

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

90/11
1978

Inhalt - Aufsätze

Polymere in einer neuen Erscheinungsform sind die feinen, hochorientierten Fäserchen, die bei der scherinduzierten Kristallisation von Polyethylen entstehen. Die Fibride haben interessante Eigenschaften (Eigenschaftskombinationen).

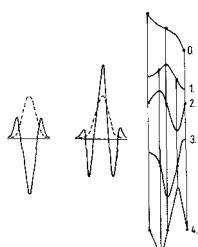


W. Gordon, H. J. Leugering und H. Cherdron

Angew. Chem. 90, 833 ... 839 (1978)

Polyethylen-Fibride: Herstellung und Eigenschaften

Die Auswertung von UV/VIS-Spektren wird oft erleichtert und manchmal erst ermöglicht, wenn man statt des Grundspektrums eine höhere Ableitung (vorzugsweise der 3., 4. oder 5. Ordnung) heranzieht. Mit einer neuen Analogrecheneinheit sind erstmals rauscharme Spektren on-line bis zur 7. (oder sogar 9.) Ableitung erhalten worden.

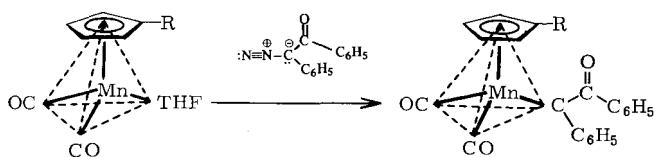


G. Talsky, L. Mayring und H. Kreuzer

Angew. Chem. 90, 840 ... 854 (1978)

Feinauflösende UV/VIS-Derivativspektrophotometrie höherer Ordnung [Neue analytische Methoden (14)]

Carben-Komplexe, π -Olefin-Komplexe, Keten-Komplexe, metallorganische Diamoalkane, Komplexe mit Halogenpentadienyl-Liganden und viele andere Verbindungen sind aus Diazoalkanen zugänglich, die sich damit als vielseitige Reagenzien erweisen.

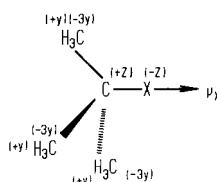


W. A. Herrmann

Angew. Chem. 90, 855 ... 868 (1978)

Organometall-Synthesen mit Diazoalkanen

Die Voraussage und Berechnung chemischer Reaktionen ist ein Fernziel der Theoretischen Chemie. Auf dem Virialtheorem basierende elektrostatische Modelle verheißen eine Methode zur genauen Vorhersage der Bildungsenthalpien und Dipolmomente von Molekülen und Radikalen.



S. W. Benson

Angew. Chem. 90, 868 ... 875 (1978)

Elektrostatik, die chemische Bindung und Stabilität von Molekülen

Lise Meitner (1878–1968) hat durch die gemeinsame Bearbeitung der „Transurane“ (1934–1938) den chemischen Nachweis eines ersten Spaltproduktes des Urans durch O. Hahn und F. Straßmann mitermöglich; und sie hat gemeinsam mit O. R. Frisch als erste die theoretische Deutung dieses experimentellen Befundes (Ba statt des erwarteten Ra) geliefert. Ihr von den Zeitumständen geprägtes, mahnendes Schicksal wird anhand z. T. bisher nicht bekannter Dokumente in Erinnerung gerufen.

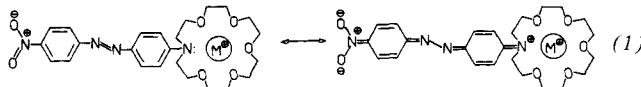
F. Krafft

Angew. Chem. 90, 876 ... 892 (1978)

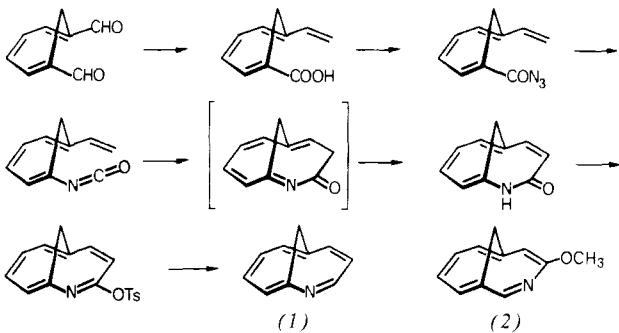
Lise Meitner und ihre Zeit – Zum hundertsten Geburtstag der bedeutenden Naturwissenschaftlerin

Inhalt - Zuschriften

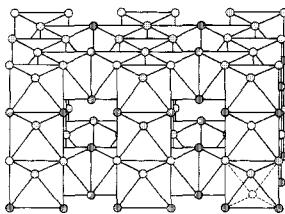
Kation-selektive Farbänderungen werden mit Farbstoffen erzielt, bei denen ein Heteroatom des Chromophors in einem Kronenether als Donorzentrum an der Komplexbildung mitwirkt. Den Rekord ($\Delta\lambda \approx 120$ nm) hält die Kombination (1), $M^{2+} = Ba^{2+}$ (Gegenion: $2I^-$).



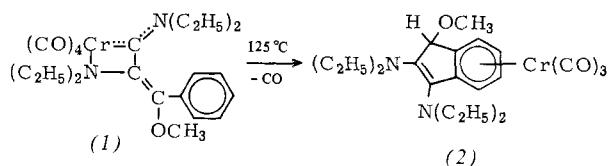
Die beiden Aza-Derivate des 1,6-Methano[10]annulens interessieren als potentiell heteroaromatische Systeme. (1) konnten Vogel et al. auf vielstufigem Wege synthetisieren; vom Isomer wurden das 10-Methoxy- (2) und das 10-Ethoxy-Derivat erhalten.



Pd³⁺Te²⁻I^{-}}, eine der sehr seltenen „echten“ **Palladium(III)-Verbindungen**, bildet messungsgelbe Kristalle, die sich u. a. durch ihre gute Elektronenleitfähigkeit auszeichnen. Die Bindungsverhältnisse sind nur durch das Bändermodell zu erfassen.



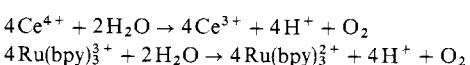
Der Wirkung von Chrom als Template wird der Ringschluß von (1) zum Komplex (2) zugeschrieben. Mit der homologen Wolframverbindung gelingt diese Reaktion nicht.



Chirale Moleküle ohne meßbare optische Drehung sind selten. Bei den Enantiomeren (1a) und (1b), die als potentielle neue Beispiele synthetisiert wurden, erwies sich die Voraussage als falsch. Die Drehwerte von ca. -30 und $+27^\circ$ könnten auf der vertwisteten Sesselform der Ringe beruhen.



Die Zersetzung von Wasser durch Sonnenlicht ist im Zeitalter der Energieverknappung eine faszinierende Vorstellung. Ein Schritt in diese Richtung könnte die O₂-Entwicklung nach den Gleichungen (1) oder (2) sein. Als Redoxkatalysatoren eignen sich PtO₂ oder IrO₂. Ce³⁺ bzw. Ru(bpy)₃²⁺ lassen sich photochemisch unter H₂-Entwicklung wieder oxidieren.



J. P. Dix und F. Vögtle

Angew. Chem. 90, 893 ... 894 (1978)

Ionenselektive Kronenether-Farbstoffe

M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout und E. Vogel

Angew. Chem. 90, 894 ... 896 (1978)

Überbrückte Aza[10]annulene – 10π-Analoga des Pyridins

H.-J. Götz, J. M. Muchowski und M. L. Maddox

Angew. Chem. 90, 896 ... 897 (1978)

10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen, ein 10π-Analogon des Pyridins

G. Thiele, M. Köhler-Degner, K. Wittmann und G. Zoubek

Angew. Chem. 90, 897 ... 898 (1978)

PdTeI und Pd₂SeI₃ – die ersten Chalkogenidhalogenide eines Platinmetalles

K. H. Dötz und D. Neugebauer

Angew. Chem. 90, 898 ... 899 (1978)

Template-Reaktionen an Chrom(0): Synthese eines funktionalisierten Indens aus Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom und Bis(diethylamino)acetylen

H. Buding und H. Musso

Angew. Chem. 90, 899 ... 900 (1978)

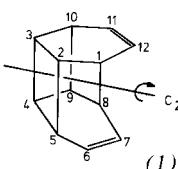
Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan

J. Kiwi und M. Grätzel

Angew. Chem. 90, 900 ... 901 (1978)

Sauerstoffentwicklung aus Wasser durch Redoxkatalyse

Das Benzoldimer (1) mit C₂-Symmetrie und zwei „isolierten“ Doppelbindungen interessiert u.a. wegen seiner beachtlichen Stabilität und seiner Eignung als Modell für das Studium intramolekularer Wechselwirkungen.

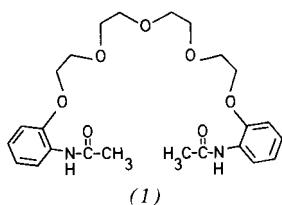


H.-D. Martin und P. Pföhler

Angew. Chem. 90, 901 ... 902 (1978)

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,9}]dodeca-6,11-dien, ein o,o':o,p'-dimeres Benzol

Die Erkennung von K⁺ und Na⁺ durch (Membran-integrierte) Liganden ist einer der fundamentalen Prozesse der lebenden Zelle. Der „nichtcyclische Kronenether“ (1) ist eine ausgezeichnete Modellspezies; die thermodynamischen Parameter für die Bildung von (1)/Na⁺-Komplexen wurden durch ²³Na-NMR-Spektroskopie bestimmt.



J. Grandjean, P. Laszlo, F. Vögtle und H. Sieger

Angew. Chem. 90, 902 ... 903 (1978)

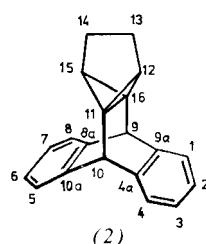
Umwicklung von Na⁺-Ionen durch offenkettige Donormoleküle

Stabile Salze des Dichlorohydrogenat-Ions entstehen bei der unten skizzierten Reaktion, wenn R und/oder R' p-Methoxyphenylgruppen sind. Die Röntgenstrukturanalyse von (1), R'=CH₃, ergab, daß die beiden Cl—H-Bindungen im Anion verschieden lang sind. [Me₄N]⁺[ClHCl]⁻, das einzige andere Beispiel, zeigt eine ähnliche Asymmetrie.



R=4-CH₃OC₆H₄; R'=CH₃, C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₄

„Isobenzvalen“ (1), ein außerordentlich stark gespanntes Molekül, konnte in Form des Diels-Alder-Adduktes (2) mit Anthracen abgefangen werden. Die Struktur von (2) ist ebenfalls ungewöhnlich: C-11 und C-16 befinden sich jeweils außerhalb des von ihren vier Substituenten gebildeten Tetraeders („invertiertes Tetraeder“).

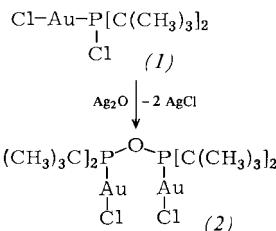


W. Kuchen, D. Mootz, H. Somberg, H. Wunderlich und H.-G. Wussow

Angew. Chem. 90, 903 ... 904 (1978)

Diorganodichlorphosphonium-hydrogen-dichloride, eine neue Stoffklasse mit [ClHCl]⁻-Ionen

Tetra-tert-butyl-diphosphoxan, ein neuer Komplexligand, konnte jetzt erstmals in der Goldverbindung (2) stabilisiert werden. (2) wurde aus ClAuCO und tBu₂PCl über den Komplex (1) dargestellt. Neues ist von einem verwandten „alten“ Liganden zu berichten: Der 1:2-Komplex von Ph₂P—NMe—PPh₂ mit AgBr enthält ein verklammertes Ag₄Br₂-Oktaeder.



U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq

Angew. Chem. 90, 904 ... 905 (1978)

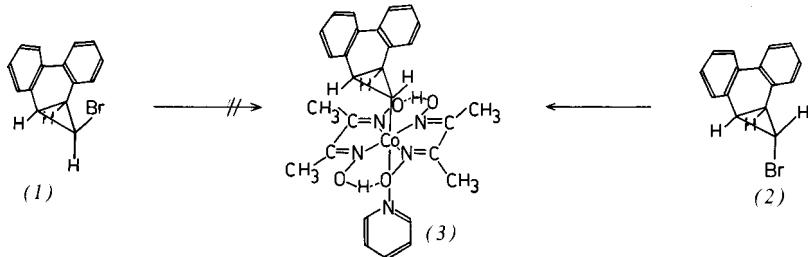
Zur Existenz eines neuen C₆H₆-Isomers: Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en

H. Schmidbaur, A. A. M. Aly und U. Schubert

Angew. Chem. 90, 905 ... 906 (1978)

Stabilisierung eines Phosphinigsäureanhydrids R₂POPR₂ an Gold(I) und Bildung des Dreikernkomplexes (R₂POAu)₃ – Aufbau eines oktaedrischen Strukturelements Ag₄Br₂²⁺ durch Verklammerung mit R₂PN(R')PR₂

Cobalt-substituierte Cyclopropane könnten für die coenzym-B₁₂-katalysierten Umlagerungen von Bedeutung sein. Interessanterweise reagiert ein in situ erzeugtes Cobaloxim nur mit dem *exo*-Bromid (2) und nicht mit dem *endo*-Bromid (1) zum Produkt (3). Die Erhaltung der Konfiguration bei dieser Reaktion ist wahrscheinlich nur der Abschirmung durch die Dihydrophenanthren-Flanke zu verdanken.

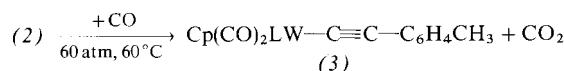
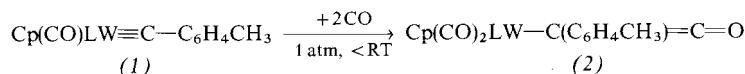


J. Schäffler und J. Rétey

Angew. Chem. 90, 906 ... 907 (1978)

Eine Substitution mit Retention am Cyclopropanring

Überraschende Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Übergangsmetallkomplexen wurden am Beispiel von (1) und (2) beobachtet: Der Carbin-Komplex (1) nimmt bei -30°C und Normaldruck CO auf und bildet das metallierte Keten (2), das sich seinerseits von CO bei $+60^{\circ}\text{C}$ und 60 atm Druck zum metallierten Acetylen (3) desoxygenieren läßt ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$).



F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und K. Eberl

Angew. Chem. 90, 908 (1978)

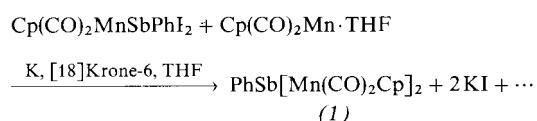
Carbonylierung von Übergangsmetall-Carbin-Komplexen, eine neue Methode zur Synthese metallsubstituierter Ketene

F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven

Angew. Chem. 90, 908 ... 911 (1978)

Desoxygenierung – ein neuer Reaktionsweg bei übergangsmetallsubstituierten Ketenen

Die Stabilisierung von Phenylstibidiyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}$) gelingt durch Koordination an zwei übergangsmetallhaltige Gruppen. Laut Röntgen-Strukturanalyse hat das Sb^I-Atom in Verbindung (1) eine trigonal-planare Umgebung.

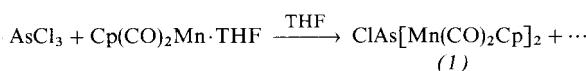


J. von Seyerl und G. Huttner

Angew. Chem. 90, 911 ... 912 (1978)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$, die erste Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Antimon(I)

Einen sehr leichten Zugang zu den funktionalisierten Chlorarsiniden-Komplexen, z.B. (1), eröffnet die unten skizzierte Reaktion. Die erwartete trigonal-planare Koordination des Arsenes wurde röntgenographisch bestätigt.



J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner

Angew. Chem. 90, 912 (1978)

Neue einfache Synthese von Chlorarsiniden-Komplexen

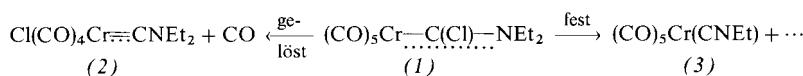
Die Stabilisierung von Vanadocenen Cp_2VR mit einem σ -gebundenen organischen Liganden R am Metall gelingt durch vollständige Alkylierung der Cyclopentadienylgruppen. Die Röntgen-Strukturanalyse der Titelverbindung (1) ermöglichte erstmals die Bestimmung der V^{III}–C_{sp}-Bindungslänge (203.2 pm). Das paramagnetische ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß (1) zwei ungepaarte Elektronen enthält.

F. H. Köhler, W. Prößdorf, U. Schubert und D. Neugebauer

Angew. Chem. 90, 912 ... 913 (1978)

Ein stabiles σ/π -Organometallradikal des Vanadiums: $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{V}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$

Halogencarbenkomplexe wie (1) sind potentielle Zwischenstufen bei der Synthese von Komplexen mit M≡C-Bindungen, so daß der Mechanismus der Thermolyse von (1) auch von präparativem Interesse ist. Beim Erhitzen in Lösung reagiert (1) zum Carbinkomplex (2), beim Erhitzen des Feststoffs entsteht u.a. der Isocyanidkomplex (3).

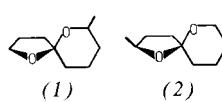


H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine

Angew. Chem. 90, 914 ... 915 (1978)

Ungewöhnliche Selektivität bei der thermischen Umlagerungs-Eliminierungsreaktion eines Carbenkomplexes in Lösung und im Festkörper

Von der chemischen Sprache der Kurzkopfwespen sind neuerdings einige Vokabeln bekannt: Durch die leichtflüchtigen Dioxaspirodecanen (1) und (2) schützen sich die Wespen vor dem Angriff von Artgenossen.

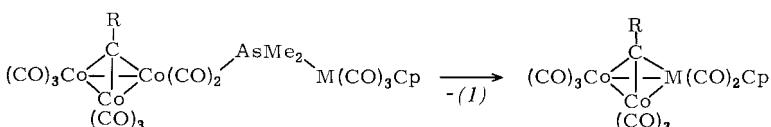


W. Francke, G. Hindorf und W. Reith

Angew. Chem. 90, 915 (1978)

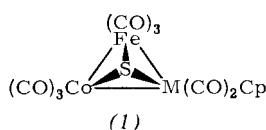
Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decane als Duftstoffe von *Paravespula vulgaris* (L.)

Die gezielte Veränderung von cobalthaltigen Clustern gelingt durch Metall-Austausch des Co gegen andere Metalle. Diese verallgemeinerungsfähige Synthese beruht auf dem Anbringen einer $\text{AsMe}_2-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Kette am Co und der thermischen Zersetzung des Produkts unter Abspaltung eines Oligomers der ungefähreren Zusammensetzung $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{AsMe}_2]_x$ (1); M=Cr, Mo, W.



Vier verschiedene Atome an den Ecken eines Tetraeders zeichnen die Cluster (1) aus (M=Cr, Mo, W). Die chiralen Moleküle wurden durch Metallaustausch aus dem entsprechenden FeCo_2 -Cluster dargestellt. Die Chiralität lässt sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der PPhMe_2 -Derivate von (1) demonstrieren.

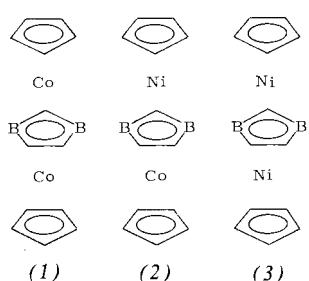
Die neuen luftbeständigen Komplexe (1), (2) und (3) – die ersten paramagnetischen Verbindungen dieser Art – enthalten 31, 32 bzw. 33 Valenzelektronen. Bisher waren nur diamagnetische Tripeldecker-Komplexe mit 30 oder 34 Valenzelektronen bekannt. (Der mittlere Ring in (1)–(3) ist mit einer Methyl- und vier Ethylgruppen substituiert.)



H. Beurich und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 90, 915 ... 916 (1978)

Heteronukleare Cobaltcluster durch Metallaustausch

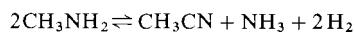


F. Richter und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 90, 916 ... 917 (1978)

Ein Weg zu chiralen Clustern

Die Umwandlung von Methylamin in Acetonitril gelingt z. B. mit Mo auf SiO_2 als Katalysator. Bei Zusatz von Wasserstoff ($\text{H}_2:\text{CH}_3\text{NH}_2=12:1$) werden 20–30 % des Methylamins (C_1) zum C_2 -Produkt umgesetzt. Die Reaktion führt über eine Zwischenstufe vom Typ $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{M}$.

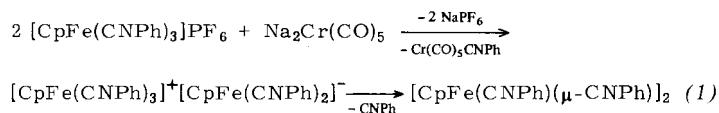


G. Henrici-Olivé und S. Olivé

Angew. Chem. 90, 917 ... 918 (1978)

Katalytische Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit Carben-Zwischenstufe

Stabile Komplexe mit Isocyanidbrücken lassen sich durch Kombination der beiden Prinzipien „Isocyanidbrückenbildung“ und „Isocyanidübertragung“ synthetisieren. Diese ausbaufähige Methode, die sich u.a. durch besonders schonende Bedingungen auszeichnet, ermöglichte z. B. die Synthese des Dimers (1).

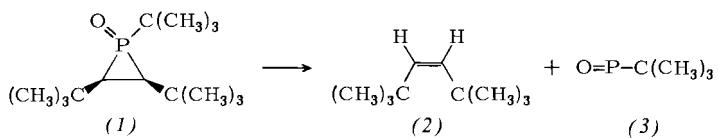


W. P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian

Angew. Chem. 90, 920 ... 921 (1978)

Systematischer Aufbau von Metallkomplexen mit Isocyanid-Brücken: $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CNc}_6\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)]_2$

Das erste Phosphiranoxid (1) wurde jetzt durch HCl-Eliminierung aus der entsprechenden offenkettigen Verbindung gewonnen. (1) zerfällt beim Erwärmen in das Alken (2) und das Phosphinidenoxid (3), das u.a. mit einem *o*-Benzochinon-Derivat abgefangen wurde.



H. Quast und M. Heuschmann

Angew. Chem. 90, 921 ... 922 (1978)

1,2,3-Tri-*tert*-butylphosphiranoxid und sein thermischer Zerfall in (Z)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen und *tert*-Butylphosphinidenoxid