

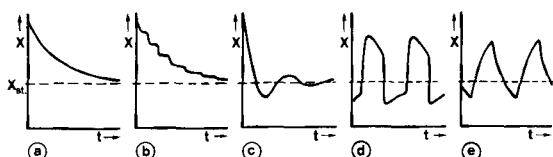
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/ 1
1978

Inhalt - Aufsätze

Für **rhythmische chemische Reaktionen** (①: Flip-Flop-Oszillation; ⑤: Sägezahn-Oszillation) gibt es interessante Beispiele. Diese Abweichungen von der normalen Kinetik (②) beruhen u. a. auf Rückkopplung, Autokatalyse und Autoinhibition.

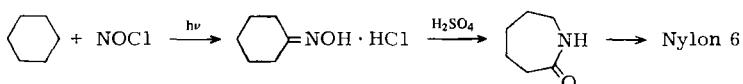


U. F. Franck

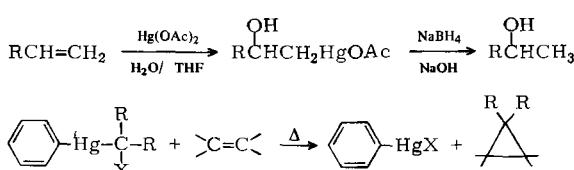
Angew. Chem. 90, 1 ... 16 (1978)

Chemische Oszillationen

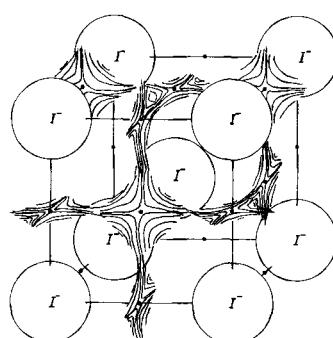
Die **Photonitrosierung von Cyclohexan** ist ein neueres Beispiel für technisch ausgeübte Reaktionen mit stöchiometrischem Lichtbedarf. Neben den etablierten Radikalkettenreaktionen wie Chlorierung, Sulfochlorierung, Sulfoxidation und Nitrosierung werden photochemische Verfahrensschritte mehr und mehr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



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



Dotiertes ZrO₂, β-Al₂O₃, AgI, CaF₂ 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.



M. Fischer

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

Photochemische Synthesen in technischem Maßstab

R. C. Larock

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

Organoquecksilber-Verbindungen in der organischen Synthese

H. Rickert

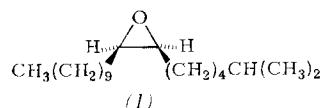
Angew. Chem. 90, 38 ... 48 (1978)

Feste Ionenleiter – Grundlagen und Anwendungen

Karten für den Informationsabrufl am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

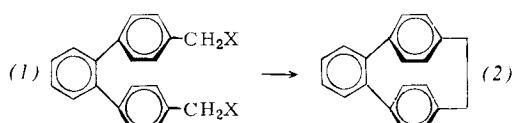
Disparlure (1), der Sexuallockstoff des Waldschädlings *Lymantria dispar*, konnte jetzt durch doppelte Kolbe-Elektrolyse in konfigurativ reiner Form gewonnen werden. „Verunreinigung“ durch geometrische Isomere setzt die Lockwirkung synthetischer Pheromone stark herab.



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.

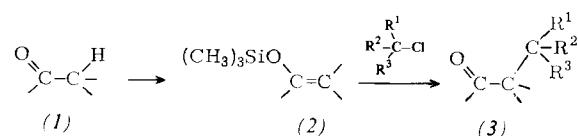


N. Jacobson und V. Boekelheide

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 $TiCl_4$, $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ mit dem *tert*-Alkychlорid 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 Carbinkomplexe (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.

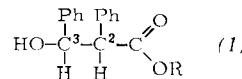


E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao und W.
R. Wagner

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.

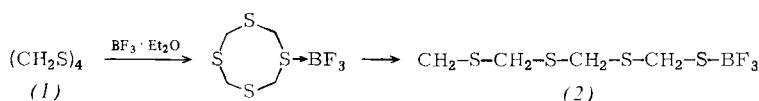


G. B. Porter und J. Simpson

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 tetrameren Thioformaldehyd (**1**) und Bor trifluorid-Diethylether entstehende sehr reaktive Zwischenprodukt (**2**) (Diradikal oder Zwitterion?) auf trimeren Thioformaldehyd, substituierte oligomere Thioformaldehyde oder sogar Schwefel (S_8) einwirken lässt.

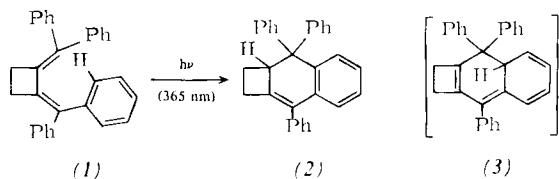


M. Schmidt und E. Weißflog

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

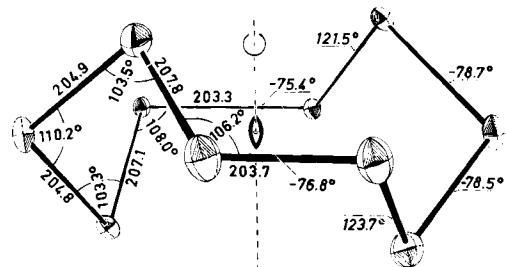
Copolymerisation von tetramerem Thioformaldehyd mit oligomeren Thioformaldehyden, substituierten Analoga oder Schwefel

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.

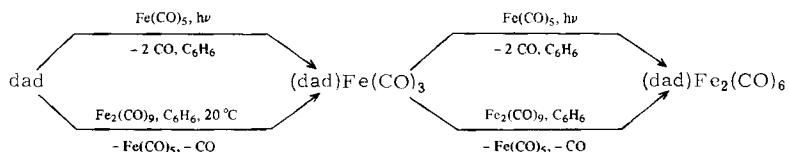


2 Millionen Tonnen *cyclo-S₇* sind im Gleichgewicht in den 30 Millionen Tonnen flüssigem Schwefel enthalten, die jährlich auf der Welt produziert werden. Jetzt gelang es, *cyclo-S₇* aus abgeschreckten Schmelzen im präparativen Maßstab zu extrahieren und damit gut zugänglich zu machen.

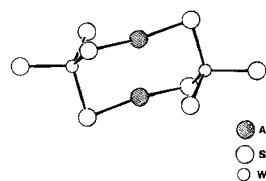
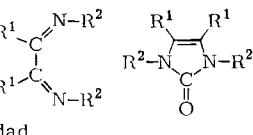
Die Struktur von *cyclo-S₁₀*, einem synthetischen Produkt, wurde röntgenographisch an einem Einkristall aufgeklärt. *cyclo-S₁₀* hat in guter Näherung die sehr seltene Punktgruppensymmetrie D₂.



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.



G. Kaupp und H.-W. Grütter

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: Hexacarbonyle(1,4-diazadien)dieisen und substituierte 2(3H)-Imidazolone

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

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

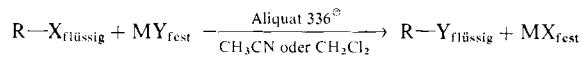
[Au₂(WS₄)₂]²⁻, ein neuartiges anorganisches Ringsystem

A. Jofczyk, M. Ludwikow und M. Mąkosza

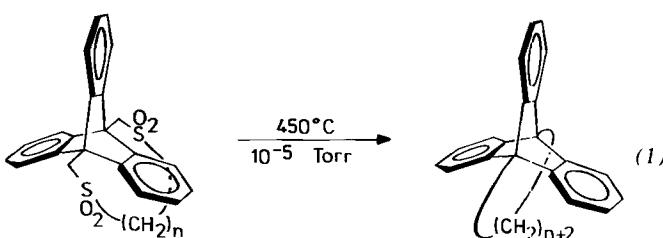
Angew. Chem. 90, 58 ... 59 (1978)

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

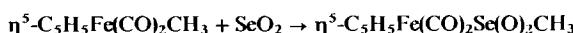
Feste anorganische Salze reagieren mit gelösten organischen Verbindungen, wenn als Katalysator ein lipophiles Tetraalkylammoniumsalz zugesetzt wird, z. B. Aliquat 336® (technisches Methyltriocetylammmoniumchlorid). Dieser Katalysator ist billiger als die Kronenether.



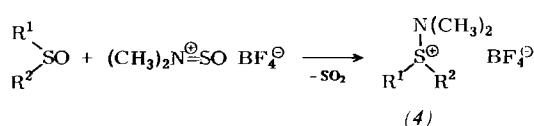
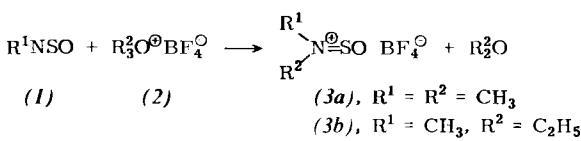
Das erste in 9,10-Stellung überbrückte Triptycen (1), n = 12, ist eine bemerkenswerte Modellverbindung für stereochemische Untersuchungen. Trotz ungünstiger sterischer Bedingungen gelingt seine Synthese durch zweifache Ringverengung unter C—C-Verknüpfung.



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.

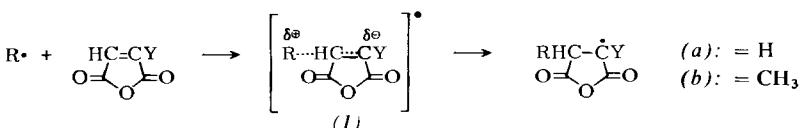


Keine anorganischen Kuriosa, sondern wertvolle Reagentien sind die *N*-Sulfinylimmonium-tetrafluoroborate (3), die jetzt in einfacher Weise durch Alkylierung der *N*-Sulfinylamine (1) zugänglich sind; die bisherigen Synthesen ähnlicher Salze waren müsam. Die Salze (3) sind sehr gute Cycloadditionspartner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

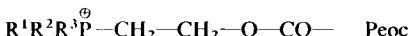


- (a): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$
- (b): $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
- (c): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

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 ($\text{CF}_3\text{COOH}!$), lassen sich aber mit schwachen Basen ablösen.



F. Vögtle und P. Koo Tze Mew

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

Triptycenophane – Synthese via „doppelt nichtbenzylische Sulfonpyrolyse“

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)

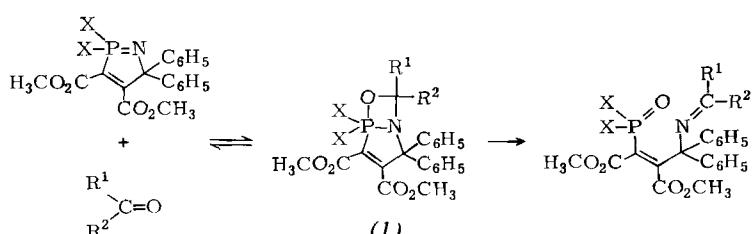
Zur Reaktivitätsabstufung der Alkene bei radikalischen Additionen

H. Kunz

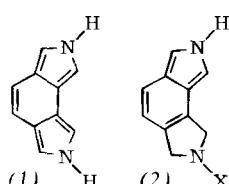
Angew. Chem. 90, 63 ... 64 (1978)

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), $X=SO_2CH_3$, sind im Gegensatz zum Grundkörper thermisch bemerkenswert stabil. Tautomere Formen von (1) mit benzoider oder chinoider Struktur ließen sich nicht nachweisen.



A. Schmidpeter und T. von Criegern

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

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

Sind d-Orbitale an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen beteiligt oder nicht? Bindungswinkel und Bindungslängen, vor allem aber die ekliptische 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.

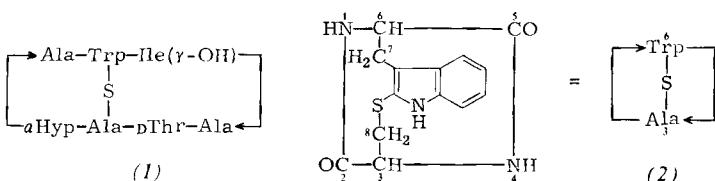
$\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$ (1), $\text{X}=\text{S}$; (2), $\text{X}=\text{Se}$; (3), $\text{X}=\text{Te}$

H. Oberhammer und K. Seppelt

Angew. Chem. 90 66 67 (1978)

Molekülstruktur von F_5SOF_5 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$: d-Orbitalbeteiligung an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen

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.

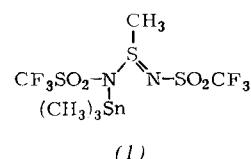


Th. Wieland, Ch. Birr und G. Zanotti

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

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

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.

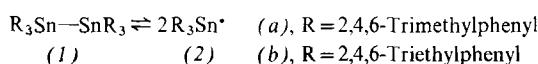


H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess und
J. W. Bats

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

Ein Alkylschwefelimidamid (Methansulfonamidin) – Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Bindungslänge

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

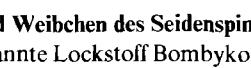


H. U. Buschhaus und W. P. Neumann

Angew. Chem. 90, 74 (1978)

Erste reversible thermische Dissoziation von Distannanen, $R_3Sn-SnR_3$

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).



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.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
89 (1977)	16 (1977)	89 (1977)	16 (1977)
847 P. Rys	807	904 K. Nakasui, K. Nishino, I. Murata, H. Ogo-	866
858 T. Mukaiyama	817	shi und Z. Yoshida	
867 T. Saegusa	826	905 M. Schneider und B. Csaeck	867
876 H. Meier und K.-P. Zeller	835	907 G. Boche und D. R. Schneider	869
890 W. D. Lehmann und H.-R. Schulzen	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,	872
895 W. Schmettow und H. G. von Schnerring	857	P. Mues und E. Vogel	
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. Krolakiewicz	876
898 M. Riederer, E. Urban und W. Sawodny	860	915 H. J. Bestmann, K. Roth und R. W. Saalfrank	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. Röschenthaler	862	und M. Mizuta	879
900 Th. Kauffmann, R. Kriegesmann und A. Wol-	862	918 D. Sellmann und W. Weiss	880
termann		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. Bläß	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. 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 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