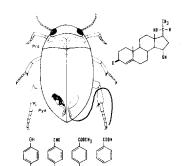
ANGEWANDTE

mit Nachrichten aus Chemie und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Inhalt - Aufsätze

Die chemische Reaktion der Arthropoden auf ihre Umwelt läßt sich besonders gut an Wasserkäfern, Ameisen und Spinnen studieren, die sich mit Hilfe "ihrer" Chemie ihren Lebensraum gestalten, erhalten und sich in ihm ausbreiten. Die Analyse dieser Beziehungen wurde erst möglich, als Methoden für das Isolieren, Reinigen und Analysieren kleinster Mengen von Naturstoffen entwickelt worden waren.



H. Schildknecht

Angew. Chem. 88, 235 (1976)

Chemische Ökologie – Ein Kapitel moderner Naturstoffchemie

Planung und Wirklichkeit einer Synthese sind oft zwei sehr verschiedene Dinge, deren Differenz aus wissenschaftlichen Publikationen, so wie sie heute verfaßt werden, gewöhnlich nicht herauszulesen ist. Am Beispiel einer Prostaglandin-Synthese wird gezeigt, wieviele Ideen entwickelt und als am Experiment gescheitert wieder verworfen wurden, ehe das Problem seine Lösung fand.

I. Ernest

Angew. Chem. 88, **244** (1976)

Eine Prostaglandin-Synthese: Strategie und Wirklichkeit

Inhalt - Zuschriften

Welche Struktur hat Cyclobutadien? Die Matrix-Isolierungstechnik gestattet es, das unsubstituierte Cyclobutadien monomer zu erfassen und zu untersuchen. IR-Spektroskopische Befunde zeigen, daß entgegen allen bisherigen Voraussagen auch quadratisches Cyclobutadien einen Singulett-Grundzustand haben darf.

 $570 \text{ cm}^{-1} (A_{2u})$



 $1240 \text{ cm}^{-1} (\mathrm{E}_{\mathrm{u}})$

G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac

Angew. Chem. 88, **252** (1976)

Cyclobutadien – ein quadratisches Singulett-Molekül?

Über Diradikale (oder Carbene) verläuft offenbar die thermische Umwandlung der Bicyclopropenyl-Derivate (1) und (2) in Xylol (3). Vor allem die Isomerenverteilung der aus (1) und (2) erhaltenen Xylole spricht für diesen Mechanismus.

J. H. Davis, K. J. Shea und R. G. Bergman

Angew. Chem. 88, 254 (1976)

Mechanismus der thermischen Umwandlung von 3,3'-Bicyclopropenylen in Benzol-Derivate

Eine Verbindung mit einer Arsen-Arsen-Doppelbindung, das dem Azobenzol homologe Arsenobenzol, kann drei Cr(CO)5-Gruppen koordinieren, sò daß der Komplex (1) entsteht. Die Struktur des roten Produktes wurde röntgenographisch bewiesen.

$$\begin{array}{c|c} (OC)_5Cr & As = As & Ph \\ \hline Ph & Cr(CO)_5 \\ \hline OC & Cr \\ \hline OC & C \\ \hline OC & Cr \\ \hline$$

G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank und O. Orama

Angew. Chem. 88, **255** (1976)

"Arsenobenzol", C₆H₅—As=As-C₆H₅, als brückenbildender µ3-Ligand in einem Übergangsmetallkomplex

Magnetisch ungleichwertige C-Atome enthalten die Phenylreste tertiärer Alkohole vom Typ (1). Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale der C-Atome 1 am stärksten aufgespalten. Die Aufspaltung der Signale der anderen Ringatome nimmt nicht gleichmäßig mit der Entfernung vom Chiralitätszentrum ab, sondern alterniert. Eine Erklärung des Phänomens ist noch nicht möglich.

$$\begin{array}{c} \text{HO} & \text{R}^1 \\ \text{O} & \text{C} - \text{C} - \text{R}^3 \end{array}$$

H. O. Kalinowski, B. Renger und D. Seebach

Angew. Chem. 88, **256** (1976)

Die magnetische Nichtäquivalenz der C-Atome prochiraler Diphenylmethylgruppen in der 13C-NMR-Spektroskopie

Ein Derivat des Azogermans (1) konnte erstmals synthetisiert werden. Die blaue, extrem oxidationsempfindliche Verbindung läßt sich bei -45°C im Hochvakuum sublimieren, zerfällt aber bereits ab ca. -35°C zu Stickstoff und Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin.

N. Wiberg, S. Kumar Vasisht und G. Fischer

Angew. Chem. 88, 257 (1976)

Bis(trimethylgermyl)diimin

Elektrophile Anlagerungen an Olefine können über kationische π - oder σ -Komplexe [(1) bzw. (2)]als Zwischenstufen verlaufen. Mit Hilfe eines neuen, als isoselektive Beziehung bezeichneten Kriteriums lassen sie sich unterscheiden.

$$\begin{array}{ccc}
& & \downarrow x^{\odot} \\
\downarrow & & \downarrow x^{\odot} \\
& &$$

B. Giese und J. Stellmach

Angew. Chem. 88, **258** (1976)

Anwendung des Isoselektivitätsprinzips zur Unterscheidung kationischer π - und σ-Komplexe

1-Cyclopropen-1-carbonsäuren (2) sind äußerst starke Michael-Acceptoren. Sie lassen sich nur isolieren, wenn sie auf beiden Seiten des Ringes raumfüllende Substituenten tragen. Man gewinnt sie aus den Chlorverbindungen (1) durch Eliminierung von HCl.

V. Sander und P. Weyerstahl

Angew. Chem. 88, **259** (1976)

1-Cyclopropen-1-carbonsäureester aus 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren

Zwei neue Rhodium-Komplexe mit den Strukturen (1) und (2) wurden synthetisiert. Die zu (2) führende Reaktionsfolge eröffnet einen Zugang zu den bisher nicht bekannten Bisphosphinoterphenyl-Verbindungen, die sich als weitgehend starre Chelat-Liganden mit vorgegebener Geometrie anbieten.

$$(C_{6}H_{5})_{2}P$$

W. Winter

Angew. Chem. 88, **260** (1976)

2,2"-Bis(diphenylphosphino)-2',3',5',6'-tetraphenyl-p-terphenyl als Aren-Chelat-Ligand für Rhodium(1)

Zur α -Aminoalkylierung von Ketonen und Aldehyden ist die Mannich-Reaktion eine der wichtigsten Methoden. Im N,N-Dimethyl(methylen)ammoniumchlorid (1) wurde jetzt ein Reagens gefunden, das die Mannich-Reaktion vereinfacht und von ihren Nachteilen befreit. Auch sterisch behinderte Ketone lassen sich mit (1) umsetzen.

 $\begin{array}{c} \overset{\text{O}}{\underset{\text{II}}{\text{N}}} \times -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{X}' + \text{H}_2\text{C} = \overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}} \times \text{Cl}^{\odot} \longrightarrow & \text{X} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{N}}}{\text{H}}(\text{CH}_3)_2} \times \text{Cl}^{\odot} \end{array}$

G. Kinast und L.-F. Tietze

Angew. Chem. 88, 261 (1976)

Eine neue Variante der Mannich-Reaktion

Das stabilste bisher bekannte Kohlenwasserstoff-Kation hat die Struktur (1). Sein Tetrafluoroborat bildet orangefarbene Kristalle, die sich ab 163°C zersetzen.

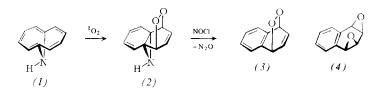


K. Yamamoto und I. Murata

Angew. Chem. 88, **262** (1976)

Das Cyclohept[a]acenaphthylenylium-Ion

Naphthalin-1,4-endoperoxid (3), das aus unsubstituiertem Naphthalin und Singulett-Sauerstoff infolge zu hoher Aktivierungsenergie nicht zugänglich ist, konnte jetzt aus dem 1,6-Imino[10]annulen (1) über die Zwischenstufe (2) gewonnen werden. Thermolysiert man (2) vor der Umsetzung mit NOCl, so erhält man syn-Naphthalin-1,2;3,4-dioxid (4).



M. Schäfer-Ridder, U. Brocker und E. Vogel

Angew. Chem. 88, **262** (1976)

Naphthalin-1,4-endoperoxid

E. Vogel, H.-H. Klug und M. Schäfer-Ridder

Angew. Chem. 88, 268 (1976)

syn- und anti-Naphthalin-1,2;3.4-dioxid

Neue Geräte und Chemikalien

A-94

Rundschau 269

Bezugsquellen B-57

Neue Bücher 270

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 ersten Mai-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

ANGEWANDTE

CHEMIE

Kuratorium:

H. Witte, G. Hartmann, J.-M. Lehn, K. Ley †, H. Malissa, H. Schäfer, H. Schildknecht, M. Schmidt, J. Smidt, A. Steinhofer, E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

H. Grünewald, G. Kruse, O. Smrekar D-6940 Weinheim, Boschstraße 12 Telephon (06201) 14036 Telex 465516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH D-6940 Weinheim, Postfach 1260/1280 Telephon (06201) 14031 Telex 465516 vchwh d Erscheinungsweise: Zweimal im Monat.

Bezugspreis: Bezug durch den Verlag jährlich DM 260.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 14.—. In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. Geschäftsstelle der GDCh: D-6000 Frankfurt, Postfach 900 440. Telephon (0611) 79171. Telex 412 526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671–600 Frankfurt.

Bestellungen: Unmittelbar beim 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.

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: Nach besonderem Tarif. - Kein Streuversand. Beilagen nach Vereinbarung.

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

Monographs in Modern Chemistry

Series Editor: Hans F. Ebel

In dieser Reihe präsentiert der Verlag Chemie in englischer Sprache Bestandsaufnahmen aktueller Forschungsgebiete aus allen Bereichen der Chemie. Jede Monographie behandelt ein in sich geschlossenes Thema auf einem Niveau, das den Ansprüchen der Experten in aller Welt genügt, gleichwohl aber dem neu Hinzukommenden die Möglichkeit bietet, sich in die spezielle Problematik einzuarbeiten.

Vol. 1: F. Kohler The Liquid State DM 84,-Vol. 2: H. Meier Organic Semiconductors DM 138,-Vol. 3: H. Kelker/R. Hatz Liquid Crystals (In Vorbereitung) Vol. 4: G. Ertl/J. Küppers Low Energy Electrons and Surface Chemistry DM 98,-Vol. 5: E. Breitmaier/W. Voelter ¹³C NMR Spectroscopy DM 98,-Vol. 6: D. O. Hummel Polymer Spectroscopy DM 125,-Vol. 7: D. Ginsburg Propellanes - Structure and Reactions DM 138.-Die Reihe wird fortgesetzt.

Bitte fordern Sie mit diesem Coupon den Gesamtprospekt "Monographs in Modern Chemistry" an.

Absender:

Verlag chemie

D-6940 Weinheim, Postfach 1260/1280