

ANGEWANDTE

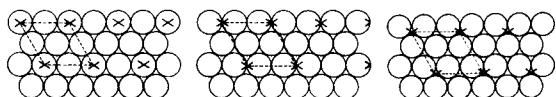
CHEMIE

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 π -Elektronensystemen auf. Diese intramolekulare Wechselwirkung kann u. a. durch Vergleich der PE-Spektren von Spiropolyenen wie (1) und analogen Verbindungen wie (2) nachgewiesen werden.

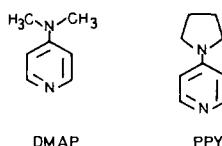


H. Dürr und R. Gleiter

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 außergewöhnliche Steigerung der Wirksamkeit erklärt werden kann.

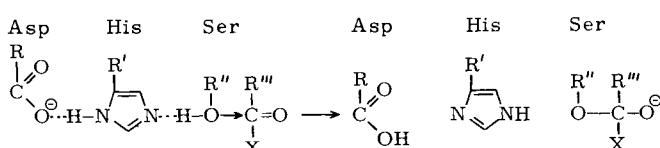


G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen

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.



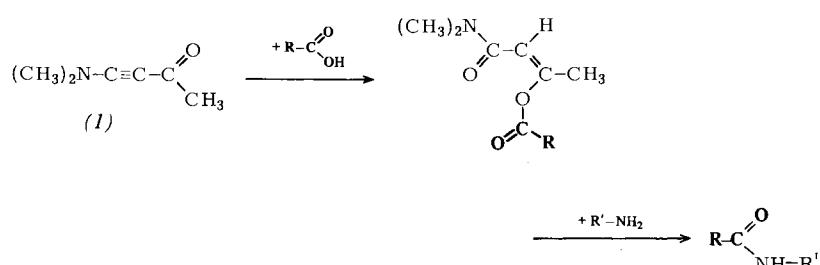
F. Schneider

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

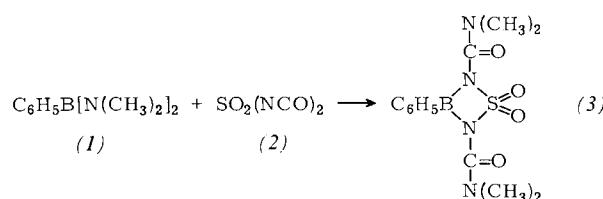
Histidin im aktiven Zentrum von Enzymen

Inhalt - Zuschriften

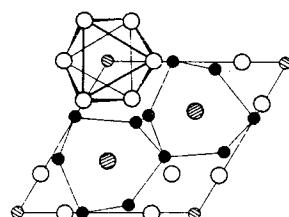
Sehr hohe Ausbeuten, milde Bedingungen und racemisierungsfreier Verlauf kennzeichnen die Peptidsynthese unter Verwendung von (1). R-COOH ist eine N-geschützte Aminosäure, R'-NH₂ ein Aminosäure-ester o. ä. Das Verfahren eignet sich auch für R-COOH mit ungeschützten Seitenkettenfunktionen.



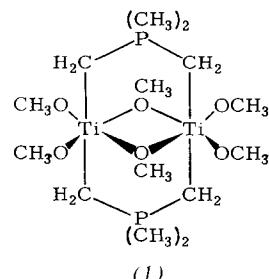
Die „Einschiebung“ von Sulfonyldiisocyanat (2) in das Boran (1) führt in quantitativer Ausbeute zum neuen BN₂S-Ring (3), der aufgrund der Kombination von elektronenreichen mit elektronenarmen Elementen interessiert.



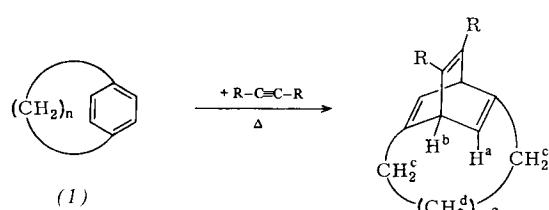
Drei Kanäle pro Elementarzelle durchziehen die Gerüststruktur Tl₆I₆ des Polyiodids Tl₆I₆-M_{2+n}⁺(I₄)²⁻. In einem der Kanäle sind die Ionen Mⁿ⁺ eindimensional angeordnet. Erstaunlich groß ist die Toleranz der Struktur gegenüber Radius, Ladung und Elektronenkonfiguration des Partners M.



Die neuartige zweikernige Titanverbindung (1), für deren Struktur es in der Koordinationschemie der Ylide keinen Präzedenzfall gibt, wurde jetzt aus (CH₃O)₃TiCl und (CH₃)₃P=CH₂ 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 Barrelenes [n=7 oder 8, R=CF₃ oder CN (nur n=8)].



H.-J. Gais

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

4-Dimethylamino-3-butan-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-1*λ*⁶,2,4,3-thiadiazaboretidin: Ein BN₂S-Ring durch „Einschiebungsreaktion“ von Sulfonyldiisocyanat

A. Rabenau und W. Stoeger

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

Eine außerordentlich variationsfähige Festkörperstruktur: Polyiodide vom Typ Tl₆I₆M_{2+n}⁺(I₄)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)

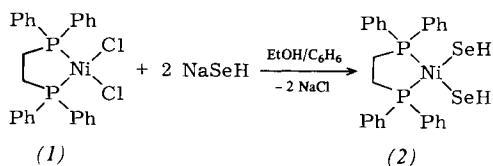
Eine Organotitanverbindung mit Ylid-Klammern zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Metallatomen

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

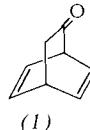
Angew. Chem. 90, 629 ...630 (1978)

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).



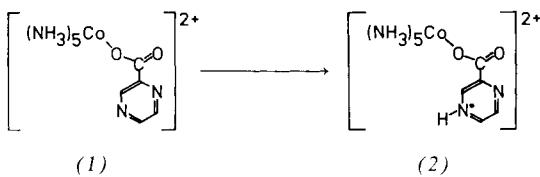
Barrelenon (1), das ein ambifunktionelles Anion bildet, wurde synthetisiert, um die Alkylierung dieses Anions vergleichend untersuchen zu können. Der Verlauf der Methylierung des Anions von (1) und der Anionen anderer bicyclischer Ketone entspricht den Voraussagen des Allopolarisierungsprinzips.



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 ($\text{Fp}=81^\circ\text{C}$).



Kurzlebige radikalische Zwischenstufen bei Elektronentransferreaktionen sind bisher nur postuliert worden, z. B. die Spezies (2) bei der Reduktion des Komplexes (1) mit Cr^{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).



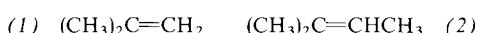
Die Vorderseitenspannung („front strain“), d. h. die sterische Repulsion der angreifenden oder austretenden Gruppe R bei einer Reaktion, wird häufig als dominierender Faktor für die Reaktivität angesehen. Als Maß der Vorderseitenspannung wurde \mathcal{S}_f definiert und für 48 Gruppen R berechnet.

$$\mathcal{S}_f(R) = \Delta H_f^0 [\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] - \Delta H_f^0 [\text{R}-\text{CH}_3] + 8.87 [10^4 \text{ J/mol}]$$

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



Die Selektivität der Halogencarbene CX_2 (X=F, Cl, Br) bei der konkurrierenden Cycloaddition an (1) und (2) ist temperaturabhängig. Unterhalb 330 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 ± 15 K sind alle drei Carbene gleich selektiv (isoselektive Temperatur).



M. Schmidt und G. G. Hoffmann

Angew. Chem. 90, 630 (1978)

Ethylenbis(diphenylphosphan)dihydrogen-selenidonickel(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 π - und σ -Radikalen

B. Giese und J. Meister

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

Temperaturabhängigkeit von Carbenselektivitäten: Ein neues Beispiel für die isoselektive Beziehung

Ein Pd_2Mo_2 -Cluster – der erste heteropolymetallische Pd-Cluster überhaupt – wurde aus $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$ und *trans*- $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ 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 ($[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$) bekannt.

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

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

Synthese und Kristallstruktur eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Palladium-Molybdän-Carbonylclusters:
 $\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2$

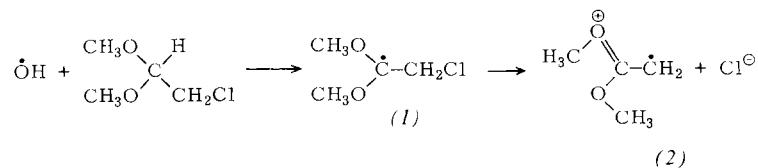
„Echte“ Doppelbindungen des vierwertigen Siliciums zum Sauerstoff sind in molekularem SiO_2 enthalten, dessen Matrixisolation erstmals auf einem neuartigen Weg gelang. Dazu wurden SiO (aus einer Knudsen-Zelle verdampft) und O (durch Mikrowellenanregung erzeugt) in Argon auf einer kalten Fläche cokondensiert.

H. Schnöckel

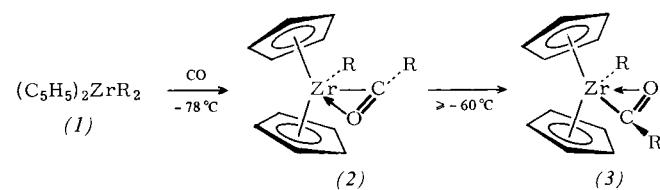
Angew. Chem. 90, 638 ...639 (1978)

IR-spektroskopischer Nachweis von molekularem SiO_2

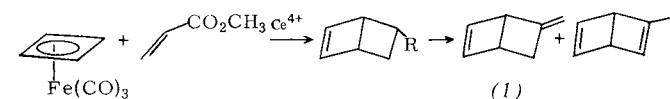
Die spontane Cl^\ominus -Abspaltung aus dem Radikal (1), die zum Radikalkation (2) führt, wurde in wässriger Lösung jetzt erstmals nachgewiesen. Radikalcharakter, Struktur und Ladung von (2) werden ESR-spektroskopisch bzw. durch Pulsleitfähigkeitsmessungen bestätigt.



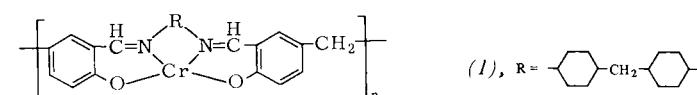
Die Insertion von CO in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen spielt eine Schlüsselrolle bei wichtigen katalytischen Prozessen. In diesem Zusammenhang interessiert die Synthese von (2) und dessen Umlagerung zu (3).



Eine Verbindung mit drei sp^2 -Zentren im Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüst, der Kohlenwasserstoff (1), wurde auf dem angegebenen Weg synthetisiert ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OTs}$). (1) geht bei der Thermolyse in 5-Methylen-1,3-cyclohexadien über, ein Modellsystem für Polymerisationsstudien.



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.



G. Erker und F. Rosenfeldt

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

Die Bildung stereoisomerer (η^2 -Aroyl)aryl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen

D. Hasselmann und K. Loosen

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

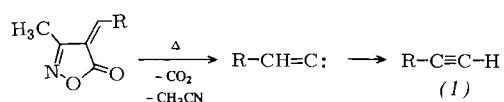
5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en, ein bicyclisches Isomer von Toluol: Synthese und thermisches Verhalten

M. Riederer und W. Sawodny

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

Molekularsiebeigenschaften 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 variablenfähig.

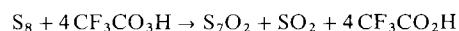


C. Wentrup und H.-W. Winter

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

Allgemeine und einfache Synthese von Aryl- und Heteroarylacetylenen

Das erste Dioxid eines Schwefelringes, S₇O₂, entstand unerwartet aus S₈ bei der Oxidation mit Trifluorperessigsäure. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über ein instabiles höheres Oxid von S₈.

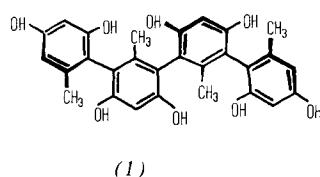


R. Steudel und T. Sandow

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

Ringverengung durch Persäureoxidation: Darstellung von *cyclo*-Heptaschwefeloxid, S₇O₂, aus S₈

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).

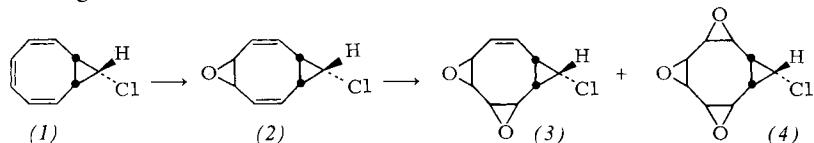


H. Hess, G. Burger und H. Musso

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

Vollständige Enantiomerentrennungen durch Chromatographie an Kartoffelstärke

Als Vorläufer für potentiell aromatische Mono- und Polyoxyaannulenyl-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.

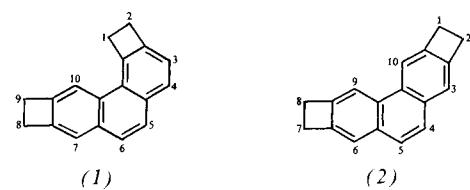


A. G. Anastassiou und R. L. Mahaffey

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 Mutagenitäts-eigenschaften 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-Tetrahydronaphthalene[b,g]phenanthren und 1,2,7,8-Tetrahydronaphthalene[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.