

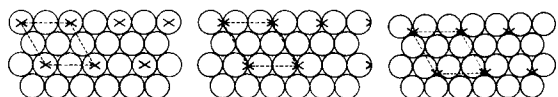
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**90/ 8**  
**1978**

## Inhalt - Aufsätze

**Chemische Verbindungen an der Grenzfläche Festkörper/Gas** spielen in zahlreichen Prozessen eine Schlüsselrolle. Zur Untersuchung dieser Verbindungen können strukturchemische und oberflächenphysikalische und sogar klassisch-chemische Methoden (Verdrängungsreaktion) dienen.

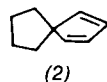


E. L. Muetterties

Angew. Chem. 90, **577** ...591 (1978)

Oberflächenchemie aus der Sicht eines  
Komplexchemikers

**Eine neue Art der Homokonjugation** – die Spirokonjugation – tritt in Spiroverbindungen mit senkrecht zueinander angeordneten  $\pi$ -Elektronensystemen auf. Diese intramolekulare Wechselwirkung kann u. a. durch Vergleich der PE-Spektren von Spiropolyenen wie (1) und analogen Verbindungen wie (2) nachgewiesen werden.

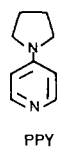
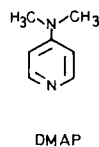


H. Dürr und R. Gleiter

Angew. Chem. 90, **591** ...601 (1978)

Spirokonjugation

**Etwa zehntausendmal stärker als von Pyridin** werden Acylierungen von den Pyridinderivaten DMAP und PPY katalysiert. Der Aufsatz gibt einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten, u. a. in der Naturstoffchemie, und über die Vorstellungen, mit denen diese außerordentliche Steigerung der Wirksamkeit erklärt werden kann.

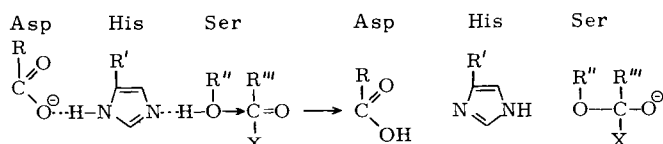


G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen

Angew. Chem. 90, **602** ...615 (1978)

4-Dialkylaminopyridine als hochwirksame  
Acylierungskatalysatoren [Neue synthetische  
Methoden (25)]

**Die Funktion des Histidins bei der Enzymkatalyse** beruht u. a. auf den Besonderheiten des Imidazolrestes: Er bildet H-Brücken, vereinigt Donor- und Acceptoreigenschaften und kann in einer nucleophilen Katalyse oder einer Basekatalyse wirksam werden.



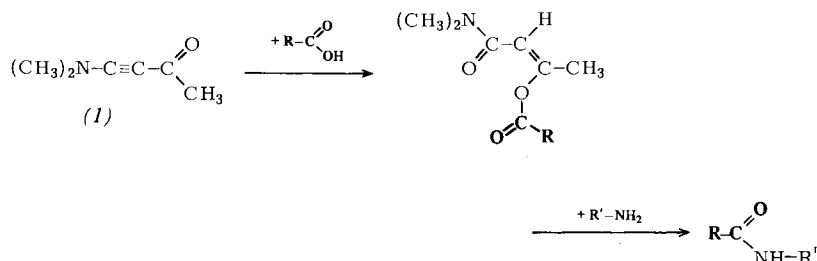
F. Schneider

Angew. Chem. 90, **616** ...625 (1978)

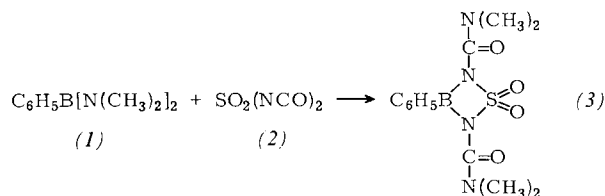
Histidin im aktiven Zentrum von Enzymen

# Inhalt - Zuschriften

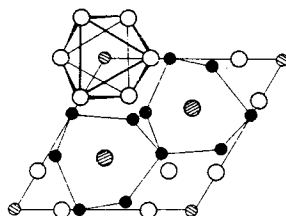
**Sehr hohe Ausbeuten, milde Bedingungen und racemisierungsfreier Verlauf** kennzeichnen die Peptidsynthese unter Verwendung von (1). R—COOH ist eine N-geschützte Aminosäure, R'—NH<sub>2</sub> ein Aminosäure-ester o.ä. Das Verfahren eignet sich auch für R—COOH mit ungeschützten Seitenkettenfunktionen.



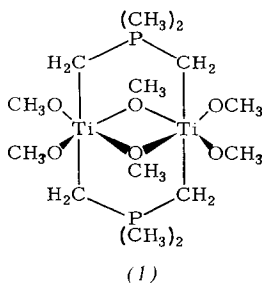
Die „Einschiebung“ von Sulfonyldiisocyanat (2) in das Boran (1) führt in quantitativer Ausbeute zum neuen BN<sub>2</sub>S-Ring (3), der aufgrund der Kombination von elektronenreichen mit elektronenarmen Elementen interessiert.



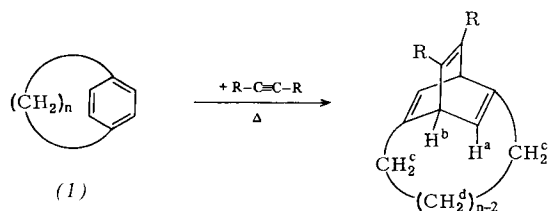
**Drei Kanäle pro Elementarzelle durchziehen die Gerüststruktur**  $\text{Ti}_6\text{I}_6$  des Polyiodids  $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2n}^+(\text{I}_4)^{2-}$ . In einem der Kanäle sind die Ionen  $\text{M}^{n+}$  eindimensional angeordnet. Erstaunlich groß ist die Toleranz der Struktur gegenüber Radius, Ladung und Elektronenkonfiguration des Partners M.



**Die neuartige zweikernige Titanverbindung (1)**, für deren Struktur es in der Koordinationschemie der Ylide keinen Präzedenzfall gibt, wurde jetzt aus  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{TiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  synthetisiert. Derartige Organometallverbindungen sind u. a. als potentielle Homogenkatalysatoren von Interesse.



**Diels-Alder-Reaktionen von Benzolderivaten** sind sehr selten. Sterisch gespannte Benzolringe wie in (1) können jedoch als Dienkomponente fungieren; bei der 1:1-Addition starker Dienophile entstehen überbrückte Barrelene [ $n=7$  oder 8, R = CF<sub>3</sub> oder CN (nur  $n=8$ )].



H.-J. Gais

Angew. Chem. 90, **625** ...626 (1978)

4-Dimethylamino-3-buten-2-on als Aktivierungsmittel für Peptidsynthesen

H. W. Roesky und S. K. Mehrotra

Angew. Chem. 90, **626** ...627 (1978)

2,4-Bis(dimethylcarbamoyl)-1,1-dioxo-3-phenyl-1λ<sup>6</sup>,2,4,3-thiadiazaboretidin: Ein BN<sub>2</sub>S-Ring durch „Einschiebungsreaktion“ von Sulfonyldiisocyanat

A. Rabenau und W. Stoeger

Angew. Chem. 90, **627** ...628 (1978)

Eine außerordentlich variationsfähige Festkörperstruktur: Polyiodide vom Typ  $\text{Ti}_6\text{I}_6\text{M}_{2n}^+(\text{I}_4)^{2-}$  (M = Ag, Au, Tl, Pb, Bi, Ln, Zr, Hf, Th)

W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert und H. Schmidbaur

Angew. Chem. 90, **628** ...629 (1978)

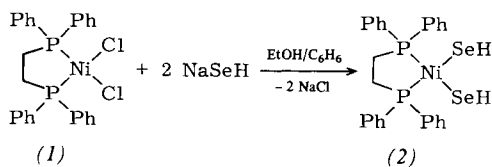
Eine Organotitanverbindung mit Ylid-Klammern zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Metallatomen

K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones, Jr. und S. L. Kammula

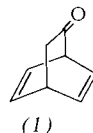
Angew. Chem. 90, **629** ...630 (1978)

Cycloadditionen mit [n]Cyclophanen

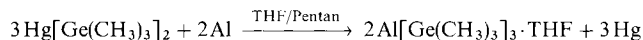
**Zwei SeH-Gruppen an einem Nickelatom** sind das besondere Kennzeichen des neuen Komplexes (2). Die rostbraune, in kristalliner Form praktisch luftstabile Verbindung ist das erste Hydrogenchalkogenid von Nickel(II).



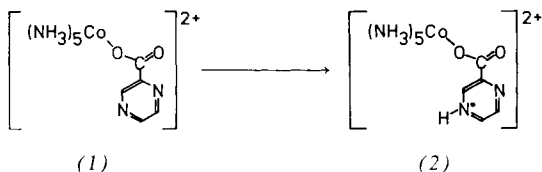
**Barrelenon (1)**, das ein ambifunktionelles Anion bildet, wurde synthetisiert, um die Alkylierung dieses Anions vergleichend untersuchen zu können. Der Verlauf der Methylierung des Anions von (1) und der Anionen anderer bicyclischer Ketone entspricht den Voraussagen des Allopolarisierungsprinzips.



**Germylaluminiumverbindungen**, als höhere Homologe der Organoaluminiumverbindungen von großem Interesse, waren bisher kaum bekannt. Das erste Alkylgermylaluminiumderivat, das auf dem unten skizzierten Weg als THF-Addukt erhalten wurde, ist thermisch erstaunlich stabil ( $T_p = 81^\circ\text{C}$ ).



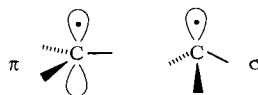
**Kurzlebige radikalische Zwischenstufen bei Elektronentransferreaktionen** sind bisher nur postuliert worden, z. B. die Spezies (2) bei der Reduktion des Komplexes (1) mit  $\text{Cr}^{\text{II}}$ . Jetzt gelang erstmals die pulsradiolytische Darstellung und Charakterisierung solcher Radikale. Als Elektronenüberträger diente  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{OH}$  (aus dem Lösungsmittel Isopropanol).



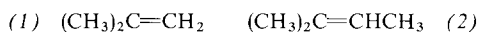
**Die Vorderseitenspannung** („front strain“), d. h. die sterische Repulsion der angreifenden oder austretenden Gruppe R bei einer Reaktion, wird häufig als dominierender Faktor für die Reaktivität angesehen. Als Maß der Vorderseitenspannung wurde  $\mathcal{S}_f$  definiert und für 48 Gruppen R berechnet.

$$\mathcal{S}_f(\text{R}) = \Delta H_f^\circ [\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] - \Delta H_f^\circ [\text{R}-\text{CH}_3] + 8.87 [10^4 \text{ J/mol}]$$

**Ob ein Radikal  $\text{R}^\bullet$  eben ( $\pi$ -Radikal) oder gewinkelt ( $\sigma$ -Radikal) ist**, läßt sich unter Anwendung der neuen  $\mathcal{S}_f$ -Parameter entscheiden. Außerdem müssen die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger$  und  $\Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$  der nebenstehenden Konkurrenzreaktion für  $\text{R}^\bullet$  und eine Serie vergleichbarer Radikale bekannt sein.



**Die Selektivität der Halogencarbene  $\text{CX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )** bei der konkurrierenden Cycloaddition an (1) und (2) ist temperaturabhängig. Unterhalb  $330 \text{ K}$  wurde die Selektivitätsreihe  $\text{CF}_2 > \text{CCl}_2 > \text{CBr}_2$  beobachtet, oberhalb die Reihe  $\text{CF}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CBr}_2$ . Im Bereich von  $330 \pm 15 \text{ K}$  sind alle drei Carbene gleich selektiv (isoselektive Temperatur).



M. Schmidt und G. G. Hoffmann

Angew. Chem. 90, **630** (1978)

Ethylenbis(diphenylphosphan)dihydrogenselenidonickel(II)

R. Gompper und K.-H. Etzbach

Angew. Chem. 90, **630** ...631 (1978)

Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on („Barrelenon“)

L. Rösch und W. Erb

Angew. Chem. 90, **631** ...632 (1978)

Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylgermyl)aluminium

K. Wieghardt, H. Cohen und D. Meyerstein

Angew. Chem. 90, **632** ...633 (1978)

Intramolekulare Elektronenübertragung koordinierter Pyrazincarboxylato-Radikale zu Cobalt(III): Eine pulsradiolytische Untersuchung

H.-D. Beckhaus

Angew. Chem. 90, **633** ...635 (1978)

$\mathcal{S}_f$ -Parameter, ein Maß der Vorderseitenspannung von Alkylgruppen

B. Giese und H.-D. Beckhaus

Angew. Chem. 90, **635** ...636 (1978)

Vorderseitenspannung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikalen

B. Giese und J. Meister

Angew. Chem. 90, **636** ...637 (1978)

Temperaturabhängigkeit von Carbenselektivitäten: Ein neues Beispiel für die isoselektive Beziehung

**Ein Pd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>-Cluster** – der erste heteropolymetallische Pd-Cluster überhaupt – wurde aus [Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> und trans-Pd(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 75% Ausbeute erhalten. Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab, zeichnet sich diese Verbindung u. a. durch die ungewöhnliche Koordinationszahl 8 der Pd-Atome aus. Außerdem war bisher nur ein Beispiel eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Clusters ([Re<sub>4</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2−</sup>) bekannt.

R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusaosoy und J. Protas

Angew. Chem. 90, **637** ...638 (1978)

Synthese und Kristallstruktur eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Palladium-Molybdän-Carbonylclusters:  
Pd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-CO)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>4</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

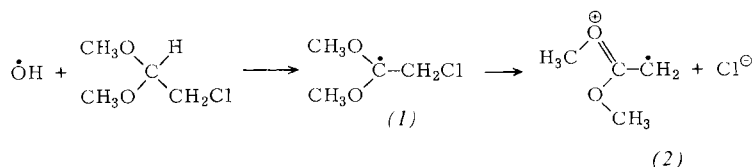
„Echte“ Doppelbindungen des vierwertigen Siliciums zum Sauerstoff sind in molekularem SiO<sub>2</sub> enthalten, dessen Matrixisolation erstmals auf einem neuartigen Weg gelang. Dazu wurden SiO (aus einer Knudsen-Zelle verdampft) und O (durch Mikrowellenanregung erzeugt) in Argon auf einer kalten Fläche kokondensiert.

H. Schnöckel

Angew. Chem. 90, **638** ...639 (1978)

IR-spektroskopischer Nachweis von molekularem SiO<sub>2</sub>

**Die spontane Cl<sup>−</sup>-Abspaltung aus dem Radikal (1)**, die zum Radikalkation (2) führt, wurde in wäßriger Lösung jetzt erstmals nachgewiesen. Radikalcharakter, Struktur und Ladung von (2) werden ESR-spektroskopisch bzw. durch Pulsleitfähigkeitsmessungen bestätigt.



G. Behrens, E. Bothe, J. Eibenberger, G. Koltzenburg und D. Schulte-Frohlinde

Angew. Chem. 90, **639** (1978)

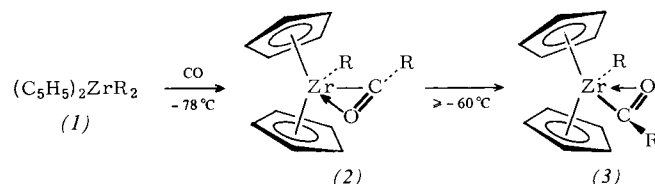
Nachweis eines Dialkoxymethylen-Radikalkations in wäßriger Lösung

**Die Insertion von CO in Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindungen** spielt eine Schlüsselrolle bei wichtigen katalytischen Prozessen. In diesem Zusammenhang interessiert die Synthese von (2) und dessen Umlagerung zu (3).

G. Erker und F. Rosenfeldt

Angew. Chem. 90, **640** ...641 (1978)

Die Bildung stereoisomerer (η<sup>2</sup>-Aroyl)aryl-bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen

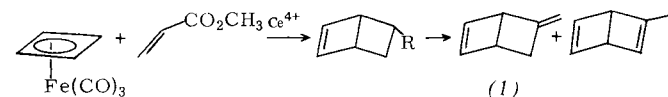


**Eine Verbindung mit drei sp<sup>2</sup>-Zentren im Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüst**, der Kohlenwasserstoff (1), wurde auf dem angegebenen Weg synthetisiert (R = CO<sub>2</sub>Me → CH<sub>2</sub>OH → CH<sub>2</sub>OTs). (1) geht bei der Thermolyse in 5-Methylen-1,3-cyclohexadien über, ein Modellsystem für Polymerisationsstudien.

D. Hasselmann und K. Loosen

Angew. Chem. 90, **641** ...642 (1978)

5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en, ein bicyclisches Isomer von Toluol: Synthese und thermisches Verhalten

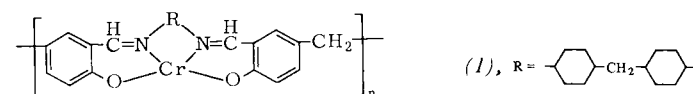


**Als Molekularsieb und als feste stationäre Phase für die Gaschromatographie** sind der polymere Komplex (1) und seine Derivate überraschenderweise geeignet. So läßt sich an (1) z. B. ein Edelgasgemisch (He, Ne, Ar, Kr, Xe) bis auf He/Ne vollständig trennen.

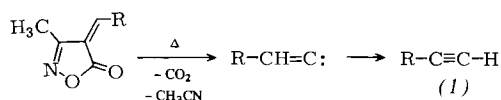
M. Riederer und W. Sawodny

Angew. Chem. 90, **642** ...643 (1978)

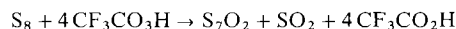
Molekularsieveigenschaften polymerer Schiffbase-Metall-Komplexe



**Präparative Anwendungen der Blitzpyrolyse** empfehlen sich zur Herstellung kinetisch instabiler, aber thermodynamisch stabiler Verbindungen. Ein Beispiel ist die Synthese der Acetylene (1): R ist außerordentlich variationsfähig.



**Das erste Dioxid eines Schwefelringes**,  $S_7O_2$ , entstand unerwartet aus  $S_8$  bei der Oxidation mit Trifluorperessigsäure. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über ein instabiles höheres Oxid von  $S_8$ .



C. Wentrup und H.-W. Winter

Angew. Chem. 90, **643** ...644 (1978)

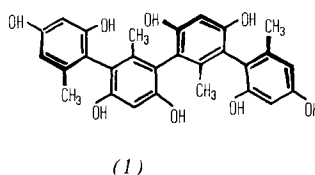
Allgemeine und einfache Synthese von Aryl- und Heteroarylacetylenen

R. Steudel und T. Sandow

Angew. Chem. 90, **644** ...645 (1978)

Ringverengung durch Persäureoxidation: Darstellung von *cyclo*-Heptaschwefeldioxid,  $S_7O_2$ , aus  $S_8$

**Ein billiger Naturstoff wie Kartoffelstärke** ermöglicht vollständige Enantiomerentrennungen, die sich sogar präparativ nutzen lassen, wenn die Bedingungen sorgfältig optimiert werden. Ein Beispiel ist die Trennung von (SSS)-(-)-(1) und (RRR)-(+)-(1).

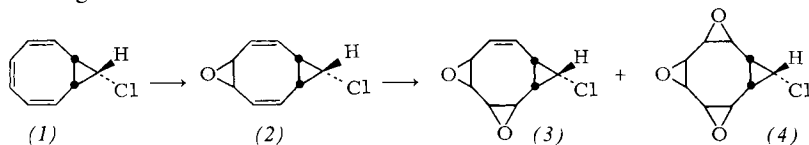


H. Hess, G. Burger und H. Musso

Angew. Chem. 90, **645** ...646 (1978)

Vollständige Enantiomerentrennungen durch Chromatographie an Kartoffelstärke

**Als Vorläufer für potentiell aromatische Mono- und Polyoxaannulenyl-Ionen** wurden Epoxide vom Typ (2), (3) und (4) synthetisiert. Das *cis*-Isomer von (2) ergibt die entsprechenden Isomere. Die bei der Oxidation beobachtete Stereospezifität wird durch die starre, nichtplanare Konformation der Ausgangsstoffe hervorgerufen.

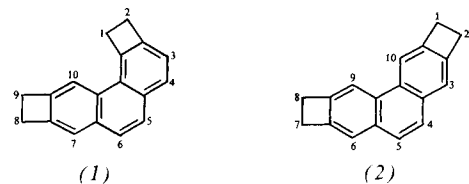


A. G. Anastassiou und R. L. Mahaffey

Angew. Chem. 90, **646** ...648 (1978)

Konformationsinduzierte Stereospezifität bei der mehrfachen Epoxidation von *syn*-9-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien

**Die „Spannungsaktivierung“ von Polycyclen** wie Phenanthren kann nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern auch die Mutagenitätseigenschaften verändern: Im Ames-Test ist Phenanthren inaktiv, das doppelt aktivierte (1) dagegen schwach aktiv und das Isomer (2) inaktiv.



P. Perkins und K. P. C. Vollhardt

Angew. Chem. 90, **648** ...649 (1978)

1,2,8,9-Tetrahydrodicyclobuta[*b,g*]phenanthren und 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclobuta[*b,h*]phenanthren, potentiell carcinogene aktivierte Kohlenwasserstoffe

Neue Geräte und Chemikalien A-160

Rundschau 649

Bezugsquellen B-65

Neue Bücher 650

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