

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

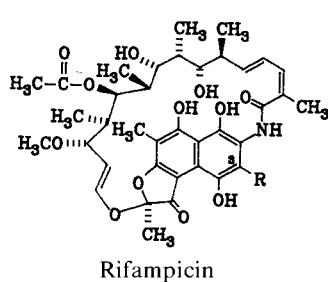
97 (1985) 12

Die Titelseite zeigt zwei Carbolegerlinge (*Agaricus xanthoderma*). Diese Pilze laufen bei Verletzung intensiv chromgelb an, verfärben sich mit Laugen orangegelb und entwickeln einen intensiven, phenolartigen Geruch. Darüber hinaus haben Pilzextrakte antibiotische Wirkung. Alle diese ungewöhnlichen Effekte werden von Verbindungen hervorgerufen, deren Vorkommen in der Natur überrascht. Mehr darüber berichten *W. Steglich et al.* auf Seite 1063 ff. (Aufnahme: *A. Bresinsky*, Regensburg)



Aufsätze

Seit langem erfolgreich gegen Tuberkulose eingesetzt wird das lipophile Antibioticum Rifampicin; die Wirkungsweise konnte jedoch erst in jüngster Zeit geklärt werden. Rifampicin stört den Stoffwechsel von Eubakterien, weil es stark an eine einzige und hochspezifische Bindungsstelle auf der DNA-abhängigen RNA-Polymerase gebunden wird und dadurch die RNA-Synthese hemmt.



G. R. Hartmann*, P. Heinrich,
M. C. Kollenda, B. Skrobranek,
M. Tropschug, W. Weiß

Angew. Chem. 97 (1985) 1011 ... 1017

Molekulare Wirkungsweise des Antibiotikums Rifampicin

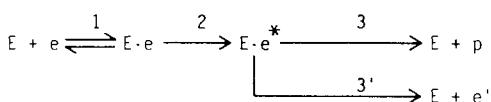
Quarzeinkristalle für Oszillatoren, synthetische Smaragde, CrO_2 für Magnetbänder, silicatreiche Zeolithe – diese und viele andere Stoffe lassen sich durch Hydrothermalsynthese erzeugen. Diese heterogenen Reaktionen in wässrigem Medium oberhalb 100°C und 1 bar sind ein Spezialfall chemischer Transportphänomene. Unter hydrothermalen Bedingungen gehen sonst schwerlösliche Stoffe als Komplexe in Lösung, an deren Bildung Wasser oder Mineralisatoren beteiligt sein können.

A. Rabenau*

Angew. Chem. 97 (1985) 1017 ... 1032

Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie

Bei der Weitergabe der genetischen Information und ihrer Umsetzung in Proteineinsequenzen muß eine hohe Genauigkeit gewährleistet sein. In vielen Fällen ist eine ausreichende Genauigkeit nicht allein aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien des richtigen und des falschen Substrats zu erzielen, sondern erfordert einen zusätzlichen Prüf- und gegebenenfalls Korrekturschritt. Dabei wird eine als falsch erkannte Zwischenstufe enzymatisch hydrolysiert.



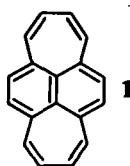
U. Englisch*, D. Gauss, W. Freist,
S. Englisch, H. Sternbach,
F. von der Haar

Angew. Chem. 97 (1985) 1033 ... 1043

Fehlerhäufigkeit bei der Replikation und Expression der genetischen Information

Zuschriften

Als „gestörtes [16]Annulen“ lässt sich das vieldiskutierte Dipleiadien **1** ansehen, das endlich – bei einer Untersuchung mit völlig anderer Zielsetzung – gewonnen werden konnte. **1** ist zwar formal ein durch Butadieneinheiten *peri*-überbrücktes Naphthalin, zeigt jedoch ausgeprägte Paratropie.

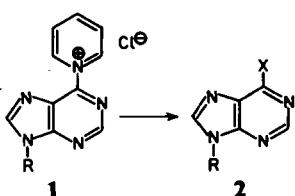


E. Vogel*, B. Neumann, W. Klug,
H. Schmickler, J. Lex

Angew. Chem. 97 (1985) **1044** ... 1045

Synthese von Dipleiadien: ein typischer Fall von „Serendipität“

Als gute Abgangsgruppe erweist sich das Pyridinium-Ion an C-6 des Purins **1**, R = Me, und ermöglicht so eine wirkungsvolle zweistufige Synthese der biochemisch wichtigen Derivate **2**, X = N₃, SCH₂CH₂OH, OCH₃. Ältere Verfahren, die mehr Schritte benötigten, lieferten geringere Gesamtausbeuten.



R. W. Adamiak*, E. Biala, B. Skalski

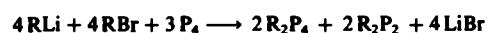
Angew. Chem. 97 (1985) **1046**

Synthese 6-substituierter Purine und Ribonucleoside mit *N*-(6-Purinyl)pyridiniumsalzen

Mit quantitativer Stromausbeute und ohne Bildung von Cr^{III}-Salzen verläuft die Oxidation von 2-Propanol zu Aceton an keramischen Ti/Cr₂O₃-Anoden. Es wird ein Reaktionsmechanismus postuliert, der dem von Westheimer für die homogene Chromsäure-Oxidation formulierten analog ist. Die Standzeiten der Elektroden sind für einen technischen Einsatz allerdings noch zu gering.

Die Anode als Reagens zeigt eine vergleichsweise günstige Chemoselektivität: Das Verhältnis vom Angriff an tertiären zum Angriff an sekundären C-Atomen beträgt bei Decalin 12 : 1. Die Regioselektivität der anodischen Oxidation lässt sich durch induktive Effekte bei Chloriden, z. B. Chlorcyclohexan, und bei Fettsäuren steuern. Die Steroide Androstan und Cholestan werden anodisch bemerkenswerterweise weit überwiegend an C-6 oxidiert.

Nur eine der Bindungen des P₄-Tetraeders zu öffnen und dabei ein Derivat von P₄H₂ zu erzeugen, ist jetzt erstmals gelungen. Die Titelverbindung **1** kann zusammen mit dem Diphosphen-Derivat **2** als orange, luftstabile Kristalle isoliert werden (R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).



Braunstein mit sehr kleiner oder sehr großer Oberfläche und einheitlicher Partikelgröße wurde bei pH 1 oder 2 bzw. pH 0 (siehe Abb. rechts) aus Mn(NO₃)₂ und KMnO₄ hergestellt. Ein Computer steuert die Dosierung der Reagentien so, daß das Potential konstant bleibt. Die Reagentien werden in nahezu stöchiometrischen Mengen verwendet.



A. Hembrock, H. J. Schäfer*,
G. Zimmermann

Angew. Chem. 97 (1985) **1048** ... 1049

Selektivität der anodischen Oxidation von CH- und CH₂-Gruppen; selektive Oxidation von Steroiden an C-6

R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck*

Angew. Chem. 97 (1985) **1050**

Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclo-traphosphane

D. H. Buss, G. Schaumberg,
O. Glemser*

Angew. Chem. 97 (1985) **1050** ... 1051

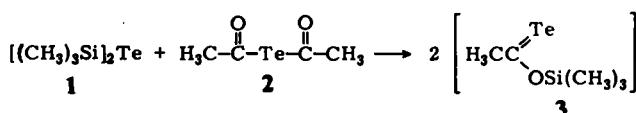
Computergesteuerte Fällung von Metallhydroxiden und -oxidaquaten – Herstellung von Braunstein einheitlicher Partikelgröße

T. Severengiz, W.-W. du Mont*,
D. Lenoir*, H. Voss

Angew. Chem. 97 (1985) **1051** ... 1052

Neuartige Reaktionen von Acylhalogenen mit Bis(trimethylsilyl)tellurid: C,Te- und C,C-Verknüpfungen

Tellurverbindungen in der organischen Synthese sind im Kommen: Als erstes Telluroessigsäure-Derivat wurde der Ester **3** durch sein Massenspektrum identifiziert; **3** zerfällt spontan in (*Z*)- und (*E*)-2,3-Bis(trimethylsiloxy)-2-but en und Tellur. Das Edukt **2** ist aus **1** und Acetylchlorid erhältlich.



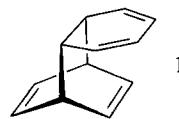
Ein Docosapeptid, das gegen Akneerkrankungen hochwirksam ist, wurde aus dem Kulturfiltrat von *Staphylococcus epidermidis* Tü 3298 isoliert. Das Molekül enthält vier Sulfidbrücken, die aus meso-Lanthionin, β-Methyllanthionin und der neuen Aminosäure S-(2-Aminovinyl)-D-cystein stammen. Die Strukturaufklärung gelang durch enzymatische und hydrolytische Fragmentierungen sowie durch Entschwefelung mit Raney-Nickel und sequenzanalytische Methoden.

H. Allgaier, G. Jung*, R. G. Werner,
U. Schneider, H. Zähner

Angew. Chem. 97 (1985) 1052 ... 1054

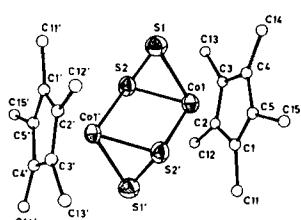
Strukturaufklärung von Epidermin, einem ribosomal synthetisierten, heterodot tetracyclischen Polypeptid-Antibioticum

Ein neues, instabiles, theoretisch interessantes Benzoldimer, die Titelverbindung 1, wurde durch Photolyse des Barrenen-o-Chinon-Addukts synthetisiert. Für den Zerfall von 1 zu Benzol ließen sich die Arrhenius-Parameter bestimmen.

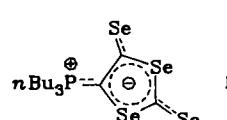


1

Die vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten von Dischweifelliganden demonstrieren die beiden Titelverbindungen. Der Fe₂-Komplex enthält zwei zueinander senkrecht angeordnete S₂²⁻-Liganden, während der rechts abgebildete Co₂-Komplex einen neuen Strukturtyp repräsentiert.

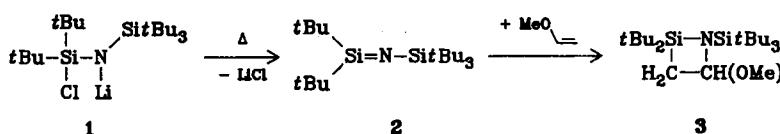


Einen neuen Typ von Phosphor-Yliden repräsentiert die Titelverbindung 1, die als dunkelrote, flache Prismen aus CS₂ und nBu₃P in hohen Ausbeuten zugänglich ist. Derivate von 1 könnten Eigenschaften „organischer Metalle“ aufweisen.

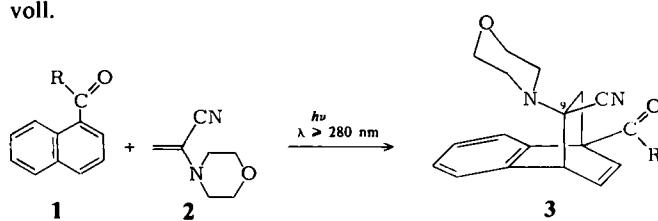


1

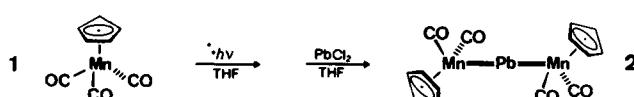
Die Si=N-Bindung des Silaketamins 2, das aus der Lithiumverbindung 1 durch „thermische Salzeliminierung“ gewonnen werden kann, ermöglicht zahlreiche Additionsreaktionen. So bildet sich mit Methylvinylether das [2 + 2]-Cycloaddukt 3.



Das capto-dativ substituierte Olefin 2 kann glatt an Acylnaphthalin 1, R = H, Me, Ph, zum 1,4-Photocycloaddukt 3 addiert werden. Derartige Reaktionen von Naphthylcarbonyl-Derivaten sind äußerst selten und synthetisch wertvoll.



Ein substituentenfreies Pb-Atom, das über Doppelbindungen an zwei Organomangan-Fragmente gebunden ist, liegt im Komplex 2 vor, der überraschend einfach aus dem Einkernkomplex 1 und PbCl₂ in Tetrahydrofuran (THF) zugänglich ist. Das MnPbMn-Strukturgerüst ist nahezu linear.



R. Braun, M. Kummer,
H.-D. Martin*, M. B. Rubin*

Angew. Chem. 97 (1985) 1054 ... 1055

o,p'-Dibenzol

H. Brunner, N. Janietz, W. Meier,
G. Sergeson, J. Wachter*, T. Zahn,
M. L. Ziegler

Angew. Chem. 97 (1985) 1056 ... 1057

[(η^5 -C₅Me₅)₂Fe₂S₄] und [$(\eta^5$ -C₅Me₅)₂Co₂S₄], zwei neue schwefelreiche Bis(pentamethylcyclopentadienylmetall)-Komplexe

H. P. Fritz*, G. Müller,
G. Reber, M. Weis

Angew. Chem. 97 (1985) 1057 ... 1058

4-[Tri(n-butyl)phosphonio]-2,5-diselenoxo-1,3-diselenacyclopentanid

N. Wiberg*, K. Schurz, G. Fischer

Angew. Chem. 97 (1985) 1058 ... 1059

Isolierung des stabilen Silaketamins tBu₂Si=N-SitBu₃

D. Döpp*, C. Krüger,
H. R. Memarian, Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 97 (1985) 1059 ... 1060

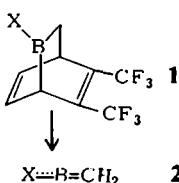
1,4-Photocycloaddition von α -Morpholinonacrylonitril an 1-Acylnaphthaline

W. A. Herrmann*, H.-J. Kneuper,
E. Herdtweck

Angew. Chem. 97 (1985) 1060 ... 1061

Mehrfachbindungen zwischen „nacktem“ Blei und Übergangsmetallen – ein erstes Beispiel

Die Grenze der Existenzfähigkeit von Boraethenen – ohne sperrige Substituenten – scheint bei 2 erreicht zu sein. Sie entstehen bei der thermischen Cycloreversion der Diels-Alder-Addukte 1, lassen sich in einer Argon-Matrix isolieren und z.B. mit Benzophenon abfangen ($X = \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$).

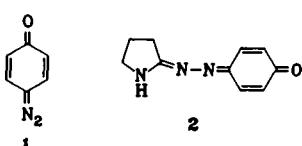


G. Maier*, J. Henkelmann,
H. P. Reisenauer

Angew. Chem. 97 (1985) 1061 ... 1063

Einfach substituierte Boraethene

Der nach Phenol riechende Pilz *Agaricus xanthoderma* zeigt interessante Phänomene. So beruht die starke antibiotische Aktivität seiner Extrakte auf 4-Diazo-2,5-cyclohexadien-1-on 1; die Gelbfärbung bei Verletzung wird durch das Diazamerocyanin 2 und ein *p*-Hydroxyphenylazo-Derivat von Glutaminsäure hervorgerufen.

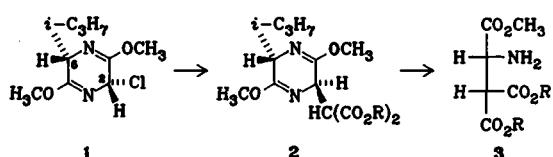


S. Hilbig, T. Andries,
W. Steglich*, T. Anke

Angew. Chem. 97 (1985) 1063 ... 1064

Zur Chemie und antibiotischen Aktivität des Carbolegerlings (*Agaricus xanthoderma*)

Der Anwendungsbereich der Bislactimether-Methode zur Aminosäuresynthese wurde durch das Chlorid 1 erweitert. 1 wirkt als *kationisches Synthon*, das mit Nucleophilen reagiert. Paradebeispiel ist die Synthese von 2, das zu den Titelverbindungen 3 hydrolysiert werden kann.

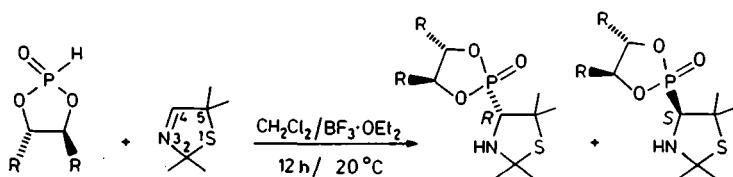


U. Schöllkopf*, H.-J. Neubauer,
M. Hauptreif

Angew. Chem. 97 (1985) 1065 ... 1066

Asymmetrische Synthese von (*R*)- β -(Alkoxycarbonyl)asparaginsäure-diistern
(Derivaten von (*R*)-Asa) mit einem chiralen kationischen Aminosäuresynthon

α -Aminophosphonsäuren, Analoga der α -Aminocarbonsäuren, interessieren unter anderem wegen ihrer potentiellen biologischen Aktivität. Durch die Titelreaktion sind (gut trennbar) Diastereomere erhältlich, die sich zu den Penicillamin-Analoga verseifen lassen ($R = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$).



I. Hoppe*, U. Schöllkopf,
M. Nieger, E. Egert*

Angew. Chem. 97 (1985) 1066 ... 1067

Asymmetrische Addition eines chiralen cyclischen Phosphits an ein cyclisches Imin – Synthese der Phosphorsäure-Analoga von D- und L-Penicillamin

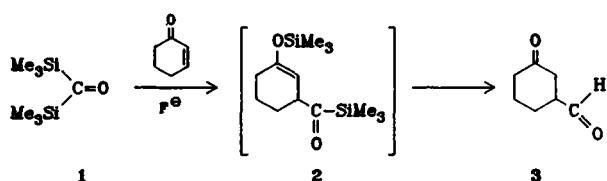
Eine Sprachverwirrung wie beim Turmbau zu Babel scheint in der stereoselektiven Synthese nicht mehr fern zu sein. „Induziert“ und „nicht-induziert diastereoselektiv“ sind die neuesten Creationen; ob allerdings diese sicherlich nützlichen Begriffe akzeptiert werden, wird die Zukunft entscheiden. Einge führt werden sie anhand der Titelreaktion, bei der 1,2-disubstituierte Cyclohexane mit einer *trans*:*cis*-Selektivität von >99:1 entstehen.

L. F. Tietze*, U. Beifuß

Angew. Chem. 97 (1985) 1067 ... 1068

Nicht-induziert hochdiastereoselektive intramolekulare En-Reaktionen von 1,7-Dienen zu *trans*-1,2-disubstituierten Cyclohexanen

Eine hochregioselektive nucleophile Formylierung ist unter milden Bedingungen mit dem erbeerfarbenen Öl Bis(trimethylsilyl)keton 1 möglich. So reagiert es z.B. mit 2-Cyclohexenon unter 1,4-Addition zu 2, aus dem in Gegenwart von Feuchtigkeit 3 entsteht.

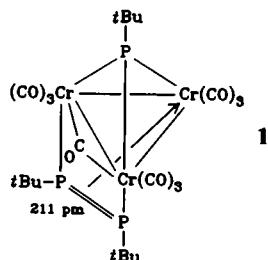


A. Ricci*, M. Fiorenza,
A. Degl'Innocenti, G. Seconi*,
P. Dembech, K. Witzgall,
H. J. Bestmann*

Angew. Chem. 97 (1985) 1068 ... 1069

Acylsilane durch Oxidation von Phosphoniumyliden; erste Synthese von Bis(trimethylsilyl)keton und dessen Anwendung als CO^{2+} -Äquivalent

Eine Z-Diphosphen-Einheit als side-on und end-on koordinierter Ligand sowie eine μ_3 -P-*t*Bu-Brücke liegen im triangulo-Cr₃-Cluster 1 vor. 1 entsteht bei der thermischen Zersetzung (100°C) von *t*BuP[Cr(CO)₅]₂.

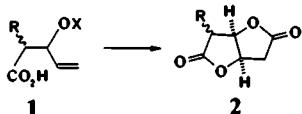


J. Borm, G. Huttner*, L. Zsolnai

Angew. Chem. 97 (1985) 1069 ... 1070

Bis(*tert*-butyl)diphosphen als Baustein eines Trichromclusters. Eine neue Koordinationsform von Diphosphenen

Die Bildung von Bislactonen des Typs 2 gelingt aus 1, X = H, und CO unter Pd^{II}-Katalyse. Substituenten an C-2 und C-3 werden weitgehend toleriert. Zum Vergleich: In Gegenwart von Pd⁰ bildet 1, X = Ac, nur offenkettige 1,3-Diene.

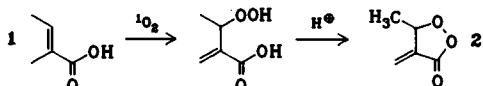


Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo, Z. Yoshida*

Angew. Chem. 97 (1985) 1070 ... 1071

Pd^{II}-katalysierte stereoselektive Bislactonisierung

Unerwartet hohe thermische Stabilität zeichnet 5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on 2 aus. Das erste α -Methylen- β -peroxydialkton konnte durch regiospezifische Photooxygenierung der α,β -ungesättigten Carbonsäure 1 zum Hydroperoxid und dessen säurekatalysierte Dehydratisierung erhalten werden.

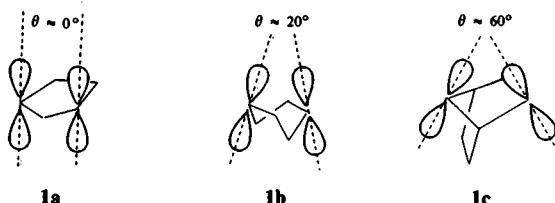


W. Adam*, A. Griesbeck

Angew. Chem. 97 (1985) 1071 ... 1072

Synthese des ersten α -Methylen- β -peroxydialktons - regiospezifische En-Reaktion von $'O_2$ mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren

Die Bestätigung der Theorie von Salem und Rowland, daß die Stellung der Radikalorbitale die Lebensdauern von Triplett-diradikalen bestimmen, gelang durch Auffangen der Diradikale 1a-1c als Peroxide. Die Lebensdauer nimmt von 1a nach 1c um mehr als vier Zehnerpotenzen ab.

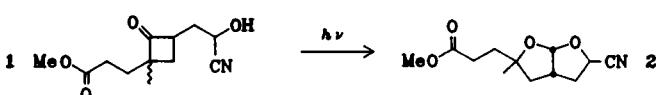


W. Adam*, K. Hannemann, R. M. Wilson

Angew. Chem. 97 (1985) 1072 ... 1073

Sensibilisierte UV-Laserphotolyse von Azoalkanen: Einflüsse der Konformation auf Spinumkehr und Lebensdauer von Triplett-diradikalen

Zwei anellierte Tetrahydrofuran-Einheiten - Teilstrukturen der Aflatoxine und Caryoptine - können durch Bestrahlung von Cyclobutanonen wie 1 erhalten werden. Dabei entsteht das bicyclische Acetal 2 durch eine intramolekulare Abfangreaktion eines photochemisch erzeugten Oxacarbens.

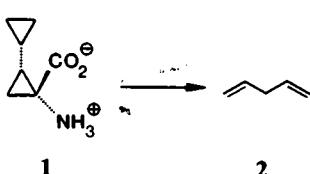


M. Pirrung*

Angew. Chem. 97 (1985) 1073 ... 1074

Bicyclische Acetale via Oxacarbene

Die Biosynthese des Obstreifungshormons Ethylen aus Methionin über Aminocyclopropancarbonsäure wird durch 1 inhibiert. 1 bildet in Gegenwart von Apfel-Frucht-fleisch über Radikale 1,4-Pentadien 2; daneben findet auch noch eine Inaktivierung des Biosyntheseapparats statt.



M. C. Pirrung*, G. M. McGeehan

Angew. Chem. 97 (1985) 1074 ... 1075

Cyclopropylsubstituierte Aminocyclopropancarbonsäure (Cyclopropyl-ACC) - eine Studie zum Mechanismus der Ethylen-Biosynthese

Neue Bücher

Bio-inorganic Chemistry
R. W. Hay

M. Weller
Angew. Chem. 97 (1985) 1076

Neue Geräte und Chemikalien A-350

Bezugsquellen A-359

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck,
H. Harnisch, H. Pommer, C. Rüchardt, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnerring, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, C. Tomuschat
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise:

Monatlich.
Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung 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.

Bezugspreise (Preise für 1986 in Klammern):

| | |
|--|--------------------|
| Jahresbezugspreis | DM 453.00 (520.00) |
| Einzelheft | DM 39.00 (48.00) |
| Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): | |
| Institutionelle Mitglieder | DM 348.00 (365.00) |
| Ordentliche persönliche Mitglieder | DM 220.00 (232.00) |
| Studentische Mitglieder | DM 87.00 (94.00) |

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

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

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 the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCH PUB; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.