatz, P. 281 [I.E. 286] | Vollmer, K.-O. 307 [I.E. 302] |
| Elschenbroich, C. 278 [I.E. 267] | Johansen, J. E. 273 [I.E. 261] | Riess, J. G. 299 [I.E. 284] | Wachter, J. 299 [I.E. 284] |
| Erden, 282 [I.E. 274] | Juriew, J. 285 [I.E. 269] | Scheer, H. 203 [I.E. 241] | Walkinshaw, M. D. 289 [I.E. 290] |
| Eschenmoser, A. 273, 275 [I.E. 261, 263] | Kirms, M. A. 282 [I.E. 274] | Schmidbaur, H. 300 [I.E. 283] | Weber, L. 304 [I.E. 279] |
| Felcht, U.-H. 256 [I.E. 223] | Kleiner, H.-J. 256 [I.E. 223] | Schmidt, U. 271, 272 [I.E. 280, 281] | Weiβ, E. 300 [I.E. 283] |
| Finke, M. 256 [I.E. 223] | Kratky, C. 273, 275 [I.E. 261, 263] | | Weissermel, K. 256 [I.E. 223] |
| Fooke, C. J. R. 290 [I.E. 293] | Kuhn, A. 305 [I.E. 301] | | Wenzel, H. R. 292 [I.E. 295] |
| | Kulpe, S. 283 [I.E. 271] | | Werner, H. 305 [I.E. 301] |

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 298.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 30.—. In diesen Preisen sind 6,5% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDC) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. *Geschäftsstelle der GDC*: Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. Telefon (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, Federal Republic of Germany. For subscribers in the USA and Canada: \$ 199.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N. Y.—Printed in the Federal Republic of 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 orders through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N. W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441

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. Smrek, 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 Kalenderjahrs.

Anzeigen: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 22 vom 1. 10. 1980.

