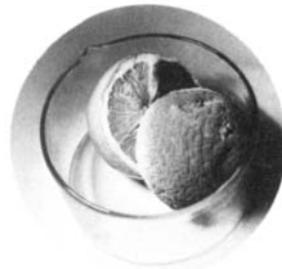


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

96 (1984) 7

Das Titelbild zeigt verschimmelte Apfelsinenhälften. Ein Instinkt mahnt den Menschen, schimmelbefallene Nahrungsmittel zu meiden. Dies ist lebensnotwendig, denn viele Stoffwechselprodukte der Schimmelpilze – im Bild Aspergillus- und Penicillium-Arten – sind für Menschen hochtoxisch. Die Gefährlichkeit der Mycotoxine wurde lange unterschätzt, und Naturstoffchemiker interessierten sich für diese Stoffklasse erst relativ spät. Daß man heute dennoch schon viel über Strukturen, Wirkungen, Biosynthese und Schutzmöglichkeiten weiß, zeigt der Aufsatz von B. Franck auf S. 462 ff.



Aufsätze

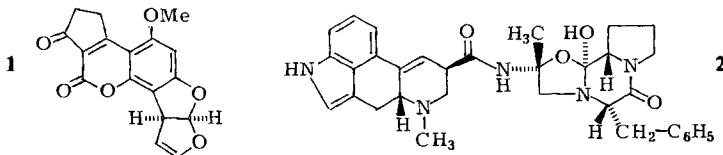
Die gezielte Veränderung von Proteinen durch ortsspezifische Mutation („site-directed mutagenesis“) der entsprechenden Gene wird durch DNA-Rekombination einerseits und chemische Synthese von DNA-Fragmenten andererseits ermöglicht. Die veränderte Aktivität der Mutanten-Enzyme läßt sich dann direkt auf die Strukturänderung zurückführen, die man im Idealfall durch hochauflösende Röntgen-Kristallographie untersuchen kann. Bei der Tyrosyl-tRNA-Synthetase aus *Bacillus stearothermophilus* gelang es, ein Enzym mit erhöhter Substratspezifität maßzuschneidern.

A. R. Fersht*, J.-P. Shi, A. J. Wilkinson,
D. M. Blow, P. Carter,
M. M. Y. Waye, G. P. Winter

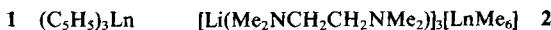
Angew. Chem. 96 (1984) 455...462

Analyse von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bei Enzymen durch Protein-Engineering

Epidemieartig auftretende Mycotoxikosen können von Schimmelpilzen verursacht werden, die sich aggressiv auf Nahrungsmitteln ausbreiten und dabei Mycotoxine bilden, z. B. Aflatoxin 1 und Ergotamin 2. Die vielfältigen Strukturtypen der Mycotoxine lassen sich auf nur drei Gruppen biogenetischer Schlüsselbausteine zurückführen: Polyketide, Isopentenylpyrophosphat und Aminosäuren.



Ein enormes Potential für die Katalyse und die Organische Synthese bieten die Titelverbindungen, deren Chemie in den letzten zehn Jahren erforscht worden ist. Von sämtlichen Lanthanoiden konnten Derivate mit organischen Liganden hergestellt und charakterisiert werden. Vom Typ 1 kennt man die vollständige Serie; als Typ homoleptischer Verbindungen sei 2 genannt.



B. Franck*

Angew. Chem. 96 (1984) 462...474

Mycotoxine aus Schimmelpilzen – Waffen ungebetener Tischgenossen von Mensch und Tier: Strukturen, Wirkungen, Biosynthese und Schutzmöglichkeiten

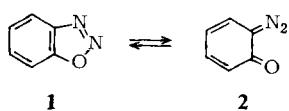
H. Schumann*

Angew. Chem. 96 (1984) 475...493

Organolanthanoid-Verbindungen

Zuschriften

Die Existenz von 1,2,3-Benzoxadiazol 1 in einer Argon-Matrix bei 15 K und in unpolaren Solventien bei Raumtemperatur konnte IR- bzw. UV/VIS-spektroskopisch gesichert werden. Bereits die Strahlung des Nernst-Stifts löst die Isomerisierung 1 → 2 aus.

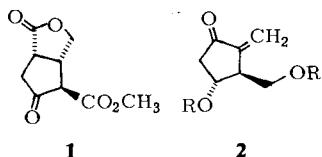


R. Schulz, A. Schweig*

Angew. Chem. 96 (1984) 494 ... 495

1,2,3-Benzoxadiazol – Nachweis in Argon-Matrix und in Lösung

Einen allgemeinen Zugang zu Prostaglandinen eröffnet die Synthese der chiralen Verbindung 2, R = *t*BuMe₂Si, aus dem leicht zugänglichen Ketoester 1. Durch eine 1,4-Additions-Carbonylolefinierungs-Strategie lässt sich 2 mit unterschiedlichen Seitenketten verknüpfen.

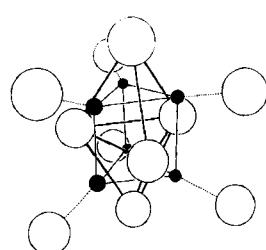


H.-J. Gais*, T. Lied, K. L. Lukas

Angew. Chem. 96 (1984) 495 ... 497

Asymmetrische Synthese eines neuen enantiomerenreinen Prostaglandin-Bausteins

Eine seltene, in Kupferverbindungen noch nie gefundene Anordnung der Metallatome liegt im Iodocuprat(I)-Ion [Cu₆I₁₁]⁵⁻ vor. Die Cu-Atome bilden ein trigonales Prisma, an dessen sechs Ecken und fünf Flächen die elf Iodatome gebunden sind.

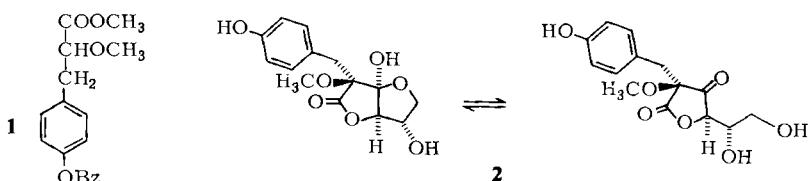


F. Mahdjour-Hassan-Abadi, H. Hartl*, J. Fuchs

Angew. Chem. 96 (1984) 497

[Cu₆I₁₁]⁵⁻ – ein Polyanion mit trigonal-prismatischer Anordnung von sechs Metallatomen

Eine einfache Synthese von (+)-Delesserin 2 geht vom Milchsäurebaustein 1 und (*R,R*)-Weinsäurediethylester aus. Dadurch ließ sich zugleich die absolute Konfiguration des Naturstoffs nachweisen. – Die blutgerinnungshemmende Wirkung der roten Meeresalge geht nicht auf 2 zurück.

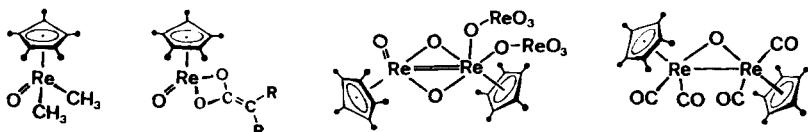


D. Seebach*, M. Dust, R. Naef, M. Bänziger

Angew. Chem. 96 (1984) 498

Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Delesserin, einem Inhaltsstoff der roten Meeresalge *Delesseria sanguinea* (Lamouroux)

Die vielfältige Reaktivität der Titelverbindung hat zu einer Fülle neuer Rhениumkomplexe geführt. Eine Auswahl wird unten gezeigt.

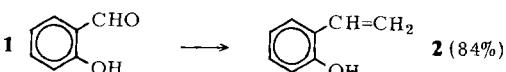


W. A. Herrmann*, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn

Angew. Chem. 96 (1984) 498 ... 500

Chemie des neuartigen Oxo-Halbsandwichkomplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReO₃: Funktionalisierung und Aggregation

Selektive Carbonylolefinierungen von Aldehyden oder Ketonen mit OH-Gruppen, z. B. 1, sind mit den leicht zugänglichen Verbindungen Cl(O)Mo=CH₂ und Cl₃Mo=CH₂ möglich. Anders als Ti- und Zr-haltige Reagentien können diese Mo-Verbindungen sogar in Gegenwart von Wasser oder Ethanol verwendet werden.

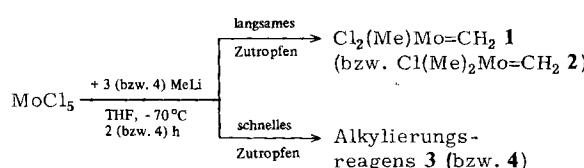


T. Kauffmann*, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek

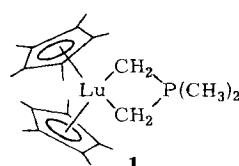
Angew. Chem. 96 (1984) 500 ... 501

Carbonylolefinierungen mit Methylen-molybdän-Reagentien in wasser- oder ethanolhaltigem Medium

Allein schnelles oder langsames Zusammengehen der Edukte entscheidet, ob aus MoCl_5 und MeLi in Tetrahydrofuran Carbonylolefinierungsreagentien (1, 2) + CH_4 oder Carbonylalkylierungsreagentien (3, 4) + Ethan entstehen. Der Effekt lässt sich mechanistisch deuten.



Die erste Röntgen-Strukturanalyse eines Lanthanoid-Phosphorylid-Komplexes gelang am Beispiel der Lutetiumverbindung 1. Das extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche 1 wurde aus $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuCl}_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ und $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ synthetisiert.

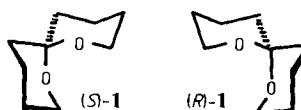


Durch „**Ferrocenylierung**“ eines NO-Ligan- den in der Koordinationssphäre eines Chromkomplexes wurde Nitrosoferrocen 1 erzeugt und nach Ablösung vom Metall erstmals isoliert. Festes 1 zersetzt sich lang-sam bei Raumtemperatur; die violetten Lö-sungen sind beständiger.

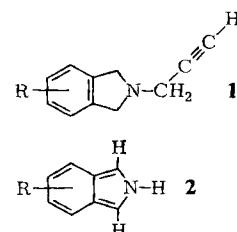
Hohe Reaktivität und Regioselektivität bei der Alken-Einschiebung zeichnen die neuen Komplexe 1 aus, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ oder $\text{PMe}(\text{OMe})_2$. Sie sind leicht durch Reduktion von *cis*- PtCl_2L_2 mit NaBH_4 erhältlich. Unabhängig vom Solvens wird Methylacrylat immer als verzweigter Ligand an 1 angelagert. Komplexe 1, $\text{L} = \text{PEt}_3$, ergeben außer 2 auch das Isomer mit linearem Liganden.



Spiroacetale als flüchtige Kommunikations-substanzen von Insekten finden zunehmend Interesse. Ausgehend von D-Glucose konnten nun erstmals beide Enantiomere von 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan 1 synthetisiert werden. Die entscheidende Zwischenstufe ist ein Dithioacetal.



2*H*-Isoindole 2 mit spezifischem Substitu-tionsmuster sind durch Retro-En-Reaktion der *N*-Propinylverbindungen 1 zu erhalten. Die Edukte sind gut zugänglich, und bei der Thermolyse entstehen flüchtige Begleitprodukte.



Alle Zwischenstufen der $(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_4$ -katalysierten Reaktion von S-PHET_2 mit elektronenarmen Alkinen konnten durch vollständige Elementaranalyse, IR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren charakterisiert werden; bei einigen dieser Komplexe ließen sich auch Röntgen-Strukturanalysen durchführen. Die Reaktion ergibt letztlich hochsubstituierte Heterocyclen. Alle Zwischenstufen enthalten das Fragment $(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_2$.

T. Kauffmann*, G. Kieper

Angew. Chem. 96 (1984) 502...503

Wahlweise Synthese von Carbonylolef-inierungs- oder -alkylierungsreagentien aus MoCl_5 und Methylolithium durch Lö-sungsmittelwechsel oder Änderung der Zugabegeschwindigkeit

H. Schumann*, I. Albrecht,
F.-W. Reier, E. Hahn

Angew. Chem. 96 (1984) 503...504

Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Derivate von Dimethylphosphoniobis-(methanid)

M. Herberhold*, L. Haumaier

Angew. Chem. 96 (1984) 504...505

Nitrosoferrocen

W. R. Meyer, L. M. Venanzi*

Angew. Chem. 96 (1984) 505...506

Hydridoplatin(II)-Komplexe mit Phos-phiten oder Phosphoniten und ihre Re-aktionen mit Methylacrylat

H. Redlich*, W. Francke

Angew. Chem. 96 (1984) 506...507

Synthese enantiomerenreiner 1,7-Diox-a-spiro[5.5]undecane, einer Pheromonkom-pONENTE der Olivenfliege (*Dacus oleae*)

R. P. Kreher*, N. Kohl

Angew. Chem. 96 (1984) 507...508

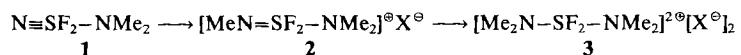
Ein rationelles Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole

E. Lindner*, C.-P. Krieg,
W. Hiller, R. Fawzi

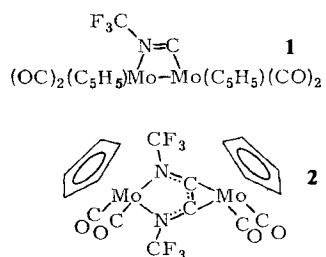
Angew. Chem. 96 (1984) 508...509

Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von Diethyl(hydrido)thiophosphor mit Alkinen

Ein Kation wie in 2 elektrophil zu methylieren, demonstriert die außergewöhnlichen präparativen Möglichkeiten von $[\text{CH}_3\text{OSO}]^\ominus \text{X}^\oplus$. Das Reagens methyliert in 1 ausschließlich den Thiazylstickstoff, und über die Salze 2 werden die Salze 3 des Schwefel(vi)-Dikations erhalten. 3a, $\text{X} = \text{AsF}_6^-$, und 3b, $\text{X} = \text{SbF}_6^-$, sind stabile Feststoffe.

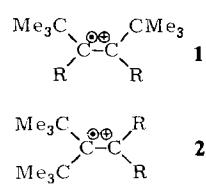


Der Molybdänkomplex 2 mit neuartiger Heterocumulenbrücke wurde durch Reaktion von CF_3NC mit $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]_2$ erhalten. Primär bildet sich 1 mit η^2 -gebundenem CF_3NC . Bei Anlagerung von weiterem CF_3NC an 1 wird eine C=C-Bindung geknüpft und die Mo-Mo-Bindung gespalten. In 2 ist das eine Molybdänatom Teil eines fünfgliedrigen, das andere Teil eines dreigliedrigen Rings.

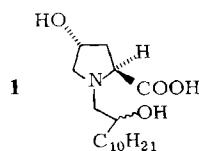


Sechs neue Phasen der 1:1-Silicide und -Germanide von K, Rb und Cs wurden durch Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung (4 GPa, 600°C) erzeugt; sie sind bei Normalbedingungen metastabil. Bei Normaldruck kristallisieren die sechs Verbindungen im kubischen KGe-Typ; die neuen Phasen gehören dem tetragonalen NaPb-Typ an, der bisher nur bei Stanniden und Plumbiden der Alkalimetalle gefunden wurde. Das konstante Achsenverhältnis $c/a \approx 1.63$ deutet auf feste geometrische Beziehungen im NaPb-Typ hin.

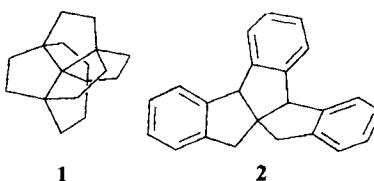
Die freie Drehbarkeit zweier eng benachbarter tert-Butylgruppen, die an sp^2 -C-Atome gebunden sind, kann teilweise aufgehoben sein. Eine solche behinderte Rotation in 1,8-Di-tert-butynaphthalin war bekannt; neu ist der Nachweis bei Radikalkationen vom Typ 1 und 2.



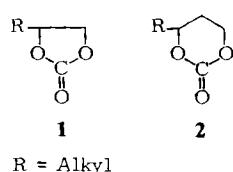
Eine einfache und schnelle Trennung racemischer Aminosäuren ist dünnenschichtchromatographisch möglich. Entscheidend ist die Imprägnierung der DC-Platten mit dem chiralen Selektor 1. Mit dieser Methode lässt sich auch die Enantiomereneinheit von Aminosäuren ermitteln.



Die faszinierende Gruppe der Centropolyquinane ist durch Cyclopentanringe mit einem gemeinsamen, zentralen C-Atom gekennzeichnet. Die Titelverbindungen 1 und 2 sind überraschend einfach aus 2,2-disubstituierten 1,3-Indandiolen erhältlich.



Enantiomeranteile chiraler Diole lassen sich gaschromatographisch bestimmen. 1,2- bzw. 1,3-Diole werden mit Phosgenlösung in 1 bzw. 2 umgewandelt, die an der chiralen stationären Phase XE-60-L-Valin-(R)- α -phenylethylamid getrennt werden. Weitere geeignete Verbindungsklassen sind im Titel genannt.



H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews*

Angew. Chem. 96 (1984) 509 ... 510

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2]^{2\oplus}$, ein Schwefel(vi)-Dikation

D. Lentz*, I. Brügmann, H. Hartl

Angew. Chem. 96 (1984) 511 ... 512

$\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{C}=\text{NCF}_3$, ein neuer Brückenligand: Bildung durch CC-Verknüpfung zweier CF_3NC -Liganden und Spaltung einer Mo=Mo-Bindung

J. Evers*, G. Oehlinger, G. Sextl,
A. Weiß

Angew. Chem. 96 (1984) 512 ... 513

Hochdruck-Phasen von KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe im NaPb-Typ

H. Eierdanz, S. Potthoff, R. Bolze,
A. Berndt*

Angew. Chem. 96 (1984) 513 ... 514

Behinderte Rotation von tert-Butylgruppen in Radikalkationen hochsubstituierter Alkene

K. Günther, J. Martens*,
M. Schickendantz

Angew. Chem. 96 (1984) 514 ... 515

Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung mittels Ligandenaustausch

D. Kuck*

Angew. Chem. 96 (1984) 515 ... 516

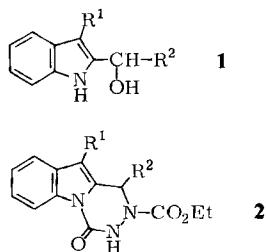
Ein einfacher Zugang zu benzoanellierten Centrotriquinanen

W. A. König*, E. Steinbach, K. Ernst

Angew. Chem. 96 (1984) 516 ... 517

Phosgen als Reagens für die gaschromatographische Enantiomerentrennung von 1,2- und 1,3-Diolen, α -Aminoalkoholen, α -Hydroxsäuren und N-Methyl- α -aminosäuren

Eine neuartige Cycloaddition mit dem Mitsunobu-Reagens (Diethylazodicarboxylat/ PPh_3) wandelt die Hydroxalkylindole **1** in die Triazinoindole **2** um. Analog sind die Derivate ohne anellierte Benzolring zu erhalten. Die Verallgemeinerung der Synthese dürfte zu weiteren interessanten Heterocyclen führen.



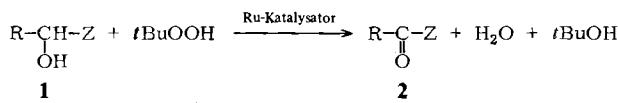
H. Böttcher*, B. Arzt

Angew. Chem. 96 (1984) **517** ... 518

Synthese von substituierten, partiell hydrierten [1,2,4]Triazino[4,5-*a*]indolen und Pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazinen

Das Käfigmolekül PS_3As_3 , ein Paradebeispiel für das Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung, bildet sich beim Mischen von P_4S_3 und As_4S_3 im Molverhältnis 1:3. Das Konzept besagt, daß besonders stabile Strukturen entstehen, wenn im homoatomaren, isoelektronischen Referenzgerüst (hier: P_7^{3+}) Positionen größter Ladungsdichte durch elektronegativere Heteroatome ersetzt werden.

Eine neue Dehydrierungsmethode für funktionalisierte Alkohole **1, $\text{Z} = \text{CO}_2\text{-Alkyl}$ oder CN** , ist die Ru-katalysierte Umsetzung mit $t\text{BuOOH}$. Die Reaktion verläuft unter sehr milden Bedingungen; im Fall von **1**, $\text{R} = (\text{E})\text{-PhCH=CH}$, wird die Doppelbindung nicht epoxidiert.



Ein Organocarbaboran eines neuen Typs, der *nido*-Cluster **2, wurde auf einem vermutlich allgemein nutzbaren Redox-Weg aus dem „monomeren“ Organocloso-carbaboran **1** präparativ zugänglich. NMR-spektroskopisch ließen sich die Positionen der zehn Gerüstatome in **2** weitgehend zuordnen.**



Weitgehend kovalente Mg–C-Bindungen sind in Dicyclopentadienylmagnesium enthalten, wie die ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie ergab. Der große Bereich der ^{25}Mg -chemischen Verschiebungen (ca. 200 ppm) ermöglicht klärende Aussagen auch über weitere umstrittene Bindungsverhältnisse. Bei der Untersuchung von Schlenk-Gleichgewichten [Gl. (a)] hat die Methode den Vorteil, daß alle drei Spezies direkt identifiziert werden können.



B. M. Gimarc*, P. J. Joseph

Angew. Chem. 96 (1984) **518** ... 519

Topologische Ladungsstabilisierung und das Gleichgewicht zwischen P_4S_3 und As_4S_3

M. Tanaka*, T. Kobayashi,
T. Sakakura

Angew. Chem. 96 (1984) **519** ... 520

α -Ketoester und α -Ketonitrile durch Ruthenium-katalysierte Dehydrierung von α -Hydroxyestern und Cyanhydrinen mit *tert*-Butylhydroperoxid

R. Köster*, G. Seidel,
B. Wrackmeyer

Angew. Chem. 96 (1984) **520** ... 521

Das erste C_4B_6 -Carbaboran

R. Benn*, H. Lehmkuhl, K. Mehler,
A. Rufińska

Angew. Chem. 96 (1984) **521** ... 523

^{25}Mg -NMR: Eine Methode zur Charakterisierung von Organomagnesium-Verbindungen, deren Komplexe und Schlenk-Gleichgewichten

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Computeranwendungen in der Chemie
K. Ebert, H. Ederer

J. Hocke
Angew. Chem. 96 (1984) **523**

Vitamin B₁₂. Vol. 1: Chemistry; Vol. 2: Biochemistry and Medicine
D. Dolphin

E. Zass
Angew. Chem. 96 (1984) **523**

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Pommer, H. Schmidbaur, H. G. von Schnerring,
G. Tölg, E. Vogel, A. Weiss, K. Weissermel

Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, C. Tomuschat
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465 516 vchwh d
Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602-0

Telex 465 516 vchwh d

Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Preise:

| | |
|---|-----------|
| Bezug durch den Verlag jährlich | DM 428.00 |
| Einzelheft | DM 37.00 |

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 208.00
Studentische Mitglieder DM 82.00
Institutionelle Mitglieder DM 328.00
GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

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.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For U.S.A., Canada, Mexico, Central and South America: Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. For subscribers in the U.S.A. and Canada: \$ 299.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY.—Printed in the Federal Republic of Germany.—Airfreighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441-1705, U.S.A. **U.S. Postmasters:** Send address changes for Angewandte Chemie to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441-1705.