

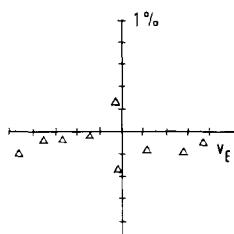
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

89/ 3  
1977

## Inhalt - Aufsätze

**40 Chloridbestimmungen pro Stunde** in Trink- und Brauchwasser lassen sich mit einem vollautomatischen Titrationssystem durchführen; dies ist nur ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit solcher Systeme. Die Möglichkeiten der automatisierten potentiometrischen Titration können aber nur dann ausgeschöpft werden, wenn man die Fehlerquellen berücksichtigt und das für die analytische Aufgabe optimale Auswertungsverfahren wählt.

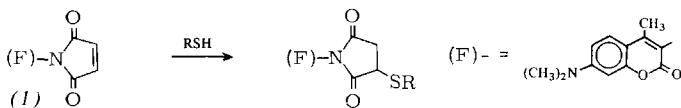


S. Ebel und A. Seuring

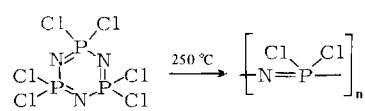
Angew. Chem. 89, 129 ... 141 (1977)

Vollautomatische potentiometrische Titrationen [Neue analytische Methoden (9)]

„**Alles oder nichts**“-Eigenschaften sind für Fluoreszenzreagentien besonders wertvoll: Das Reagens, z.B. (1), bildet erst bei der Umsetzung mit spezifischen Gruppen eine fluoreszierende und damit gut nachweisbare Verbindung ( $RSH = \text{Protein}$ ).



**Aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen** besteht das Gerüst hydrolysebeständiger Elastomere, die durch einen Kunstgriff zugänglich geworden sind: In unvernetztem (1) lässt sich das Chlor durch  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NHR}$  oder  $-\text{NR}_2$  austauschen, was in vernetztem (1) („Anorganischer Kautschuk“) nicht möglich ist.



Y. Kanaoka

Angew. Chem. 89, 142 ... 152 (1977)

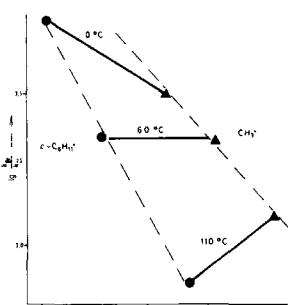
Organische Fluoreszenzreagentien für die Untersuchung von Enzymen und Proteinen

H. R. Allcock

Angew. Chem. 98, 153 ... 162 (1977)

Poly(organophosphazene) – ungewöhnliche neue Hochpolymere

**Die Temperaturabhängigkeit der Selektivität** von Molekülen bei ihren Umsetzungen mit konkurrierenden Reaktionspartnern wird in der „isoselektiven Beziehung“ berücksichtigt. Deren Anwendung ermöglicht die Charakterisierung und Unterscheidung kurzelbiger Zwischenstufen und weist auf die Bedeutung der isoselektiven Temperatur für die Interpretation kinetischer Daten sowie die Syntheseplanung hin.



B. Giese

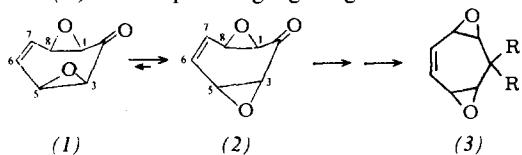
Angew. Chem. 89, 162 ... 173 (1977)

Grundlagen und Grenzen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips

Karten für den Informationsabrufl am Schluß des Heftes

## Inhalt - Zuschriften

**Substituierte Diosa-bis- $\sigma$ -homotropilidene (3), die u. a. als Vorstufen für polyfunktionelle Cycloheptane interessieren, sind jetzt über die Oxidationsprodukte (1) und (2) des Tropons zugänglich geworden.**

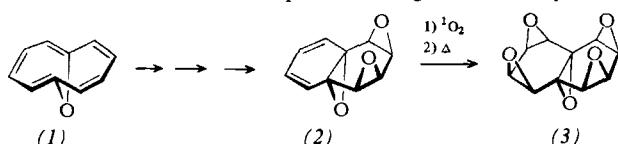


H. Prinzbach, W. Seppelt und H. Fritz

Angew. Chem. 89, 174 ... 175 (1977)

2,3:6,7-Diosa-bis- $\sigma$ -homotropone. Synthese und *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*-Isomerisierung

**Das symmetrische Naphthalinpentoxid (3) ist jetzt erstmals und mit guter Ausbeute aus dem Epoxyannulen (1) dargestellt worden. (3) liegt sterisch einheitlich vor und besitzt im Kristall praktisch ungestörte  $C_{2v}$ -Symmetrie.**

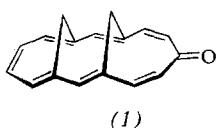


E. Vogel, A. Breuer, C.-D. Sommerfeld, R. E. Davis und L.-K. Liu

Angew. Chem. 89, 175 ... 176 (1977)

Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Naphthalinpentoxids

**Die Bindungen im [15]Annulenonring der Verbindung (1) haben eine eigenartige Tendenz: Mit zunehmender Entfernung von der CO-Gruppe werden die Einfachbindungen immer kürzer und die Doppelbindungen immer länger. (1), das durch Knoevenagel-Kondensation des entsprechenden Dialdehyds mit Acetondicarbonsäureester dargestellt worden ist, lässt sich zu einem delokalisierten Hydroxyannulenium-Ion protonieren.**

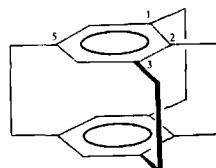


W. Wagemann, K. Müllen, E. Vogel, T. Pilati und M. Simonetta

Angew. Chem. 89, 176 ... 177 (1977)

*syn*-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon, ein 14- $\pi$ -Analogon des Tropons – Synthese und Röntgenstrukturanalyse

**Das erste Paracyclophan mit drei aufeinanderfolgenden Ethanobrücken ist über mehrere Stufen aus einem Paracyclophan-Derivat dargestellt worden. Mehrfach verklammerte Cyclophane interessieren, weil sie eine stärkere transannulare Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen als Paracyclophan aufweisen sollten.**

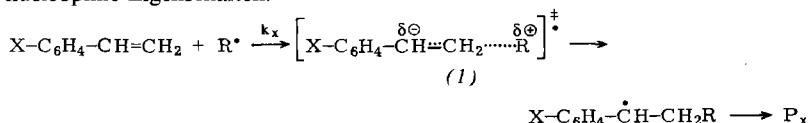


W. Gilb, K. Menke und H. Hopf

Angew. Chem. 89, 177 ... 178 (1977)

[2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan

**Die negative Partialladung am benzyischen Kohlenstoffatom im Übergangszustand (1) lässt sich aus den experimentell bestimmmbaren Hammettschen  $\rho$ -Werten ableiten. Demnach entfalten die Alkyl-Radikale  $R^{\bullet}$  bei der Addition an Olefine nucleophile Eigenschaften.**

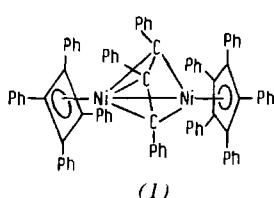


B. Giese und J. Meister

Angew. Chem. 89, 178 ... 179 (1977)

Polare Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Olefine

**Ein Ni–Ni-System mit drei verschiedenartigen Liganden liegt im tiefvioletten Komplex (1) vor. Er entsteht überraschend aus (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien, Li und NiBr<sub>2</sub>. Die Struktur wurde röntgenographisch gesichert.**

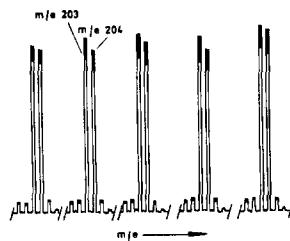


H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und J. C. Sekutowski

Angew. Chem. 89, 179 ... 180 1977

Neuartige Organonickelverbindungen aus (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien

**Aussichtsreich für quantitative biochemische und medizinische Analysen ist die Felddesorptions-Massenspektrometrie unter Verwendung eines <sup>13</sup>C-markierten Standards und eines Natriumsalzes. Die Methode wird am Beispiel der Glucose-Bestimmung in  $\mu$ g-Mengen erläutert.**

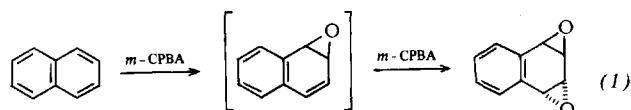


W. D. Lehmann und H.-R. Schulten

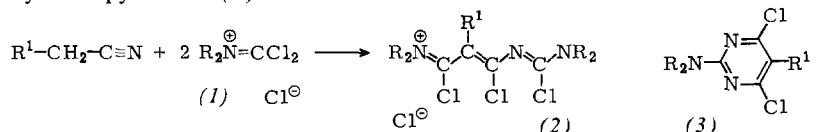
Angew. Chem. 89, 180 ... 181 (1977)

Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie; Verdünnung mit stabilen Isotopen und Kationisierung

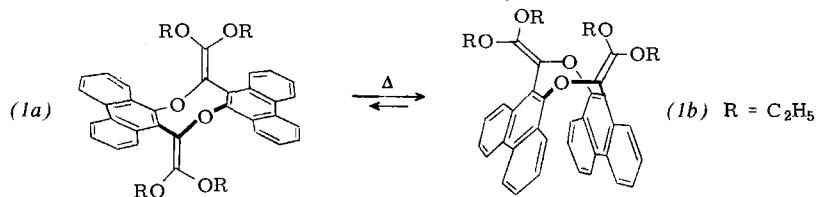
Als potentielle Mutagene und/oder Carcinogene interessieren Arenoxide und ihre Derivate. Das Dioxid (1) ist jetzt durch direkte Oxidation von Naphthalin gut zugänglich geworden.



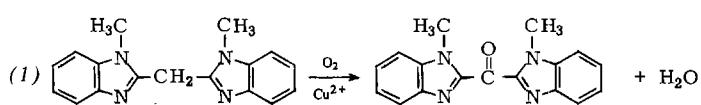
Eine neue Pyrimidinsynthese geht von Phosgeniminiumsalzen (1) aus, die in Gegenwart von HCl auch mit nicht aktivierten Nitrilen zu den neuartigen Salzen (2) reagieren. Diese bilden bei der Pyrolyse die symmetrischen Dichlordan-kylaminopyrimidine (3).



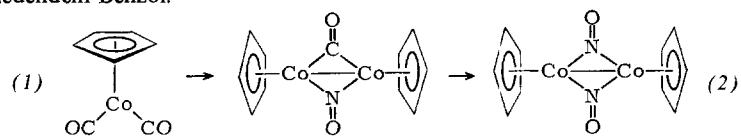
Zwei stabile Konformere, die sich durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen, bildet das Dioxacyclooctadien-Derivat (1). Dies ist der erste derartige Fall bei einem achtgliedrigen Ringsystem. Sessel- (*1a*) und Wannen-Konformer (*1b*) wurden aufgrund der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren identifiziert.



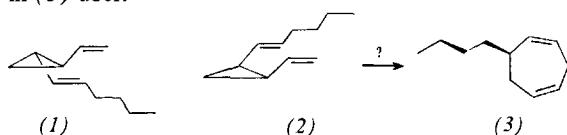
Die enzym-katalysierte Vierelektronen-Oxidation organischer Substrate RH<sub>2</sub> kann jetzt erstmals an einem Modellsystem studiert werden: Bei der Autoxidation von (1) dient Cu<sup>2+</sup> als Katalysator.



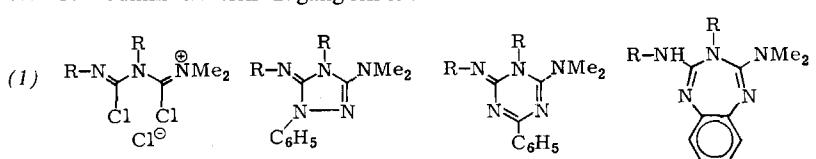
Eine Zwischenstufe der Bildung des zweikernigen Cobalt-Komplexes (2) aus dem einkernigen Komplex (1) wurde jetzt auf zwei Wegen erhalten: 1. aus (1) und NO bei -120°C, 2. aus (1) und N-Methyl- oder N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff in siedendem Benzol.



Als Vorstufe für das Cycloheptadien (3) in Braunalgen scheidet die dort ebenfalls vorkommende *trans*-Verbindung (1) aus: sie ist stabil. Aus einem Pyrazolin dargestelltes *cis*-Isomer (2) geht dagegen quantitativ unter Cope-Umlagerung in (3) über.



Triazoline, Triazine, Benzotriazepine und andere Heterocyclen können mit dem Biselektrophil (1) dargestellt werden, das seinerseits aus Phosgeniminiumchlorid und Carbodiimiden leicht zugänglich ist.



K. Ishikawa und G. W. Griffin

Angew. Chem. 89, 181 ... 182 (1977)

Ein neuer Weg zu *anti*-1,2:3,4-Naphthalindioxid; direkte Oxidation von Arenen mit *m*-Chlorperbenzoësäure

B. Stelander und H. G. Viehe

Angew. Chem. 89, 182 ... 184 (1977)

Reaktionen von Phosgeniminium-Salzen mit Nitrilen, Imino-ethern und Imidoyl-chloriden – Synthese von 4,6-Dichlor-2-(dialkylamino)pyrimidinen

R. W. Saalfrank

Angew. Chem. 89, 184 ... 185 (1977)

Sessel und Wanne: Stabile Konformere eines achtgliedrigen Ringsystems

C. A. Sprecher und A. D. Zuberbühler

Angew. Chem. 89, 185 ... 186 (1977)

Ein Modell der durch interne Monooxygenasen katalysierten Reaktionen: kupfer-katalysierte Autoxidation von Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)methan

W. A. Herrmann und I. Bernal

Angew. Chem. 89, 186 ... 187 (1977)

Partielle Nitrosylierung von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt

M. Schneider und A. Erben

Angew. Chem. 89, 187 (1977)

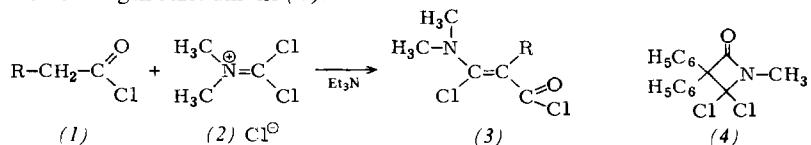
Modelle für die Biosynthese natürlich vorkommender Divinylcyclopropane und Cycloheptadiene

A. Elgavi und H. G. Viehe

Angew. Chem. 89, 188 (1977)

Neue Reagenzien für die Synthese aus Heterocyclen aus Carbodiimiden und Phosgeniminiumsalzen

**Ein einfacher Weg zu den reaktiven Enaminen (3), die vor allem zur Synthese von Heterocyclen verwendet werden, geht von Acylchloriden (1) und Phosgeniminiumchlorid (2) aus. Diphenylacetylchlorid oder Diphenylketen liefert mit (2) die neuartigen Azeolidinone (4).**



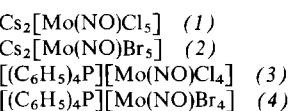
H. G. Viehe, B. Le Clef und A. Elgavi

Angew. Chem. 89, 189 (1977)

Reaktionen von Acylchloriden/Triethylamin oder Ketenen mit Phosgeniminiumsalzen

**Die ersten einkernigen Koordinationsverbindungen von Mo<sup>II</sup> mit einfachen Liganden haben die Formeln (1) bis (4). Die diamagnetischen, bei Raumtemperatur stabilen Komplexe können zur Synthese weiterer Mo<sup>II</sup>-Verbindungen benutzt werden.**

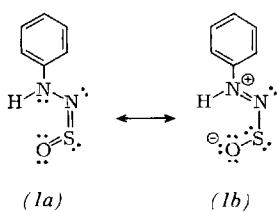
**Die Natur der S=N-Doppelbindung des vierwertigen Schwefels mit der Koordinationszahl 2 wurde jetzt röntgenographisch an (1) untersucht. (1) ist annähernd eben und bildet im kristallinen Zustand ein Dimer. (1b) besitzt einen erheblichen Anteil am Grundzustand.**



S. Sarkar und A. Müller

Angew. Chem. 89, 189 ... 190 (1977)

Halogenonitrosylmolybdate – einfache, monomere Mo<sup>II</sup>-Komplexe

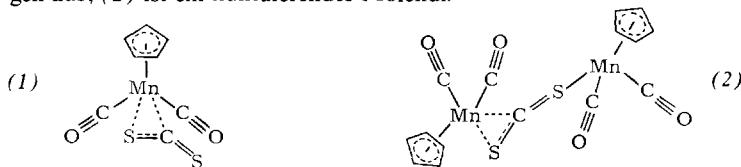


A. Gieren und B. Dederer

Angew. Chem. 89, 190 ... 191 (1977)

Röntgen-Strukturanalyse von N-Phenyl-N'-sulfinylhydrazin

**Als  $\eta^2$ -koordinierter Ligand bzw. in Form einer neuartigen Brücke liegt CS<sub>2</sub> in den Komplexen (1) und (2) vor, wie aus ihren temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abgeleitet wurde. In gelöstem (1) führt CS<sub>2</sub> gehinderte Bewegungen aus; (2) ist ein fluktuierendes Moleköl.**

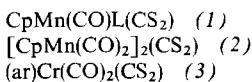


M. Herberhold, M. Süß-Fink und C. G. Kreiter

Angew. Chem. 89, 191 ... 192 (1977)

Intramolekulare Beweglichkeit in CS<sub>2</sub>-Komplexen des Mangans

**Im Abziehen von Ladung von einem Metallzentrum wird CO von  $\eta^2$ -gebundenem CS<sub>2</sub> übertragen. Dies ergibt sich aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe von Typ (1) (L=CO oder PMe<sub>3</sub>), (2) und (3) (ar=Hexamethylbenzol oder Mesitylen).**

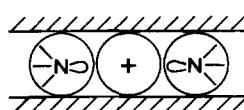


M. Herberhold und M. Süß-Fink

Angew. Chem. 89, 192 ... 193 (1977)

Acceptorwirkung  $\eta^2$ -gebundener CS<sub>2</sub>-Liganden

**TaS<sub>2</sub>-Schichten wirken als Oxidationsmittel und übersetzen bei der Einlagerung von Ammoniak einen Teil des NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>. Dabei entsteht die Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup> ( $x \approx 0.1$ ). Dieses ionische Modell erklärt die ungewöhnliche Ausrichtung der NH<sub>3</sub>-Moleküle (C<sub>3</sub>-Achse parallel zur Schicht).**

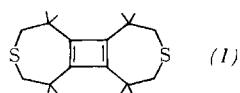


R. Schöllhorn und H.-D. Zageka

Angew. Chem. 89, 193 ... 194 (1977)

Nachweis des ionischen Strukturaufbaus der Einlagerungsverbindung TaS<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>

**Gebogene C=C-Bindungen im Vierring kommen im Cyclobutadien-Derivat (1) vor, wie die experimentellen und nach zwei Versahren berechneten Differenzelektronendichten erkennen lassen. Die Dichtemaxima liegen außerhalb der Konnektionsgeraden.**

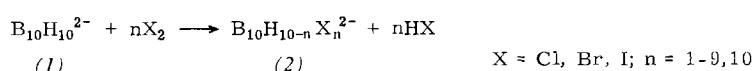


H. Irngartinger, H.-L. Hase, K.-W. Schulte und A. Schweig

Angew. Chem. 89, 194 ... 195 (1977)

Gemessene und berechnete Elektronendichtevertteilung in den Bindungen eines rechteckigen Cyclobutadiens

**Die Wasserstoffatome im Hydrodecaborat-Ion (1) lassen sich sukzessive durch Chlor, Brom oder Iod ersetzen. Durch elektrophoretische Trennung gelang der Nachweis aller Halogenohydroborate vom Typ (2); viele von ihnen konnten als Tetramethylammoniumsalze rein isoliert werden.**



K.-G. Bührens und W. Preetz

Angew. Chem. 89, 195 ... 196 (1977)

Isolierung von Halogenohydroboraten des Typs  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n]^{2-}$



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

### Konkordanz (Februar-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Februar-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

Angew. Chem. 89 (1977)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977)	Angew. Chem. 89 (1977)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977)
67 E. Ruch	65	110 F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner	102
75 M. I. Brück	73	111 J. Prinzbach, G. Södelmeier und H.-D. Martin	103
89 F. Hund	87	112 H. Quast und E. Spiegel	109
94 G. A. Somorjai	92	113 V. Schurig	110
103 R. Eidschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl	100	114 R. Steudel und H.-J. Mäusle	112
103 A. Krief, L. Hevesi, J. B. Nagy und E. G. Derouane	100	115 R. Robbiani, Th. Kuster und J. Seibl	120
105 H. Bock und S. Mohrmann	104	116 K.-H. Knauer und R. Gleiter	113
106 H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohrmann und B. Solouki	105	117 M. Rothe und W. Kreiß	113
107 Th. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hamsen, H. Schulz, H.-J. Tilhard und A. Vahrenhorst	119	118 K. G. Heumann und R. Hoffmann	114
108 H.-J. Schwerdtfeger und W. Preetz	108	119 P. Feyen	115
109 A. Zwierzak und J. Brylikowska-Piotrowsicz	107	120 G. Helmchen und G. Staiger	116
		122 E. Bayer und G. Holzbach	117
		122 P. Bischof, R. Gleiter und R. Haider	110

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

#### Kuratorium:

G. Hartmann, K. H. Büchel, B. Franck, J.-M. Lehn,  
H. Malissa, L. Riekert, H. Schäfer, M. Schmidt,  
A. Steinhofer, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissermel

#### Redaktion:

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

#### Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 14031  
Telex 465516 vchwh d

**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.

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

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

**Bezugspreis:** Bezug durch den Verlag jährlich DM 260.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 24.—. 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:* Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. 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.

**For USA and Canada:** Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. Annual subscription price: DM 260.00 plus postage. For subscribers in the USA and Canada: \$ 115.50 including postage. Application to mail at second-class postage rate pending at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010, Tel. 212-473-5340