

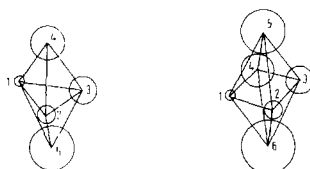
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/ 2
1977

Inhalt - Aufsätze

Rechts- und Links-Schrauben sind sinnvolle Begriffe. Kartoffeln – obwohl auch chiral – kann man nicht in entsprechender Weise einteilen. Was gilt für Moleküle? Chiralität ist ein Phänomen, das an einer Gesamtheit von Molekülen weit mehr Struktureinsichten ermöglicht als am einzelnen Exemplar.

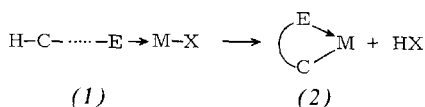


E. Ruch

Angew. Chem. 89, **67** ...75 (1977)

Chirale Derivate achiraler Moleküle:
Standardklassen und das Problem der
Rechts-Links-Klassifizierung

Interne Metallierungsreaktionen in Übergangsmetallkomplexen, die organische Liganden enthalten, laufen häufig nach dem Schema (1) → (2) + HX ab (E = Donoratom, X = Abgangsgruppe); typisch ist die Bildung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung. Diese Cyclometallierungen lassen sich für Synthesen ausnutzen; so kann z. B. Azobenzol in Indazol- und Chinazolin-Derivate überführt werden.

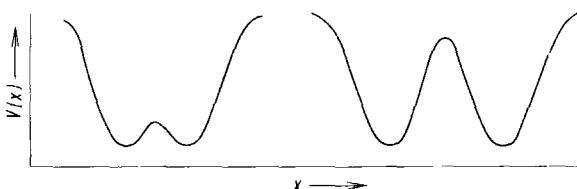


M. I. Bruce

Angew. Chem. 89, **75** ...89 (1977)

Cyclometallierungsreaktionen

Vor 50 Jahren machte die Schrödinger-Gleichung (1926) eine Theorie der Elektronenstruktur von Molekülen möglich. Von 1927 bis 1929 wurde die homöopolare Bindung in zweiatomigen Molekülen, bis 1931 auch die Stereochemie qualitativ verstanden. Der Göttinger Emeritus Hund, der die Geschichte miterlebt und wesentlich beeinflusst hat, zeigt ihre Entwicklungslinien auf.



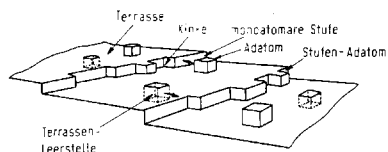
F. Hund

Angew. Chem. 89, **89** ...94 (1977)

Frühgeschichte der quantenmechanischen
Behandlung der chemischen Bindung

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Bildung und Aufbrechen der chemischen Bindung von Adsorbaten an der Oberfläche eines Festkörpers sind steuernde Prozesse in der heterogenen Katalyse und spielen z. B. auch bei Haftung und Schmirung eine wichtige Rolle. Erst im letzten Jahrzehnt wurden experimentelle Methoden zur Untersuchung der Bindungseigenschaften verfügbar.



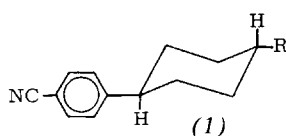
G. A. Somorjai

Angew. Chem. 89, **94** ... 102 (1977)

Chemische Bindung an Oberflächen

Inhalt - Zuschriften

Die 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile (1) haben nematische Phasen, deren Klärpunkte höher liegen und deren Temperaturintervalle breiter sind als die der technisch bedeutenden 4'-Alkylbiphenyl-4-carbonitrile.

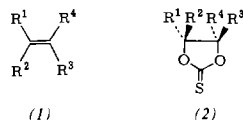


R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl

Angew. Chem. 89, **103** (1977)

Substituierte Phenylcyclohexane – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen

Die ^1H -NMR-Spektren von Olefinen ermöglichen nur in günstigen Fällen die Bestimmung der Konfiguration. Geeignet sind hingegen die Spektren der cyclischen Thionocarbonate (2), die sich leicht aus den (alkyl)-substituierten Olefinen (1) erhalten lassen.

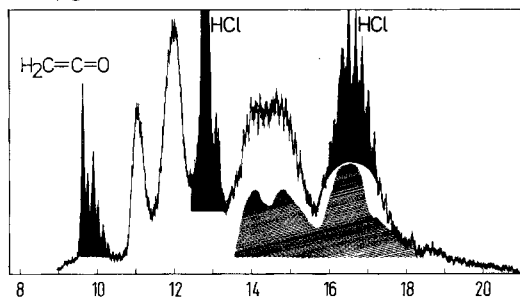


A. Krief, L. Hevesi, J. B. Nagy und E. G. Derouane

Angew. Chem. 89, **103** ... 105 (1977)

Bestimmung der Konfiguration von Olefinen, Diolen und Epoxiden; quantitative Analyse von Mischungen ihrer Stereoisomere

Eine ungewöhnliche Anwendung der PE-Spektroskopie ist die Optimierung von Gasphasen-Reaktionen. Photoelektronen-Spektrometer liefern in Form von Ionisations-Bandenmustern „Fingerabdrücke“ von Molekülen. Ein Beispiel ist die Ketten-Bildungsreaktion in der Gasphase durch Eliminierung von HCl aus Acetylchlorid. Hinweise auf den Reaktionsmechanismus lassen sich in diesem Fall u. a. aus dem PE-Spektrum des bei -190°C nicht ausgefrorenen Restgases (CO , CH_4) gewinnen.



H. Bock und S. Mohmand

Angew. Chem. 89, **105** ... 106 (1977)

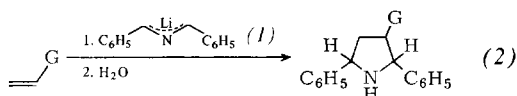
Instabile Zwischenprodukte in der Gasphase: Der thermische Zerfall von Alkylsulfiden RS_nR

H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki

Angew. Chem. 89, **106** ... 107 (1977)

Instabile Zwischenprodukte in der Gasphase: Der thermische Zerfall von Carbonsäurechloriden RCOCl

Zur Aktivierung von Olefinen bei der anionischen Cycloaddition von 2-Azaallylverbindungen wie (1) eignen sich die Gruppen $-\text{SPh}$, $-\text{SePh}$, $-\text{PPh}_2$ und $-\text{AsPh}_2$. Sie können aus den Cycloaddukten (2) relativ leicht entfernt werden.

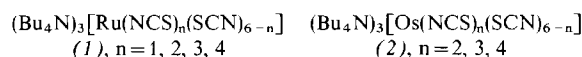


Th. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hamsen, H. Schulz, H.-J. Tilhard und A. Vahrenhorst

Angew. Chem. 89, **107** ... 108 (1977)

Erweiterung des Anwendungsbereichs anionischer Cycloadditionen durch aktivierende elementorganische Gruppen

Der ambidente Ligand SCN⁻ kann sowohl über S (Thiocyanato) als auch über N (Isothiocyanato) gebunden sein. Der Ru^{III}-Komplex (1) ließ sich durch Hochspannungselektrophorese in vier, der Os^{III}-Komplex (2) in drei Bindungs-isomere zerlegen, die durch ihre Schwingungsspektren identifiziert wurden.

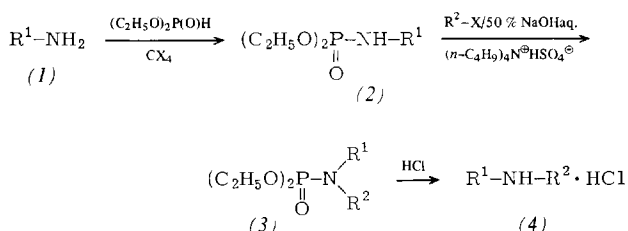


H.-J. Schwerdtfeger und W. Preetz

Angew. Chem. 89, **108** ... 109 (1977)

Isolierung und Schwingungsspektren bindungs-isomerer Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)-Komplexe von Ruthenium(III) und Osmium(III)

Zur Umwandlung primärer in sekundäre Amine eignet sich die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) → (4). Die Ausbeuten sind gut, und es entstehen keine tertiären Amine.

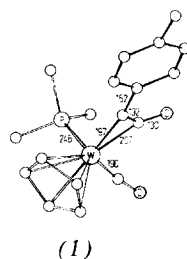


A. Zwierzak und J. Brylikowska-Piotrowicz

Angew. Chem. 89, **109** ... 110 (1977)

Alkylierung von Diethyl-phosphoramidaten – ein einfacher Weg von primären zu sekundären Aminen

Der neuartige, stabile Ketenylkomplex (1) entsteht beim Auflösen von $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{-P}(\text{Me}_3)_2\text{W-C(=C=O)C}_6\text{H}_4\text{Me}$ (2) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur unter Abspaltung von PMe_3 . Die Ketenylgruppe ist in (2) als *monohapto-1*-Elektronen-Ligand σ -gebunden. In (1) werden dem Metall zusätzlich zwei Elektronen der C=C-Bindung zur Verfügung gestellt; durch diese π -Wechselwirkung kommt es zu gravierenden Änderungen der Bindungslängen.

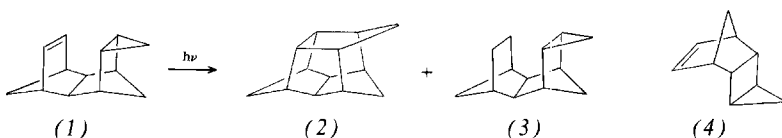


F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner

Angew. Chem. 89, **110** ... 111 (1977)

p-Tolylketenyl als neuartiger *dihapto-3*-Elektronen-Ligand

Die Korrelation zwischen photochemischem Verhalten und Anordnung der Bindungorbitale wurde an mehreren Beispielen geprüft. So reagiert (1) zu (2) und (3), während (4) kein Cycloaddukt, sondern neben polymeren Produkten nur die hydrierte Verbindung liefert.

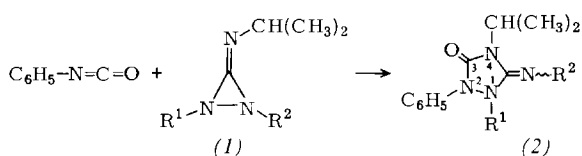


H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin

Angew. Chem. 89, **111** ... 112 (1977)

Zur Geometrieabhängigkeit der $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition

Verbindungen mit 1,2,4-Triazolidin-Gerüst (2) entstehen bei der $[3+2]$ -Cycloaddition von Phenylisocyanat an Diaziridinimine (1). Durch Umsetzung von deuterium-markiertem (1) konnte festgestellt werden, welche N-Atome an der Cycloaddition beteiligt sind. Eine Symmetrisierung findet nicht statt.

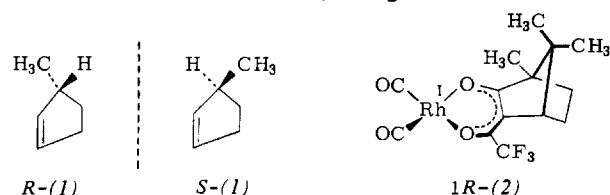


H. Quast und E. Spiegel

Angew. Chem. 89, **112** ... 113 (1977)

Cycloaddition von Phenylisocyanat an ein Diaziridinimin

Die unterschiedliche π -Komplexierungsstärke chiraler Olefine mit dem Rhodium(I)-Komplex 1R-(2) wurde jetzt zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung benutzt. Racemisches 3-Methylcyclopenten ließ sich quantitativ in die Antipoden R-(1) und S-(1) zerlegen.

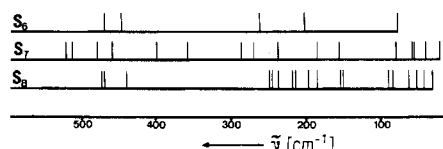


V. Schurig

Angew. Chem. 89, **113** ... 114 (1977)

Enantiomerentrennung eines chiralen Olefins durch Komplexierungschromatographie an einem optisch aktiven Rhodium(I)-Komplex

Die Zusammensetzung von Schwefelschmelzen ist immer noch nicht vollständig bekannt. Nach Abschreckung wurden jetzt durch Schwingungsspektroskopie an einem Hexanextrakt S_6 - und S_7 -Ringe neben S_8 -Ring nachgewiesen.

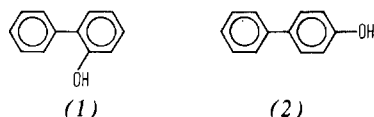


R. Steudel und H.-J. Mäusle

Angew. Chem. 89, **114** ... 115 (1977)

Nachweis von S_6 und S_7 in geschmolzenem Cyclooctaschwefel

Das „Zeitfenster“ für die Beobachtung stoßinduzierter Reaktionen im Massenspektrometer wird durch die „Linked scan“-Technik nach kürzeren Zeiten verschoben. Mit diesem Verfahren lassen sich z. B. Molekülonen wie die von (1) und (2) unterscheiden, welche bei der Aufnahme der DADI-Massenspektren zum gleichen Ion isomerisieren.

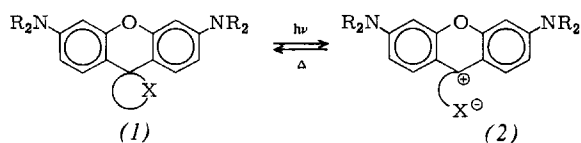


R. Robbani, Th. Kuster und J. Seibl

Angew. Chem. 89, **115** ... 116 (1977)

Stoßaktivierungsmassenspektrometrie mit neuer Analysentechnik

Für Anwendungen als Lichtschalter, in der Datentechnik usw. müssen photochrome Verbindungen einen reversiblen und möglichst großen photochromen Effekt aufweisen. Die Photoreaktion (1) \rightleftharpoons (2) der Rhodaminderivate ist streng reversibel.

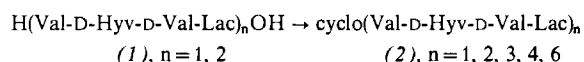


K.-H. Knauer und R. Gleiter

Angew. Chem. 89, **116** ... 117 (1977)

Photochromie von Rhodaminderivaten

Das Antibiotikum Valinomycin ist ein cyclisches Depsipeptid der Formel (2), $n=3$. Durch Cyclooligomerisierung der linearen Untereinheiten vom Typ (1) in Toluol oder Diethylphosphit lassen sich alle Cyclodepsipeptide (2) darstellen.

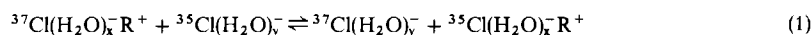


M. Rothe und W. Kreiß

Angew. Chem. 89, **117** ... 118 (1977)

Cyclodepsipeptid-Synthese durch Cyclooligomerisierung

Für das Isotopenaustausch-Gleichgewicht von Chlorid-Ionen nach Gl. (1) konnten jetzt erstmals thermodynamische Daten bestimmt werden. Ihre Kenntnis ist eine wichtige Voraussetzung für chromatographische Verfahren zur möglichen chemischen Voranreicherung von Chlorisotopen.



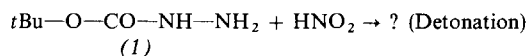
R^+ = quaternäre Ammoniumgruppe des Anionenaustauschers

K. G. Heumann und R. Hoffmann

Angew. Chem. 89, **118** ... 119 (1977)

Bestimmung der Reaktionsenthalpie beim Ionenaustausch von Chlorisotopen

Vorsicht mit Boc-Azid! Bei der Herstellung von $t\text{Bu}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}_3$ (Boc-Azid) aus dem Hydrazid (1) und HNO_2 in Ether ereignete sich eine schwere Detonation, deren Ursache nicht geklärt ist. Es wird dringend empfohlen, andere Reagentien zur Einführung der Boc-Schutzgruppe zu verwenden.

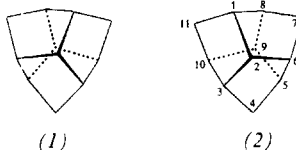


P. Feyen

Angew. Chem. 89, **119** (1977)

Schwere Detonation bei der Herstellung von *tert*-Butyloxycarbonyl-azid (Boc-Azid)

Starre chirale Kohlenwasserstoffe wie (1) und (2) interessieren als Testfälle für chiroptische Theorien. (–)-Trishomocuban (1) und (+)-Trishomocuban (2), die jetzt enantiomer rein erhalten wurden, sind offenbar die kleinsten stabilen organischen Moleküle der Punktgruppensymmetrie D_3 .

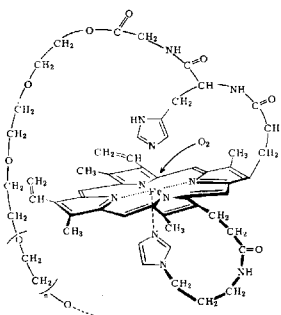


G. Helmchen und G. Staiger

Angew. Chem. 89, **119**...120 (1977)

Synthese und absolute Konfiguration der enantiomer reinen D_3 -Trishomocubane (Pentacyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan) und Trishomocubanone

Proteinfreie Modellverbindungen für Hämoglobin, z. B. (1), sind jetzt dargestellt worden. Die synthetischen Polymere haben sehr ähnliche Eigenschaften wie die natürlichen Sauerstoffträger und könnten als Basis für neuartige Katalysatorsysteme dienen.

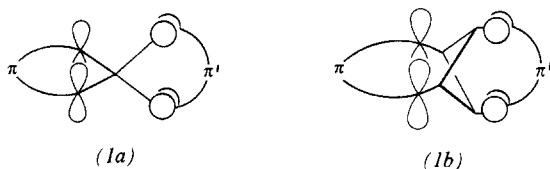


E. Bayer und G. Holzbach

Angew. Chem. 89, **120**...122 (1977)

Synthetische Hämopolymere zur reversiblen Anlagerung von molekularem Sauerstoff

Die Wechselwirkung orthogonaler π -Systeme nimmt wesentlich zu, wenn ein dazwischenliegendes Spirozentrum (1a) durch einen viergliedrigen Ring (1b) ersetzt wird. Die Walsh-Orbitale dieses Rings wirken als „Relais“.



P. Bischof, R. Gleiter und R. Haider

Angew. Chem. 89, **122**...123 (1977)

„Through-bond“-Wechselwirkung zweier zueinander senkrechter π -Systeme – eine neue Konjugationsmöglichkeit

Neue Geräte und Chemikalien A-18

Rundschau 124

Bezugsquellen B-9

Neue Bücher 126

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