

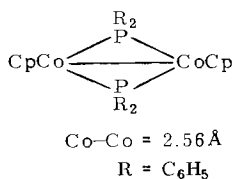
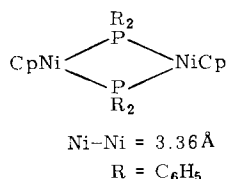
ANGEWANDTE CHEMIE

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.

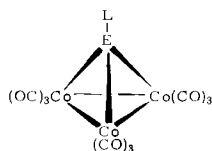


H. Vahrenkamp

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

Was wissen wir über die Metall-Metall-Bindung?

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



G. Schmid

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

Tetraedrische Carbonylcobalt-Cluster

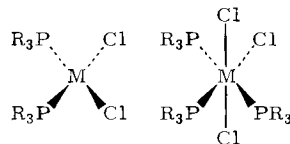
Anreiz zur Kopie, zur Imitation und zur Variation bietet Hämoglobin dem synthetisch arbeitenden Chemiker. Auf diese Weise lernt man die Faktoren kennen, deren Zusammenwirken die Funktion des Originals („Enzym honoris causa“) begründet.

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.

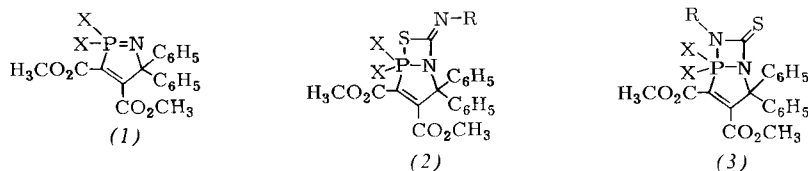
W. J. Richter und H. Schwarz

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

Chemische Ionisation – ein stark Bedeutung gewinnendes massenspektrometrisches Analysenverfahren

Inhalt - Zuschriften

Den neuen 1,3,2λ⁵-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.

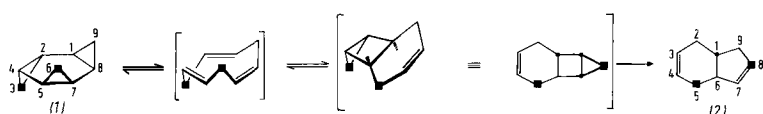


A. Schmidpeter und T. von Criegern

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

Verschiedenartige Addukte von Isothiocyanaten an die λ⁵-Phosphazengruppe eines Azaphosphols

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 ¹²C-markiertem (1) aufgeklärt. Intermediär tritt ein Cyclononatrien auf; aus *cis*-Analogen von (1) entstehen *cis,cis,cis*-Nonatriene als Hauptprodukt.



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)

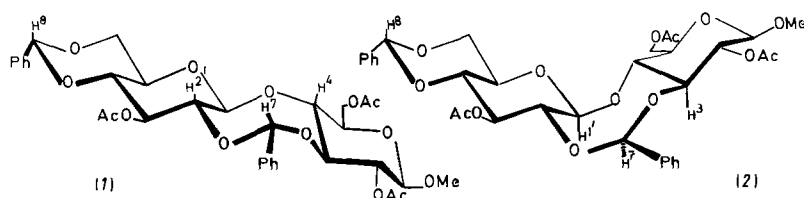
Um die Umlagerungen von Tris-σ-homobenzolen besser verstehen zu lernen, wurden für das *cis*- und das *trans*-Isomer sowie für Diademan Teile der multidimensionalen Potentialfläche mit der MINDO/3-Methode berechnet. Demnach sollte neben *trans*-Tris-σ-homobenzol im Gleichgewicht bei höherer Temperatur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

J. Spanget-Larsen und R. Gleiter

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

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

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

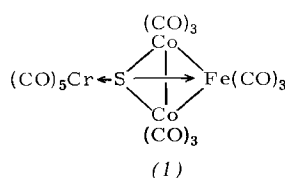


K. Bock, B. Meyer und J. Thiem

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

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

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



F. Richter und H. Vahrenkamp

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

(CO)₅Cr-SFeCo₂(CO)₉, ein metallorganischer Donor-Acceptor-Komplex

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 (Sn¹O₃Sn²-Doppelschichten) vorliegt, bei der die Hälfte der Anionen gesetzmäßig fehlt.

R. M. Braun und R. Hoppe

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

Das erste Oxostannat(II): K₂Sn₂O₃

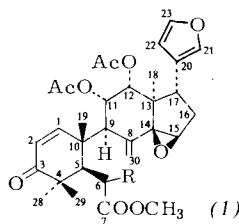
Das erste Oxidsulfid der Seltenerdmetalle mit M³⁺- und M⁴⁺-Ionen ist Ce₂^{III}Ce₂^{IV}O₄S₃. Die Verbindung ist ein Halbleiter und besitzt zwei kristallographisch verschiedene Positionen für M³⁺ und M⁴⁺.

W. Wichelhaus

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

Ce₄O₄S₃, ein gemischtvalentes 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.

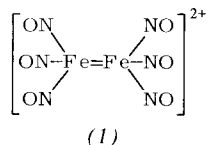


W. Kraus, W. Grimminger und G. Sawitzki

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

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

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.

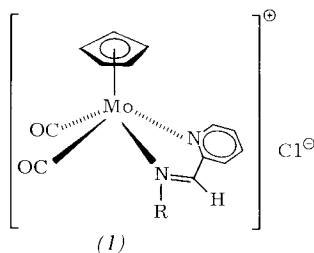
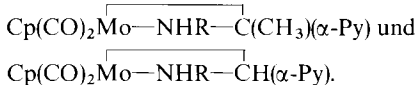


M. Herberhold und R. Klein

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

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

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

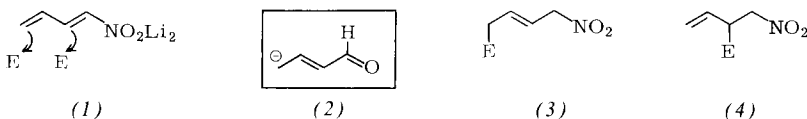


H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, G. M. Reisner und I. Bernal

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

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

Doppelt deprotoniertes 4-Nitro-1-buten (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.

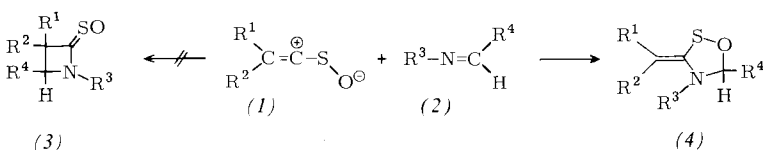


D. Seebach, R. Henning und F. Lehr

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

Doppelte Deprotonierung von 3-Nitropropen und 4-Nitro-1-buten: Derivate ihrer Dianionen als neuartige Reagentien zur CC-Verknüpfung

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.

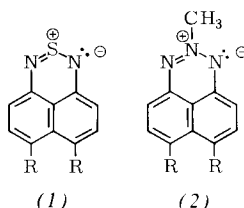


E. Schaumann, J. Ehlers und U. Behrens

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

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

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.

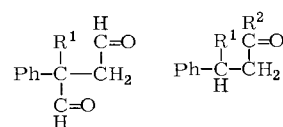


R. Bartetzko und R. Gleiter

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

Zur Schwefel-3d-Orbitalbeteiligung in Schwefeldiimiden

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.

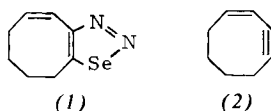


R. Engels und H. J. Schäfer

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.

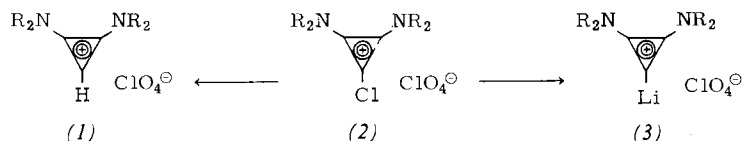


H. Petersen, H. Kolshorn und H. Maier

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

Cyclooctenine

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



R. Weiss und C. Priesner

Angew. Chem. 90, **484** ... 485 (1978)

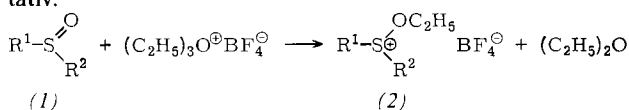
S_E-Reaktionen am C₃⁺-Ring: π-Angriff

R. Weiss, C. Priesner und H. Wolf

Angew. Chem. 90, **486** ... 487 (1978)

S_E-Reaktionen am C₃⁺-Ring: σ-Angriff

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

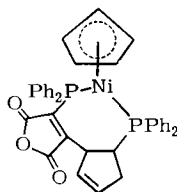


H.-U. Wagner und A. Judelbaum

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

Synthese von donorsubstituierten Sulfoniumsalzen

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.

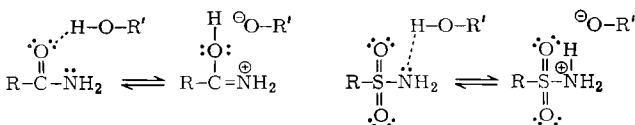


W. Bensmann und D. Fenske

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

Ungewöhnliche Reaktion von Nickelocen mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid

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

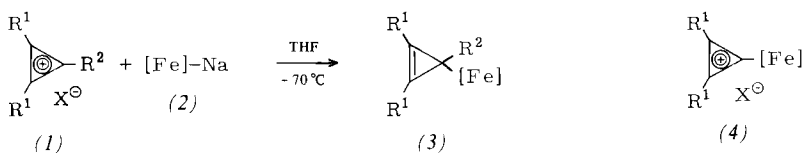


H. R. Kricheldorf

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

¹⁵N-NMR-Untersuchungen von Lösungsmittelleffekten bei Sulfonamiden

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]).

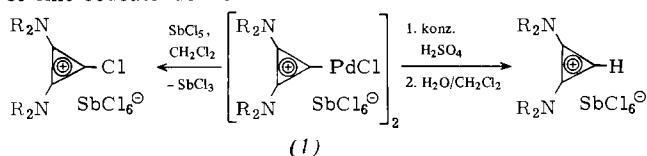


R. Gompper und E. Bartmann

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.

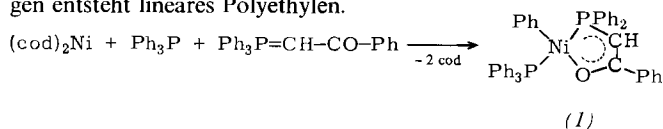


R. Weiss und C. Priesner

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.

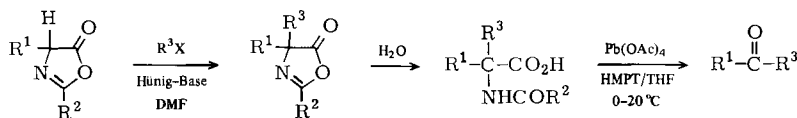


W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard und C. Krüger

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

Neuartige Koordinierungsweise von (Benzoylmethylen)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.

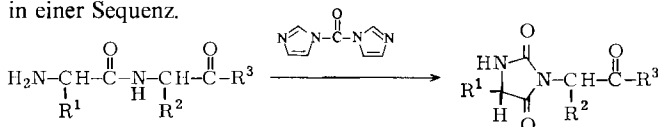


R. Lohmar und W. Steglich

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.

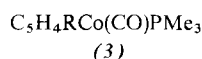
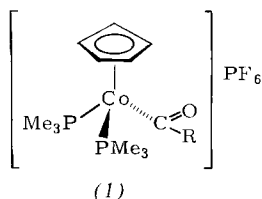
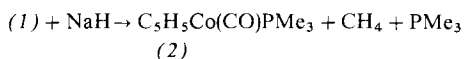


F. Esser und O. Roos

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).

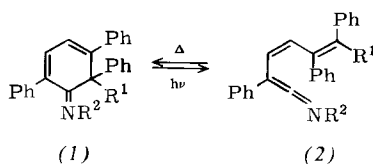


H. Werner und W. Hofmann

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)

Diénylketenimine – ein Zugang zu linear konjugierten Cyclohexadienimin

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.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
90(1978)		17(1978)		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. Spiegelhalter, G. Eisenbrand und R. Preußmann		367	391 D. Lentz und K. Seppelt	356
380 W. Gausung 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 Meerse	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. Weissmermel

Redaktion:

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 36
Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 140 31
Telex 465 516 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 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) 791 71. 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