

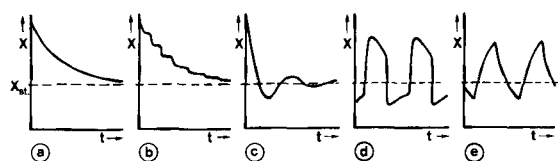
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/ 1
1978

Inhalt - Aufsätze

Für rhythmische chemische Reaktionen (d): Flip-Flop-Oszillation; (e): Sägezahn-Oszillation) gibt es interessante Beispiele. Diese Abweichungen von der normalen Kinetik (a) beruhen u. a. auf Rückkopplung, Autokatalyse und Autoinhibition.

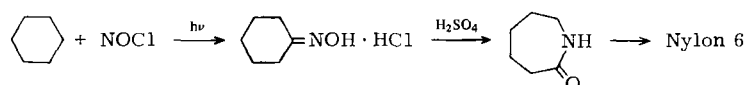


U. F. Franck

Angew. Chem. 90, **1** ...16 (1978)

Chemische Oszillationen

Die Photonitrosierung von Cyclohexan ist ein neueres Beispiel für technisch ausgeübte Reaktionen mit stöchiometrischem Lichtbedarf. Neben den etablierten Radikalkettenreaktionen wie Chlorierung, Sulfochlorierung, Sulfoxidation und Nitrosierung werden photochemische Verfahrensschritte mehr und mehr zur Synthese von Vitaminen, Pharmazeutika sowie Riechstoffen benutzt.

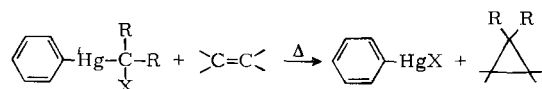
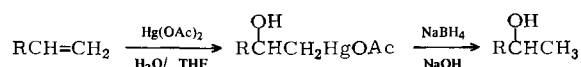


M. Fischer

Angew. Chem. 90, **17** ...27 (1978)

Photochemische Synthesen in technischem Maßstab

Solvomercurierung-Demercurierung und Carben-Übertragung zählen zu den präparativ wichtigsten Reaktionen der Organoquecksilber-Verbindungen.

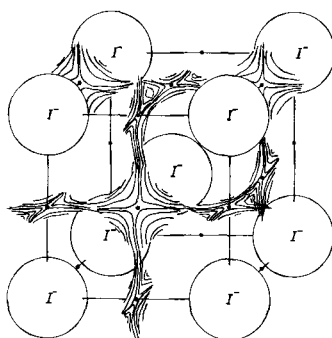


R. C. Larock

Angew. Chem. 90, **28** ...38 (1978)

Organoquecksilber-Verbindungen in der organischen Synthese

Dotiertes ZrO_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AgI, CaF_2 und viele andere anorganische Festkörper transportieren den elektrischen Strom mittels ihrer Ionen. Die Ionenleitfähigkeit kann Werte wie in geschmolzenen Salzen erreichen. Feste Ionenleiter gewinnen als Bestandteile von Brennstoffzellen, Batterien, Sensoren etc. zunehmend an Bedeutung.



H. Rickert

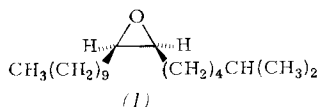
Angew. Chem. 90, **38** ...48 (1978)

Feste Ionenleiter - Grundlagen und Anwendungen

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

Disparlure (1), der Sexuallockstoff des Waldschädlings *Lymantria dispar*, konnte jetzt durch doppelte Kolbe-Elektrolyse in konfigurativer reiner Form gewonnen werden. „Verunreinigung“ durch geometrische Isomere setzt die Lockwirkung synthetischer Pheromone stark herab.

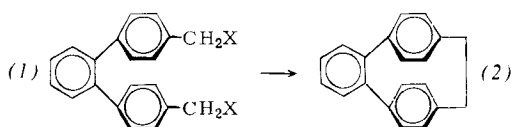


H. Klünenberg und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 90, **48** ...49 (1978)

Synthese von Disparlure durch Kolbe-Elektrolyse

Das lange gesuchte [2](4,4'')-Orthoterphenylophan (2) konnte jetzt aus (1), X = Br, mit Phenyllithium in Ether synthetisiert werden. Derartige Cyclophane, in denen Benzolringe senkrecht zueinander gehalten werden, sind von besonderem Interesse.

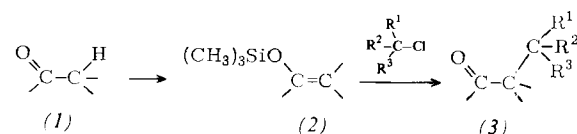


N. Jacobson und V. Boekelheide

Angew. Chem. 90, **49** ...50 (1978)

Cyclophane mit zueinander senkrechten Benzolringen

Die α-Alkylierung von Carbonylverbindungen (1) über die korrespondierende Base versagt zur Einführung von *tert*-Alkylgruppen. Jetzt gelang diese wichtige C—C-Verknüpfungsreaktion auf dem Weg über (2), das in Gegenwart von TiCl₄, FeCl₃ oder ZnCl₂ mit dem *tert*-Alkylchlorid umgesetzt wird.



M. T. Reetz und W. F. Maier

Angew. Chem. 90, **50** (1978)

tert-Alkylierung von Ketonen und Aldehyden

IR- und Raman-Spektren der Carbinokomplexe (1) bis (4) wurden analysiert, um weiteren Einblick in die Natur der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu gewinnen. Die Befunde beweisen unabhängig das Vorliegen einer Dreifachbindung.

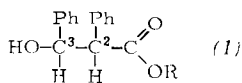


E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao und W. R. Wagner

Angew. Chem. 90, **51** (1978)

Valenzschwingungsfrequenz und Kraftkonstante der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Chelate aus difunktionellen Molekülen (1) und NMR-Verschiebungsreagentien (LSR) ließen sich jetzt nachweisen, und zwar erstmals anhand der Kopplungskonstanten (*J*₂₃). Dazu wurden die *J*₂₃-Werte als Funktion des Verhältnisses LSR/(1) gemessen und mit berechneten *J*₂₃-Werten für drei Konformere von *threo*- sowie von *erythro*-(1) verglichen.

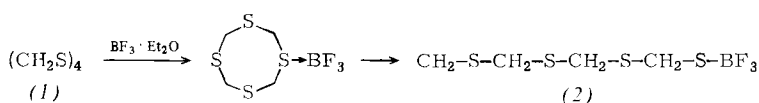


G. B. Porter und J. Simpson

Angew. Chem. 90, **51** ...52 (1978)

Einfluß von Verschiebungsreagentien auf NMR-Kopplungskonstanten

Polymethylensulfide und verwandte Verbindungen mit interessanten Eigenschaften werden erhalten, wenn man das aus tetramerem Thioformaldehyd (1) und Bortrifluorid-Diethylether entstehende sehr reaktive Zwischenprodukt (2) (Diradikal oder Zwitterion?) auf trimeren Thioformaldehyd, substituierte oligomere Thioformaldehyde oder sogar Schwefel (S₈) einwirken läßt.

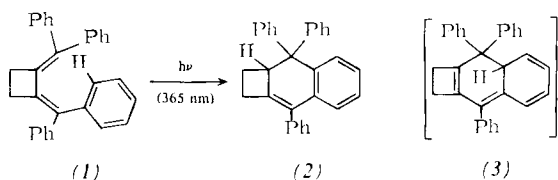


M. Schmidt und E. Weißflog

Angew. Chem. 90, **52** ...53 (1978)

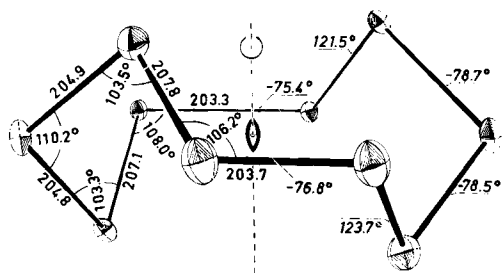
Copolymerisation von tetramerem Thioformaldehyd mit oligomeren Thioformaldehyden, substituierten Analoga oder Schwefel

Bei thermisch unterstützten Photoreaktionen lassen sich mechanistische Informationen gewinnen, wenn man vergleicht, in welcher Weise Fluoreszenz- und Quantenausbeute von der Temperatur abhängen. Diese Prinzipien wurden an der Reaktion (1) → (2) verdeutlicht, die bei nicht zu tiefen Temperaturen über ein Zwischenprodukt – vermutlich (3) – verläuft.

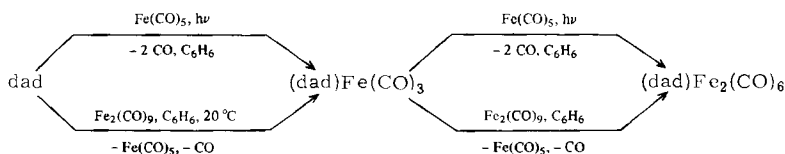
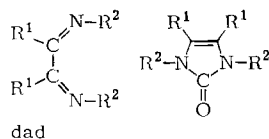


2 Millionen Tonnen *cyclo-S₇* sind im Gleichgewicht in den 30 Millionen Tonnen flüssigem Schwefel enthalten, die jährlich auf der Welt produziert werden. Jetzt gelang es, *cyclo-S₇* aus abgeschreckten Schmelzen im präparativen Maßstab zu extrahieren und damit gut zugänglich zu machen.

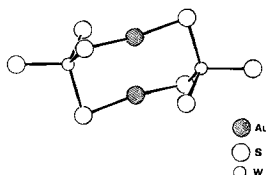
Die Struktur von *cyclo-S₁₀*, einem synthetischen Produkt, wurde röntgenographisch an einem Einkristall aufgeklärt. *cyclo-S₁₀* hat in guter Näherung die sehr seltene Punktgruppensymmetrie D₂.



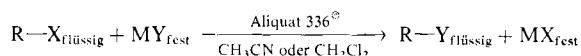
Neuartige zweikernige Eisenkomplexe mit unsymmetrisch gebundenen 1,4-Diaza-1,3-dienen (dad) entstehen auf den unten skizzierten Wegen. In Konkurrenz zur Bildung von (dad)Fe(CO)₃ werden einige dad-Liganden durch CO-Insertion in Imidazolone umgewandelt.



Einen achtgliedrigen Gold-Schwefel-Wolfram-Ring enthält das Anion des Salzes [Ph₄P]₂[Au₂(WS₄)₂]. Es wurde jetzt aus Na₃[Au(S₂O₃)₂] · 2H₂O, Ph₄PBr und (NH₄)₂WS₄ in Form dunkelroter Kristalle dargestellt.



Feste anorganische Salze reagieren mit gelösten organischen Verbindungen, wenn als Katalysator ein lipophiles Tetraalkylammoniumsalz zugesetzt wird, z. B. Aliquat 336® (technisches Methyltriocetylammmoniumchlorid). Dieser Katalysator ist billiger als die Kronenether.



G. Kaupp und H.-W. Grüter

Angew. Chem. 90, **53** ...54 (1978)

Neues Nachweisverfahren für nicht direkt faßbare Zwischenprodukte photochemischer Reaktionen

R. Steudel und H.-J. Mäusle

Angew. Chem. 90, **54** ...55 (1978)

Darstellung von *cyclo*-Heptaschwefel, S₇, aus S₈

R. Reinhardt, R. Steudel und F. Schuster

Angew. Chem. 90, **55** ...56 (1978)

Röntgen-Strukturanalyse von *cyclo*-Decaschwefel, S₁₀

H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger

Angew. Chem. 90, **56** ...57 (1978)

Neue Verbindungen aus 1,4-Diaza-1,3-dienen und Eisencarbonylen: Hexacarbonyl(1,4-diazadien)diisen und substituierte 2(3*H*)-Imidazolone

A. Müller, H. Dornfeld, H. Henkel, B. Krebs und M. P. A. Viegars

Angew. Chem. 90, **57** ...58 (1978)

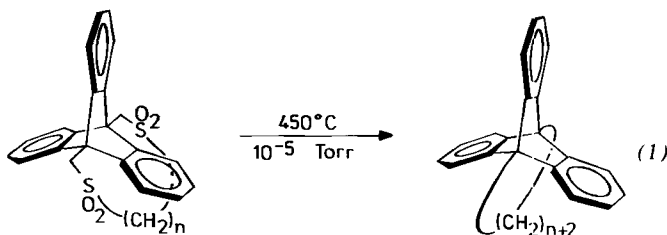
[Au₂(WS₄)₂]²⁻, ein neuartiges anorganisches Ringsystem

A. Jończyk, M. Ludwikow und M. Mąkosza

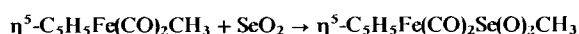
Angew. Chem. 90, **58** (1978)

Quartäre Ammoniumsalze als Katalysatoren bei nucleophilen Substitutionsreaktionen im Fest-Flüssig-Zweiphasensystem

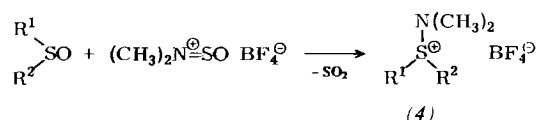
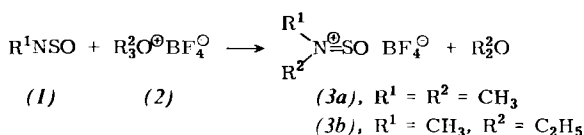
Das erste in 9,10-Stellung überbrückte Triptycen (1), $n = 12$, ist eine bemerkenswerte Modellverbindung für stereochemische Untersuchungen. Trotz ungünstiger sterischer Bedingungen gelingt seine Synthese durch zweifache Ringverengung unter C—C-Verknüpfung.



Der erste durch SeO_2 -Insertion erhaltene Seleninato-Komplex ist ein brauner, an der Luft einige Tage beständiger Feststoff. Er wurde massen-, ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert (Seleninato-Se-Typ). SO_2 -Einschiebungen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen sind bekannt.

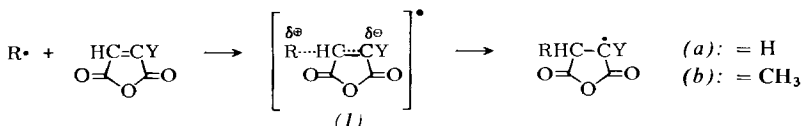


Keine anorganischen Kuriosa, sondern wertvolle Reagentien sind die *N*-Sulfinylimmonium-tetrafluoroborate (3), die jetzt in einfacher Weise durch Alkylierung der *N*-Sulfinylamine (1) zugänglich sind; die bisherigen Synthesen ähnlicher Salze waren mühsam. Die Salze (3) sind sehr gute Cycloadditionspartner und eröffnen darüber hinaus u.a. einen neuen Weg zu Aminosulfoniumsalzen vom Typ (4).

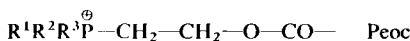


- (a): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$
 (b): $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
 (c): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Die Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene ist eine in jeder Hinsicht bedeutende Reaktion (Olefinpolymerisation!). Durch konkurrenzkinetische Messungen wurde jetzt gezeigt, daß Methylmaleinsäureanhydrid (1b) überraschenderweise langsamer mit nucleophilen Alkyl-Radikalen reagiert als das unsubstituierte Anhydrid (1a). Radikale werden demnach nicht generell durch Alkylgruppen stabilisiert.



Für die Peptidsynthese in homogener wäßriger Lösung werden Schutzgruppen benötigt, die die Wasserlöslichkeit der geschützten Aminosäuren und Peptide fördern. Die Peoc-Gruppen ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl, Aryl}$) besitzen diese Eigenschaft. Sie sind äußerst säurebeständig (CF_3COOH !), lassen sich aber mit schwachen Basen ablösen.



F. Vögtle und P. Koo Tze Mew

Angew. Chem. 90, **58** ...60 (1978)

Triptycenophane – Synthese via „doppelt nichtbenzyliche Sulfonypyrolyse“

I.-P. Lorenz

Angew. Chem. 90, **60** ...61 (1978)

Selendioxid-Einschiebung in die Eisen-Methyl-Bindung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$

G. Kresze und M. Rössert

Angew. Chem. 90, **61** (1978)

Reaktive Derivate aliphatischer *N*-Sulfinylamine – Alkylierung von *N*-Sulfinylmethylamin und Bis(*tert*-butyl)schwefeldiimid

G. Kresze und M. Rössert

Angew. Chem. 90, **61** ...62 (1978)

Neuer Syntheseweg zu Mono-, Bis- und Tris(amino)sulfoniumsalzen

B. Giese und W. Zwick

Angew. Chem. 90, **62** ...63 (1978)

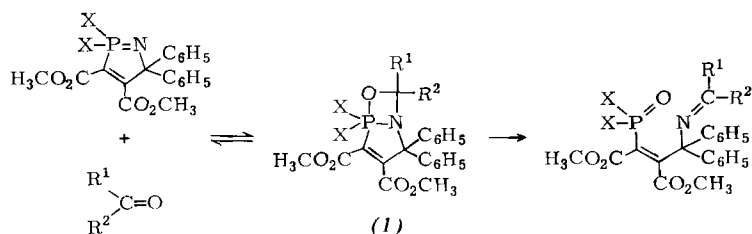
Zur Reaktivitätsabstufung der Alkene bei radikalischen Additionen

H. Kunz

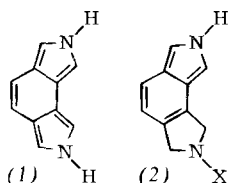
Angew. Chem. 90, **63** ...64 (1978)

Synthesen mit 2-Phosphonioethoxycarbonyl-Schutzgruppen: Peptidsynthese in Wasser

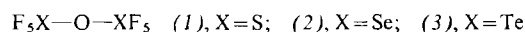
Die formale Analogie zwischen der Wittig-Reaktion und der Addition von Ketonen an Partner mit P=N-Bindungen erstreckt sich auch auf die Anwesenheit eines Zwischenproduktes. Verbindung (1) mit Vierringstruktur ist wegen der Stabilisierung durch das σ^5 -Phosphoratom isolierbar.



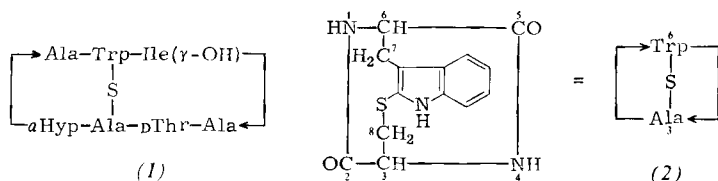
Isoindole mit anellierten Ringen, z. B. (1) und (2), X=SO₂CH₃, sind im Gegensatz zum Grundkörper thermisch bemerkenswert stabil. Tautomere Formen von (1) mit benzoider oder chinoider Struktur ließen sich nicht nachweisen.



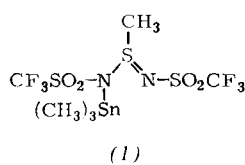
Sind d-Orbitale an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen beteiligt oder nicht? Bindungswinkel und Bindungslängen, vor allem aber die ekleptische Anordnung der Fluoratome in den Molekülen (1) bis (3) sprechen dafür, daß der X—O-Bindung eine zusätzliche (pd) π -Bindung überlagert ist. Auch die Chalkogen-Fluor-Bindungen enthalten wahrscheinlich eine solche Komponente.



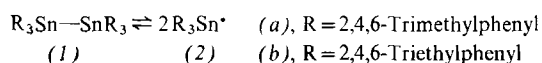
Das Kernstück der Phallotoxine [z. B. Phalloin (1)] aus dem grünen Knollenblätterpilz, das überbrückte cyclische Dipeptid (2), wurde jetzt über den cyclischen Thioether synthetisiert. (2) ist ungiftig.



Die Längen der vier Schwefel-Stickstoff-Bindungen im Alkylschwefelimidamid (1) lassen sich mit den Koordinationszahlen der S- und N-Atome korrelieren. Die herkömmliche Formulierung mit S—N- und S=N-Bindungen ist ungeeignet, die Bindungsverhältnisse zu beschreiben.



Die reversible Bildung von Stannylradikalen (2) aus Distannanen (1), die sperrige Substituenten tragen, wurde jetzt erstmals nachgewiesen. (1a) beginnt bei ca. 180°C, (1b) bei ca. 100°C in Lösung zu dissoziieren.



Die chemische Kommunikation zwischen Männchen und Weibchen des Seidenspinners ist komplizierter als bisher angenommen. Der bekannte Lockstoff Bombykol, ein Alkohol, wirkt nur auf den einen Typ von Rezeptorzellen beim Männchen, der Weibchenduft dagegen auf beide. Nachdem sich zeigte, daß der entsprechende synthetische Aldehyd (Bombykal) den andern Typ von Rezeptorzellen erregt, wurde diese Verbindung in den Hinterleibsdrüsen der Weibchen gesucht und gefunden (ca. 15 ng pro Drüse).

A. Schmidpeter und T. von Criegern

Angew. Chem. 90, **64** ...65 (1978)

Stabile [2+2]-Cycloaddukte von Ketonen mit Fünfringphosphazenen

R. Kreher und K. J. Herd

Angew. Chem. 90, **65** ...66 (1978)

Tricyclische Isoindole

H. Oberhammer und K. Seppelt

Angew. Chem. 90, **66** ...67 (1978)

Molekülstruktur von F₅SOSF₅, F₅SeOSeF₅ und F₅TeOTeF₅: d-Orbitalbeteiligung an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen

Th. Wieland, Ch. Birr und G. Zanotti

Angew. Chem. 90, **67** ...73 (1978)

L,L-3,6-[Methanthio(2,3-indolo)methano]piperazin-2,5-dion, das kleinste Phallo-toxin-Modellpeptid

H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess und J. W. Bats

Angew. Chem. 90, **73** ...74 (1978)

Ein Alkylschwefelimidamid (Methansulfonimidin) – Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Bindungslänge

H. U. Buschhaus und W. P. Neumann

Angew. Chem. 90, **74** (1978)

Erste reversible thermische Dissoziation von Distannanen, R₃Sn—SnR₃

G. Kasang, O. Vostrowsky und H. J. Bestmann

Angew. Chem. 90, **74** ...75 (1978)

Bombykal, eine zweite Pheromonkomponente des Seidenspinners *Bombyx mori* L.

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

Konkordanz (Dezember-Hefte 1977)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Dezember-Heften 1977 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.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
89 (1977)		16 (1977)	89 (1977)	16 (1977)
847 P. Rys		807	904 K. Nakasuji, K. Nishino, I. Murata, H. Ogo-	
858 T. Mukaiyama		817	shi und Z. Yoshida	866
867 T. Saegusa		826	905 M. Schneider und B. Csacsko	867
876 H. Meier und K.-P. Zeller		835	907 G. Boche und D. R. Schneider	869
890 W. D. Lehmann und H.-R. Schulten		852	908 Ch. Elschenbroich und R. Möckel	870
891 R. R. Schmidt und J. Talbiersky		853	909 E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe,	
892 P. Göltz und A. de Meijere		854	B. Baasner und J. Lex	871
893 H. Bock und G. Brähler		855	910 J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer,	
895 W. Schmettow und H. G. von Schnering		857	P. Mues und E. Vogel	872
895 W. Siebert und M. Bochmann		857	913 Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann,	
896 J. von Seyerl, D. Neugebauer und G. Huttner		858	S. Weiner und R. Winiker	875
897 W. Sawodny und M. Riederer		859	914 H. Vorbrüggen und K. Krolikiewicz	876
898 M. Riederer, E. Urban und W. Sawodny		860	915 H. J. Bestmann, K. Roth und R. W. Saalfank	877
899 U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und			916 F. Klatte, U. Rosentreter und E. Winterfeldt	878
H. Schmid		861	917 S. Kato, K. Sugino, M. Yamada, T. Katada	
900 G.-V. Röschenhaler		862	und M. Mizuta	879
900 Th. Kauffmann, R. Kriegesmann und A. Wol-			918 D. Sellmann und W. Weiss	880
termann		862	919 Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka und N. Sonoda	881
902 E. Niecke, R. Kröher und S. Pohl		864	920 G. Zinner und H. Blaß	882
903 A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier		865		

ANGEWANDTE CHEMIE

herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Malissa, L. Riekert, A. Steinhöfer, J. Thesing,
E. Vogel, K. Weissmehl

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 Streuverand. - 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 DM24.— In diesen Preisen sind 6% 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: \$ 125.00 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