

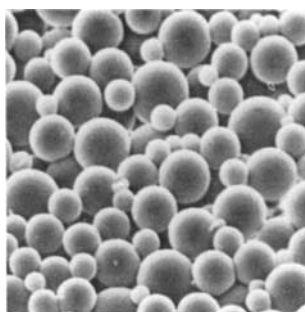
# ANGEWANDTE CHEMIE

mit Nachrichten  
aus Chemie  
und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

## Inhalt - Aufsätze

**Mikrokapseln** sind flüssigkeitsgefüllte Polymerkügelchen oder umhüllte Feststoffteilchen von 1–5000 µm Durchmesser. 1974 wurden ca. 50000 t Mikrokapseln zur Herstellung von Reaktionsdurschreibepapier eingesetzt; die Mikroverkapselung von Wirkstoffen wie Aromen, Düngemitteln und Rattengift bietet Vorteile, und eine künstliche Niere auf der Basis von mikroverkapselter Urease wird bereits klinisch erprobt.

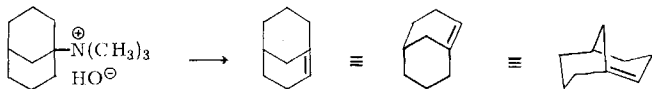


W. Sliwka

Angew. Chem. 87, **556** (1975)

Mikroverkapselung

**Ungesättigte Ringsysteme**, in denen sich ein Brückenkopfatom an einer Doppelbindung beteiligt, galten – gemäß der Bredtschen Regel – lange Zeit als nicht existent. Heute kennt man zahlreiche Wege zur Synthese solcher Verbindungen, deren Studium Aufschluß über Reaktionsmechanismen, die Stereochemie von Alkenen und über die Natur der Doppelbindung gibt.

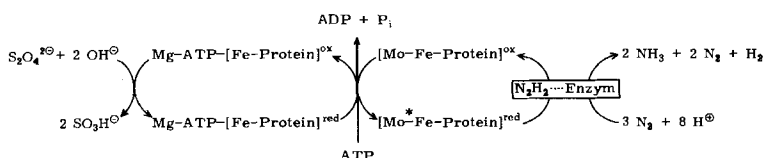


R. Keese

Angew. Chem. 87, **568** (1975)

Methoden zur Herstellung von Brückenkopf-Olefinen [Neue synthetische Methoden (11)]

**Die enzymatische Reduktion von molekularem Stickstoff** zu Ammoniak findet in zahlreichen Mikroorganismen statt. Besonders bekannt in dieser Hinsicht sind die Knöllchenbakterien der Pflanzen, die Hülsenfrüchte produzieren. Es gelang jetzt, einen Mechanismus der biologischen Stickstoff-Fixierung zu formulieren, der mit allen wesentlichen experimentellen Tatsachen im Einklang ist. Danach laufen die entscheidenden Reaktionen am molybdänhaltigen Zentrum des als Nitrogenase bezeichneten Enzyms ab. Diimin und Hydrazin dürften als Zwischenstufen auftreten.



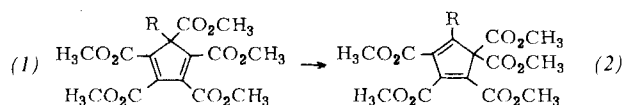
G. N. Schrauzer

Angew. Chem. 87, **579** (1975)

Nitrogenzymatische Simulierung von Nitrogenasereaktionen und der Mechanismus der biologischen Stickstoff-Fixierung

# Inhalt - Zuschriften

**Die relative Geschwindigkeit der Umlagerungen (1) → (2)** soll nach *Epiotis* von energetischen Größen der formal zugrundeliegenden Radikale abhängen. Messungen an Verbindungen mit R = CH<sub>3</sub>S, Cl, CH<sub>3</sub>, NC—, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH usw. bestätigten jetzt den postulierten Zusammenhang.

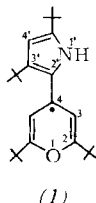


J. Backes, R. W. Hoffmann und F. W. Steuber

Angew. Chem. 87, **587** (1975)

Substituenteneinfluß auf eine [1,5]-sigmatrope Esterverschiebung

**Hyperkonjugation zwischen Kohlenstoff und Stickstoff** tritt auch dann auf, wenn sich die beiden Atome – wie im Radikal (1) – in Ringen befinden, die um 90° gegeneinander verdreht sind.

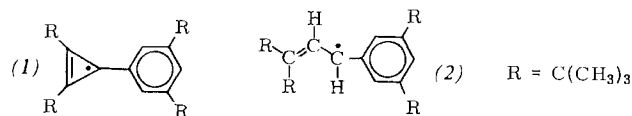


E. Krumbholz und F. W. Steuber

Angew. Chem. 87, **588** (1975)

C—N-Hyperkonjugation in einem um 90° verdrehten π-Radikal

**Eine antiaromatische Verbindung mit 3 π-Elektronen** ist das Cyclopropenyl-Radikal (1). Daß das einsame Elektron in (1) weniger delokalisiert ist als im offenkettigen Radikal (2), konnte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

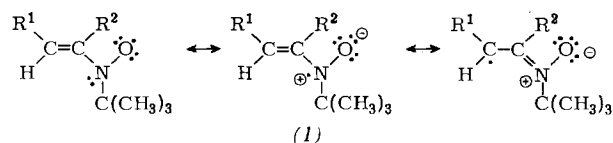


K. Schreiner, W. Ahrens und A. Berndt

Angew. Chem. 87, **589** (1975)

ESR-Nachweis der Antiaromatizität eines Cyclopropenyl-Radikals

**Vinylaminyloxide (1)** mit einem Proton am β-C-Atom wurden jetzt erstmals durch Oxidation der entsprechenden Nitronen erhalten. Die relativ beständigen Radikale (1) sind planar.

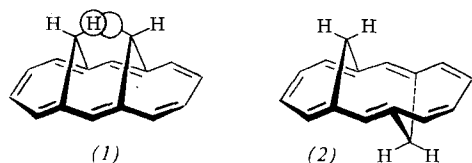


H. G. Aurich, K. Hahn und K. Stork

Angew. Chem. 87, (1975)

Vinylaminyloxide (Vinylnitroxide) mit großer Spindichte in der Vinylgruppe

**Daß für das Auftreten von Aromatizität** die molekulare Geometrie einer Verbindung von entscheidender Bedeutung ist, zeigt der durch die Synthese von (1) jetzt möglich gewordene Vergleich zwischen den Verbindungen (1) und (2) auf die bislang wohl eindrucksvollste Weise: (1) ist aromatisch, (2) ist (mit gewelltem Ring) ein Olefin.

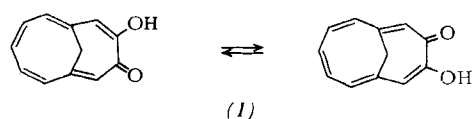


E. Vogel, J. Sombroek und W. Wagemann

Angew. Chem. 87, **591** (1975)

syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen

**Eine degenerierte Protonen-Verschiebung**, wie man sie beim α-Tropolon findet, weist auch das überbrückte Hydroxy-annulenon (1) auf, dessen Synthese jetzt gelang. Die Verbindung ist um ein Kohlenstoffatom und zwei Doppelbindungen größer als das α-Tropolon (das einen siebengliedrigen Ring besitzt) und zeigt ein chemisch weitgehend analoges Verhalten.

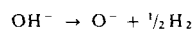


E. Vogel, J. Ippen und V. Buch

Angew. Chem. 87, **592** (1975)

2-Hydroxy-4,10-methano[11]annulenon – ein 10π-Analogon des α-Tropolons

**Katalytisch aktive Zentren** in Magnesiumoxid-Oberflächen bestehen aus  $O^-$ -Ionen. Diese bilden sich beim Erhitzen aus isolierten  $OH^-$ -Gruppen durch Wasserstoffabspaltung:



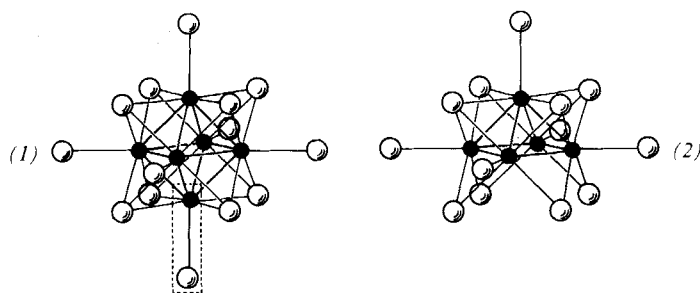
Der abgespaltene Wasserstoff ließ sich jetzt massenspektrometrisch nachweisen.

F. Freund, N. Scheikh-ol-Eslami und H. Gentsch

Angew. Chem. 87, **593** (1975)

Bildung von  $O^-$ -Zentren durch homolytischen Zerfall von  $OH^-$ -Gruppen auf Magnesiumoxid

Bei der Bildung von Molybdän-Clustern der Struktur  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$  (1) aus monomeren Einheiten ist das Kation  $[Mo_5Cl_8]^{3+}$  (2) eine Zwischenstufe. Die Mo—Mo-Abstände sind in (2) etwas kürzer als in (1), was einer größeren Zahl von Elektronen pro Mo—Mo-Bindung in (2) entspricht.

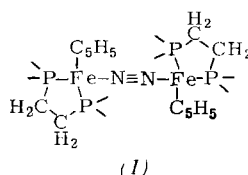


K. Jödden, H. G. von Schnering und H. Schäfer

Angew. Chem. 87, **594** (1975)

$[(n-C_4H_9)_4N]_2Mo_5Cl_{13}$  – eine Verbindung mit der Baugruppe  $[Mo_5Cl_8]$

Ein neuer Distickstoff-eisen-Komplex hat die Struktur (1). Die orangefarbene, feste Verbindung ist leicht und mit hoher Ausbeute zugänglich.

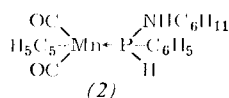
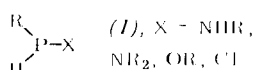


D. Sellmann und E. Kleinschmidt

Angew. Chem. 87, **595** (1975)

Einfache Synthese von  $[C_5H_5Fe(CO)(dppe)]^+$  und photochemische Überführung in den Distickstoff-Komplex  $\{[C_5H_5Fe(dppe)]_2N_2\}^{2+}$

Im freien Zustand nicht existenzfähige Phosphane des Typs (1) – sie zersetzen sich zu Phosphinidenen ( $R-P$ ) und deren Folgeprodukten – konnten erstmals in Form von beständigen Mangankomplexen, z. B. (2), isoliert werden.

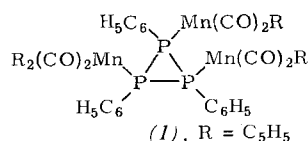


G. Huttner und H.-D. Müller

Angew. Chem. 87, **596** (1975)

Stabilisierung unbekannter Phosphane: Sekundäre Amino- und Alkoxyphosphane als Komplexliganden

Einen Phosphor-Dreiring enthält der Mangan-Komplex (1). Die rote, feinkristalline, bei 20°C auch an der Luft beständige Verbindung bildet sich bei der Entmetallierung von  $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2$ .

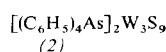
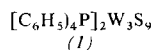


G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz

Angew. Chem. 87, **597** (1975)

Darstellung des dreikernigen Triphenylcyclotriphosphan-Komplexes  $(C_6H_5)_3P_3[Mn(CO)_2C_5H_5]_3$  durch Entmetallierung von  $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2$

**Schwefelhaltige Isopolyanionen** von Elementen der V. und VI. Nebengruppe waren bisher nicht bekannt. Die Thiotriwolframate (1) und (2) konnten jetzt als dunkelrote Kristalle isoliert werden. Die Struktur des Anions  $(W_3S_9)^{2-}$  entspricht drei über Kanten verknüpften  $WS_n$ -Polyedern (Tetraeder – verzerrte quadratische Pyramide – Tetraeder).

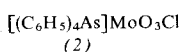
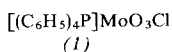


E. Königer-Ahlborn und A. Müller

Angew. Chem. 87, **598** (1975)

Eine kristalline Verbindung mit isoliertem  $W_3S_9^{2-}$ -Ion – ein Thioanalogon zu Isopolyanionen der Übergangsmetalle

**Die Halogenomolybdate** (1) und (2) sind die ersten ihrer Art. Während Verbindungen mit dem analogen Anion  $\text{CrO}_3\text{X}^-$  seit langem bekannt sind, scheiterte die Bildung von  $\text{MoO}_3\text{X}^-$  bisher daran, daß Mo die Koordinationszahl 6 bevorzugt. Ein ausreichend großes Kation vermag dies jedoch zu ändern.

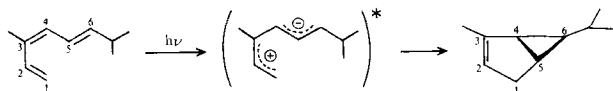


E. Königer-Ahlborn und A. Müller

Angew. Chem. 87, **599** (1975)

Chloromolybdat(vi), ein Halogenomolybdat mit tetraedrischer Koordination

**Zwitterionen als Zwischenstufen photochemischer Reaktionen** können auftreten, wenn im ersten Schritt ein Olefin-Diradikal erzeugt wird. Eine kleine Dissymmetrie zwischen den Aufenthaltsorten der beiden ungepaarten Elektronen kann eine große Ladungstrennung bewirken und damit für das Ergebnis der Reaktion von entscheidender Bedeutung sein.



V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, Ph. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier und L. Salem

Angew. Chem. 87, **599** (1975)

Plötzliche Polarisierung im zwitterionischen angeregten Zustand  $Z_1$  organischer Zwischenstufen – Photochemische Auswirkungen

**Neue Geräte und Chemikalien** A-252

**Rundschau** 601

**Bezugsquellen** B-135

**Neue Bücher** 602

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der August-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im ersten September-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. Grünwald, 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 230.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 12.—. 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 900440. Telephon (0611) 79171. Telex 412526 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 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres.

**Anzeigen:** Nach besonderem Tarif. – Kein Streuverand. – 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.