

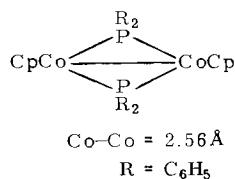
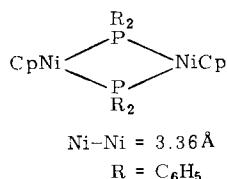
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

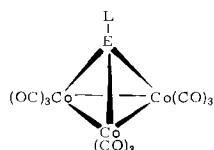
90/ 6
1978

Inhalt - Aufsätze

Wechselwirkungen zwischen Metallatomen können beliebig schwach sein, aber auch bis zum Grad von Vierfachbindungen reichen. Metall-Metall-verknüpfte Mehrkernkomplexe zeigen als Reservoir für überschüssige oder fehlende Elektronen eine vielseitige Reaktivität.



An einem einfachen variablen Modellsystem wie den heteronuklearen Clustern (CO)₉Co₃E(L)_n können die geometrischen und elektronischen Bedingungen für bestimmte Strukturtypen systematisch untersucht werden.



H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 90, 403 ... 416 (1978)

Was wissen wir über die Metall-Metall-Bindung?

G. Schmid

Angew. Chem. 90, 417 ... 424 (1978)

Tetraedrische Carbonylcobalt-Cluster

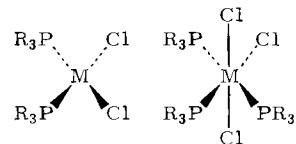
Anreiz zur Kopie, zur Imitation und zur Variation bietet Hämoglobin dem synthetisch arbeitenden Chemiker. Auf diese Weise lernt man die Faktoren kennen, deren Zusammenwirken die Funktion des Originals („Enzym honoris causa“) begründet.

J. W. Buchler

Angew. Chem. 90, 425 ... 441 (1978)

Hämoglobin als Wegweiser der Forschung in der Komplexchemie

Die formalen und die realen Ladungen von Zentralatomen und Liganden in Metallkomplexen stimmen nicht überein: Der Ladungsunterschied beträgt selten mehr als ± 0.3 e.



J. Chatt und G. J. Leigh

Angew. Chem. 90, 442 ... 449 (1978)

Die Ladungsverteilung in Komplexverbindungen

Der Informationsgehalt eines Massenspektrums hängt u. a. davon ab, auf welche Weise die Ionen des Substrats im Spektrometer erzeugt werden. Bei der chemischen Ionisation mit Reaktionspartnern wie CH₃⁺ lässt sich die Bruchstückbildung innerhalb weiter Grenzen steuern.

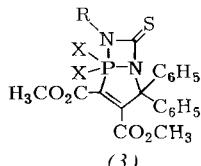
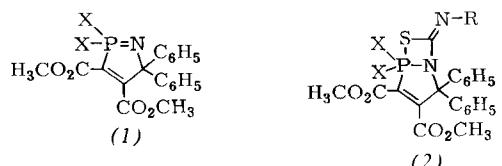
W. J. Richter und H. Schwarz

Angew. Chem. 90, 449 ... 469 (1978)

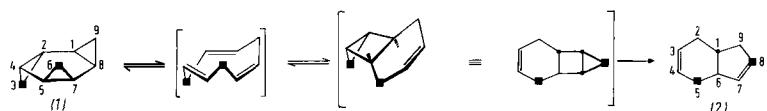
Chemische Ionisation – ein stark Bedeutung gewinnendes massenspektrometrisches Analysenverfahren

Inhalt - Zuschriften

Den neuen **1,3,2 λ^5 -Thiazaphosphetidinring** enthält die bicyclische Verbindung (2), die aus dem Azaphosphol (1) und Isothiocyanaten entsteht. Je nach Substituenten und Bedingungen bilden sich neben oder statt (2) der Bicyclus (3) und/oder ein monocyclisches Phosphonium-thiocyanat.

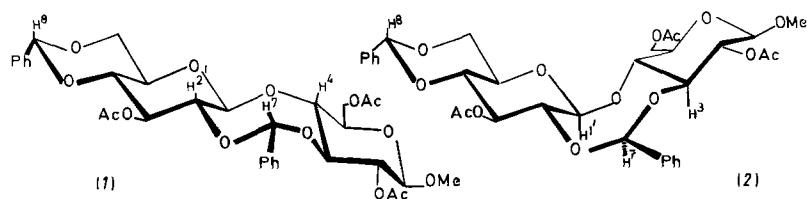


Die thermische Isomerisierung von ***trans*-Tris- σ -homobenzol** (1) zu (2) (ca. 400°C, Strömungssystem) interessiert u. a., weil verwandte Verbindungen sich zu andersartigen Produkten umlagern. Der Reaktionsverlauf wurde an ^{12}C -markiertem (1) aufgeklärt. Intermediär tritt ein Cyclononatrien auf; aus *cis*-Analogen von (1) entstehen *cis,cis,cis*-Nonatriene als Hauptprodukt.

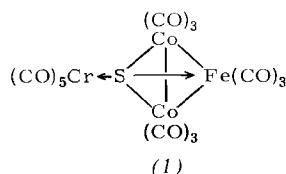


Um die Umlagerungen von Tris- σ -homobenzolen besser verstehen zu lernen, wurden für das *cis*- und das *trans*-Isomer sowie für Diademan Teile der multidimensionalen Potentialfläche mit der MINDO/3-Methode berechnet. Demnach sollte neben *trans*-Tris- σ -homobenzol im Gleichgewicht bei höherer Temperatur das Cyclononatrien nachweisbar sein.

Eine neuartige NMR-Methode ermöglichte die Strukturaufklärung der beiden komplizierten Zucker-Derivate (1) und (2). Erstaunlicherweise enthalten sie einen achtgliedrigen Ring.



Im neuartigen Vierkernkomplex (1) ist ein Schwefelatom mit drei Arten von Metallatomen verknüpft. Die Struktur wurde röntgenographisch bestätigt.



Eine neue Sn^{II}-O-Verbindung, das erste definierte Oxostannat(II), wurde in Form bräunlich-gelber Einkristalle erhalten. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß eine komplizierte Perowskit-Variante ($\text{Sn}^1\text{O}_3\text{Sn}^2$ -Doppelschichten) vorliegt, bei der die Hälfte der Anionen gesetzmäßig fehlt.

Das erste Oxidsulfid der Seltenerdmetalle mit M^{3+} - und M^{4+} -Ionen ist $\text{Ce}^{III}\text{Ce}^{IV}\text{O}_4\text{S}_3$. Die Verbindung ist ein Halbleiter und besitzt zwei kristallographisch verschiedene Positionen für M^{3+} und M^{4+} .

A. Schmidpeter und T. von Criegern

Angew. Chem. 90, 469 ... 470 (1978)

Verschiedenartige Addukte von Isothiocyanaten an die λ^5 -Phosphazengruppe eines Azaphosphols

W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere

Angew. Chem. 90, 470 ... 471 (1978)

Thermolyse des *endo,exo*-Tetracyclo-[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonans (*trans*-Tris- σ -homobenzols)

J. Spanget-Larsen und R. Gleiter

Angew. Chem. 90, 471 ... 472 (1978)

Umlagerung von Tris- σ -homobenzolen zu 1,4,7-Cyclononatrienen

K. Bock, B. Meyer und J. Thiem

Angew. Chem. 90, 472 ... 474 (1978)

Strukturaufklärung diastereomerer 1,3,6-Trioxacyclooctansysteme durch gleichzeitige Relaxations- und Doppelresonanzexperimente

F. Richter und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 90, 474 ... 475 (1978)

$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$, ein metallorganischer Donor-Acceptor-Komplex

R. M. Braun und R. Hoppe

Angew. Chem. 90, 475 ... 476 (1978)

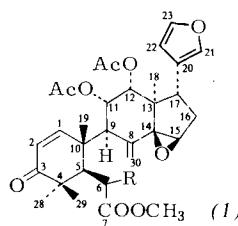
Das erste Oxostannat(II): $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$

W. Wichelhaus

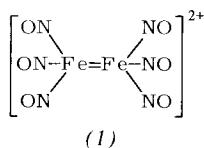
Angew. Chem. 90, 476 (1978)

$\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, ein gemischvalentes Ceroxidsulfid

Natürliche Pflanzenschutzstoffe sind Toonacilin (1), R=H, und sein 6-Acetoxy-Derivat, deren Struktur jetzt aufgeklärt wurde. Sie kommen in der Rinde einer Toona-ciliata-Art vor, deren Extrakt u. a. eine stark fraßhemmende Wirkung auf den mexikanischen Bohnenkäfer hat.

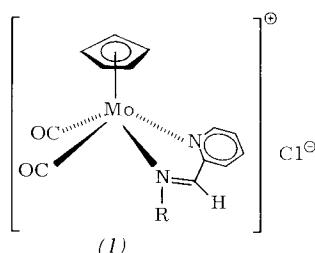


Der erste binäre kationische Nitrosylmetall-Komplex (1) ist in Form seines PF₆-Salzes unterhalb ~20°C beständig. Besonders bemerkenswert ist die Bildung des Salzes aus Eisenpulver und NO⁺PF₆⁻ in Nitromethan.

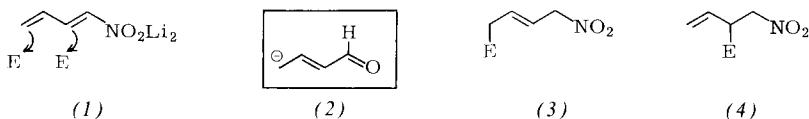


Der fünfgliedrige Chelatring im Kation (1) wird bei der Reaktion mit CH₃Li überraschenderweise zu einem dreigliedrigen Ring verengt; es entstehen die Komplexe

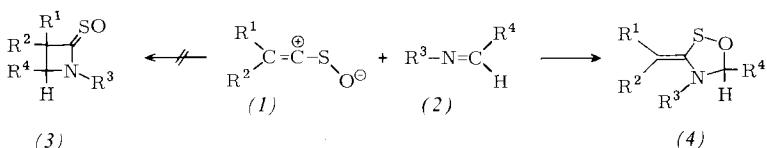
Cp(CO)₂Mo—NHR—C(CH₃)(α -Py) und
Cp(CO)₂Mo—NHR—CH(α -Py).



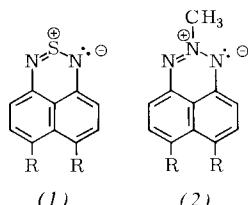
Doppelt deprotoniertes 4-Nitro-1-but en (1) ist ein Crotonaldehydenolat-Äquivalent (2), das sich mit Elektrophilen bevorzugt zu γ - (3) und nicht wie normale Dienolate zu α -substituierten Produkten (4) umsetzt. Die Verbindungen (3) lassen sich durch Nef-Reaktion in die α,β -ungesättigten Aldehyde überführen.



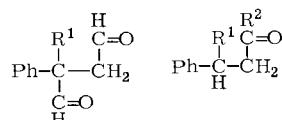
Das neuartige 1,2,4-Oxathiazolidinsystem (4) wurde überraschenderweise aus dem Thioketen (1) und dem Azomethin (2) erhalten. (1) reagiert dabei als 1,3-Dipol.



Ein Elektronendezett am Schwefel wird häufig dann diskutiert, wenn S-Verbindungen unerwartete Eigenschaften haben. Jetzt wurden die PE- und Elektronenspektren von (1) mit denen von (2) verglichen: Sie sind fast deckungsgleich. Daraus wird auf eine analoge Verteilung der Valenzelektronen geschlossen. Vierbindiger Schwefel liegt offensichtlich nicht vor.



Die elektrochemische Acylierung, insbesondere Formylierung, ist jetzt auch bei Arylolefinen gelungen. Die Produkte aus den primär erzeugten Radikalanionen oder Dianionen und dem elektrophilen Solvens werden schließlich hydrolysiert.



W. Kraus, W. Grimminger und G. Sawitzki

Angew. Chem. 90, 476 ... 477 (1978)

Toonacilin und 6-Acetoxy-toonacilin, zwei neue B-seco-Tetranortriterpene mit fraßhemmender Wirkung

M. Herberhold und R. Klein

Angew. Chem. 90, 477 ... 478 (1978)

[Fe₂(NO)₆]²⁺, ein binäres Nitrosyleisen-Kation

H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, G. M. Reisner und I. Bernal

Angew. Chem. 90, 478 ... 479 (1978)

Ringverengung bei der Reaktion kationischer C₅H₅Mo(CO)₂-Chelatkomplexe mit Methylolithium

D. Seebach, R. Henning und F. Lehr

Angew. Chem. 90, 479 ... 480 (1978)

Doppelte Deprotonierung von 3-Nitropropen und 4-Nitro-1-but en: Derivate ihrer Dianionen als neuartige Reagenzien zur CC-Verknüpfung

E. Schaumann, J. Ehlers und U. Behrens

Angew. Chem. 90, 480 ... 481 (1978)

γ -Sultene und 1,3-Oxazolidinthione durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Thioketen-S-oxiden an Azomethine

R. Bartetzko und R. Gleiter

Angew. Chem. 90, 481 ... 482 (1978)

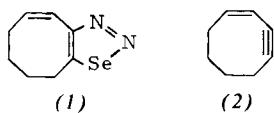
Zur Schwefel-3d-Orbitalbeteiligung in Schwefeldiimiden

R. Engels und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 90, 483 (1978)

Kathodische Acylierung von Arylolefinen

Das hochreaktive, bei Raumtemperatur mäßig beständige 1-Cycloocten-3-in (2) wurde durch Thermolyse des Selenadiazols (1) synthetisiert. Nach quantenmechanischen Berechnungen ist (2) noch energiereicher als die beiden isomeren Cyclooctenine.

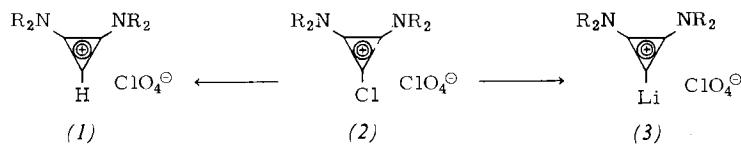


H. Petersen, H. Kolshorn und H. Maier

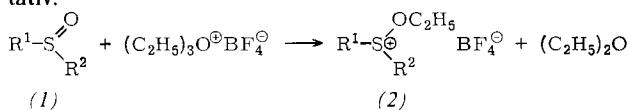
Angew. Chem. 90, 483 ... 484 (1978)

Cyclooctenine

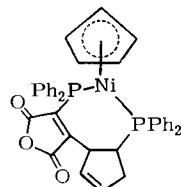
Das Repertoire der Reaktionen am hochgespannten Cyclopropenylum-System ist um zwei wesentliche Beispiele bereichert worden. So konnten erstmals Bedingungen angegeben werden, unter denen sich die klassische elektrophile Aromaten-substitution $(2) \rightarrow (1)$ und der synthetisch wichtige Halogen/Lithium-Austausch $(2) \rightarrow (3)$ am C₃-System beobachten ließen.



Stabile Sulfoniumsalze vom Typ (2), R²=OR oder NR₂, wurden durch Alkylierung der Sulfinsäure-Derivate (1) synthetisiert. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.



Die Einschiebung von Cyclopentadien in eine P—C-Bindung wurde zum ersten Mal bei der Reaktion von Nickelocen mit zweifach Ph₂P-substituiertem Maleinsäureanhydrid beobachtet. Das Produkt (Röntgen-Strukturanalyse) gehört zu einer Stoffklasse mit ungewöhnlichen Bindungseigenschaften.

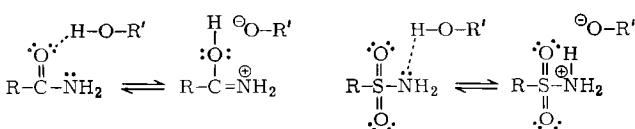


H.-U. Wagner und A. Judelbaum

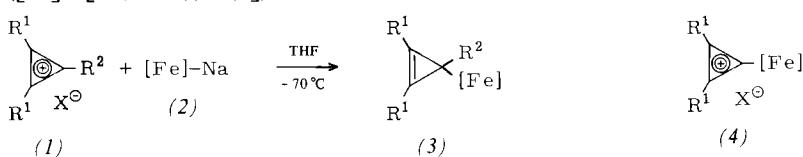
Angew. Chem. 90, 487 ... 488 (1978)

Synthese von donorsubstituierten Sulfoniumsalzen

Die Deutung der ¹⁵N-NMR-Spektren von Amiden wird durch Kenntnisse der Lösungsmitteleffekte erleichtert. Sie ermöglichen eine einfache Identifizierung von Sulfonamid-Signalen neben den Signalen von Carbonsäureamiden, Urethanen und Harnstoffen.



Als potentielles Äquivalent eines Cyclopropenyl-Anions kann das metallorganisch substituierte Cyclopropen-Derivat (3), R¹=Ph, R²=H, angesehen werden. Mit Elektrophilen reagiert es nahezu ausschließlich zu Cyclopropenylumsalzen (4) ([Fe]=[Fe(C₅H₅)(CO)₂]).



W. Bensmann und D. Fenske

Angew. Chem. 90, 488 ... 489 (1978)

Ungewöhnliche Reaktion von Nickelocen mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid

H. R. Kricheldorf

Angew. Chem. 90, 489 ... 490 (1978)

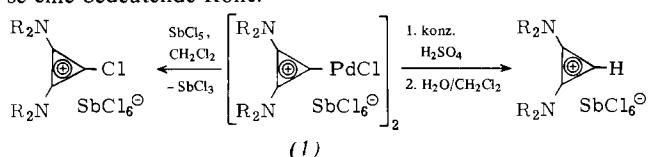
¹⁵N-NMR-Untersuchungen von Lösungsmitteleffekten bei Sulfonamiden

R. Gompper und E. Bartmann

Angew. Chem. 90, 490 ... 491 (1978)

σ-(Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen)-Derivate von Cyclopropenen und Cyclopropenylumsalzen

Ein 14-Elektronensystem und damit möglicherweise ein neuartiger Katalysator ist das Pd-substituierte koordinativ ungesättigte Cyclopropenylumsalz (1) (und sein CF₃SO₃⁻-Analogon). 14-Elektronensysteme spielen in der Homogen-Katalyse eine bedeutende Rolle.

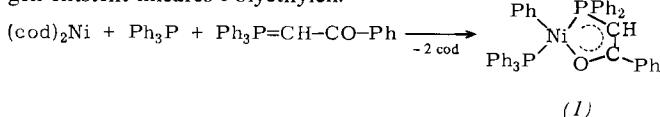


R. Weiss und C. Priesner

Angew. Chem. 90, 491 ... 492 (1978)

Koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-substituierte Cyclopropenylumsysteme

Der erste definierte Komplex für die Oligo- und Polymerisation von Ethylen, der ohne Cokatalysator wirkt, ist der kristalline Nickelkomplex (1). Seine Struktur wurde röntgenographisch gesichert. (1), in Toluol gelöst, ergibt bei 50°C mit Ethylen (50 bar) fast ausschließlich lineare α -Olefine; unter anderen Bedingungen entsteht lineares Polyethylen.

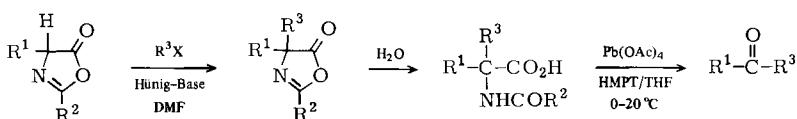


W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard und C. Krüger

Angew. Chem. 90, 493 (1978)

Neuartige Koordinierungsweise von (Benzoylmethen)triphenylphosphoran in einem Nickel-Oligomerisierungskatalysator

Eine neue Ketonsynthese gelingt auf dem unten skizzierten Weg. Die Reaktion lässt sich auch auf Oxazolinone mit einer (substituierten) Allylgruppe an C-4 (R^1 oder R^3) übertragen, die auf diese Weise in Allylketone umgewandelt werden können.

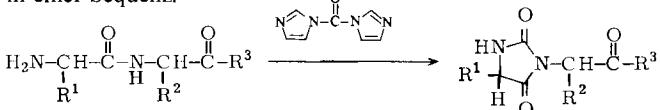


R. Lohmar und W. Steglich

Angew. Chem. 90, 493 ... 495 (1978)

α -Aminosäuren als nucleophile Acyläquivalente; Synthese von Ketonen und Aldehyden unter Verwendung von Oxazolin-5-onen

Die partielle konformative Fixierung von Peptiden durch eine sehr schonende N-terminale Cyclisierung erleichtert u. a. das Studium von Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei Peptidhormonen und das Erkennen der ersten beiden Aminosäuren in einer Sequenz.

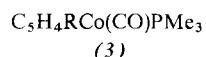
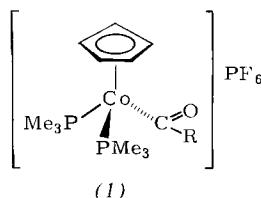
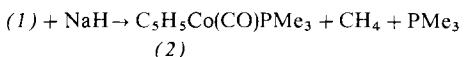


F. Esser und O. Roos

Angew. Chem. 90, 495 ... 496 (1978)

N-terminale Cyclisierung von Peptiden mit N,N' -Carbonyldiimidazol oder N,N' -Thiocarbonyldiimidazol

Die „umgepolte Acylgruppierung“ in den Organocobalt-Verbindungen (1) gibt sich u. a. durch deren Beständigkeit gegen Säuren und leichte Reaktion mit Basen zu erkennen. (1), $\text{R}=\text{CH}_3$, bildet mit NaH quantitativ die Co^{I} -Verbindung (2); aus (1) mit anderen Substituenten R entstehen Verbindungen vom Typ (2) und (3).

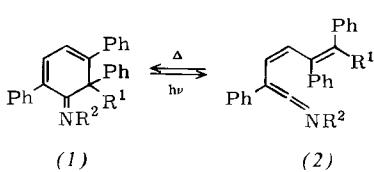


H. Werner und W. Hofmann

Angew. Chem. 90, 496 ... 497 (1978)

Reduktive Eliminierungsreaktionen kationischer Acylcobalt-Komplexe: Umwandlung einer $\text{Co}^{\text{III}}-\text{COR}$ - in eine $\text{Co}^{\text{I}}-\text{CO}$ -Bindung

Das neue cyclo/seco-System (1) \rightleftharpoons (2) ist durch Wasserentzug aus dem (2) entsprechenden Säureamid zugänglich. Bei dieser Reaktion isoliert man (1), das durch UV-Bestrahlung in (2) übergeführt werden kann. In THF bei Raumtemperatur ist z. B. (2), $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=i\text{-C}_3\text{H}_7$, tagelang haltbar.



H. H. Eckhardt und H. Perst

Angew. Chem. 90, 497 ... 498 (1978)

Dienylketenimine – ein Zugang zu linear konjugierten Cyclohexadieniminien

Neue Geräte und Chemikalien A-122

Rundschau 498

Bezugsquellen B-45

Neue Bücher 499

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

Konkordanz (Mai-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Mai-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. 90(1978)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17(1978)	Angew. Chem. 90(1978)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17(1978)
317 E. Grovenstein, Jr.	313	388 B. Ulbrich und H. Kisch	369
337 R. Henning	342	388 H. Eckert, M. Listl und I. Ugi	361
346 M. Hanack	333	390 R. Bauer und H. Wendt	370
360 K. C. Nicolaou, G. P. Gasic und W. E. Barnette	293	390 D. Lentz und K. Seppelt	355
379 B. Spiegelhalder, G. Eisenbrand und R. Preußmann	367	391 D. Lentz und K. Seppelt	356
380 W. Gausing und G. Wilke	371	392 H. B. Stegmann, K. Scheffler und P. Schuler	365
381 K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber und J. Weiss	351	393 N. Wiberg und G. Preiner	362
382 H. W. Roesky, M. Aramaki und L. Schönfelder	367	394 G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche	352
382 M. Spangenberg und W. Bronger	368	395 R. Neidlein und E. Bernhard	369
383 F. Diederich und H. A. Staab	372	396 H. Frank, G. J. Nicholson und E. Bayer	363
385 R. Reimann und H. A. Staab	374	398 S. Gäb, J. Schmitzer, H.-W. Thamm und F. Korte	366
387 M. Serafin und R. Hoppe	354	399 U. Bersellini, G. P. Chiusoli und G. Salerno	353

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissmel

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

Adressänderungen, 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. 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