

# 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 Fibrille haben interessante Eigenschaften (Eigenschaftskombinationen).

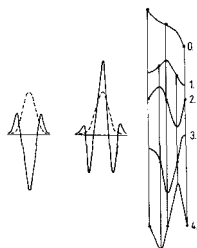


W. Gordon, H. J. Leugering und H. Cher-dron

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

Polyethylen-Fibrille: Herstellung und Ei-genschaften

**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 Ana-logrecheneinheit sind erstmals rauscharme Spektren on-line bis zur 7. (oder sogar 9.) Ablei-tung erhalten worden.

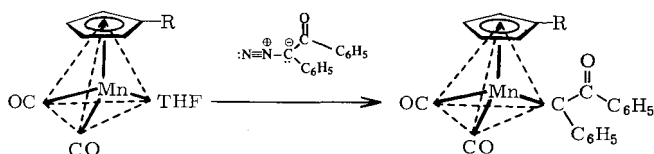


G. Talsky, L. Mayring und H. Kreuzer

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

Feinauflösende UV/VIS-Derivativspektro-photometrie höherer Ordnung [Neue ana-lytische Methoden (14)]

**Carben-Komplexe,  $\pi$ -Olefin-Komplexe, Keten-Komplexe, metallorganische Di-azoalkane, Komplexe mit Halogencyclopentadienyl-Liganden** und viele andere Verbindungen sind aus Diazoalkanen zugänglich, die sich damit als vielseitige Reagentien erweisen.

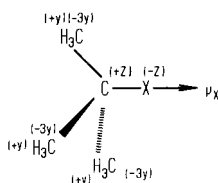


W. A. Herrmann

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

Organometall-Synthesen mit Diazo-alkanen

**Die Voraussage und Berechnung chemischer Reaktionen** ist ein Fernziel der Theoretischen Chemie. Auf dem Virialtheorem basierende elektrostatische Modelle verheißen eine Me-thode zur genauen Vorhersage der Bildungs-enthalpien 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 „Transura-ne“ (1934–1938) den chemischen Nachweis eines ersten Spaltproduktes des Urans durch O. Hahn und F. Straßmann mitermöglicht; 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.

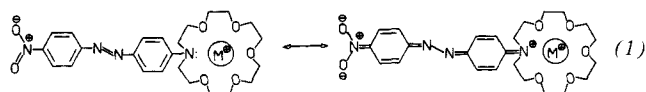
F. Krafft

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

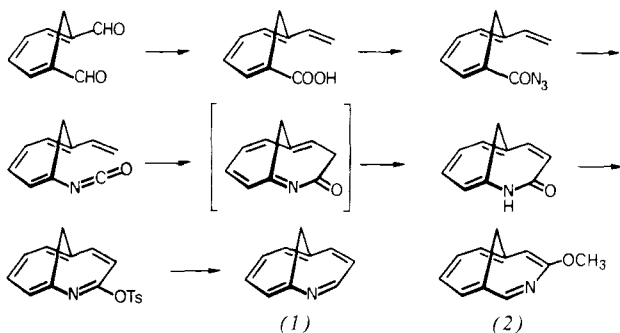
Lise Meitner und ihre Zeit – Zum hundert-ten Geburtstag der bedeutenden Natur-wissenschaftlerin

# Inhalt - Zuschriften

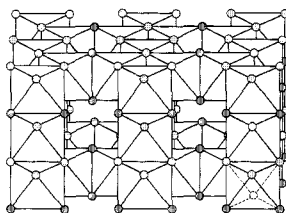
**Kation-selektive Farbbänderungen** werden mit Farbstoffen erzielt, bei denen ein Heteroatom des Chromophors in einem Kronenether als Donorzentrum an der Komplexbildung mitwirkt. Den Rekord ( $\Delta\lambda \approx 120$  nm) hält die Kombination (1),  $M^{\oplus} = Ba^{2\oplus}$  (Gegenion:  $2I^{\ominus}$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



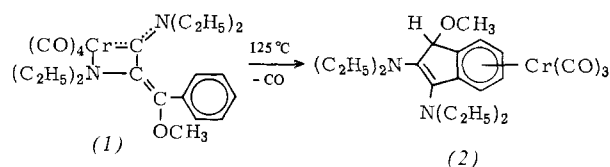
**Die beiden Aza-Derivate des 1,6-Methano[10]annulens** interessieren als potentiell heteroaromatische Systeme. (1) konnten Vogel et al. auf vielstufigem Wege synthetisieren; vom Isomer wurden das 10-Methoxy- (2) und das 10-Ethoxy-Derivat erhalten.



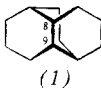
**$Pd^{3+}Te^{2-}I^{-}$ , eine der sehr seltenen „echten“ Palladium(III)-Verbindungen**, bildet messinggelbe Kristalle, die sich u.a. durch ihre gute Elektronenleitfähigkeit auszeichnen. Die Bindungsverhältnisse sind nur durch das Bändermodell zu erfassen.



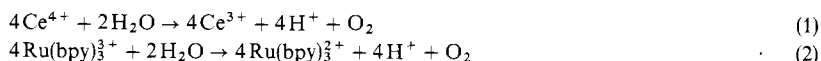
**Der Wirkung von Chrom als Template** wird der Ringschluß von (1) zum Komplex (2) zugeschrieben. Mit der homologen Wolframverbindung gelingt diese Reaktion nicht.



**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 Zerlegung von Wasser durch Sonnenlicht** ist im Zeitalter der Energieverknappung eine faszinierende Vorstellung. Ein Schritt in diese Richtung könnte die  $O_2$ -Entwicklung nach den Gleichungen (1) oder (2) sein. Als Redoxkatalysatoren eignen sich  $PtO_2$  oder  $IrO_2$ .  $Ce^{3+}$  bzw.  $Ru(bpy)_3^{3+}$  lassen sich photochemisch unter  $H_2$ -Entwicklung wieder oxidieren.



J. P. Dix und F. Vögtle

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

Ionenselektive Kronenether-Farbstoffe

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

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

Überbrückte Aza[10]annulene –  $10\pi$ -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  $10\pi$ -Analogon des Pyridins

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

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

$PdTeI$  und  $Pd_2SeI_3$  – 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[metoxy(phenyl)carben]-chrom und Bis(diethylamino)acetylen

H. Buding und H. Musso

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

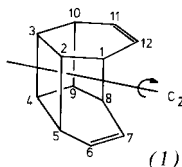
Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan

J. Kiwi und M. Grätzel

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

Sauerstoffentwicklung aus Wasser durch Redoxkatalyse

**Das Benzoldimer (1) mit  $C_2$ -Symmetrie und zwei „isolierten“ Doppelbindungen** interessiert u. a. wegen seiner beachtlichen Stabilität und seiner Eignung als Modell für das Studium intramolekularer Wechselwirkungen.

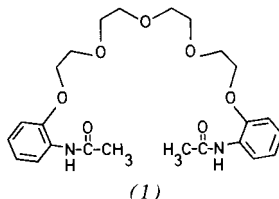


H.-D. Martin und P. Pöhler

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

Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]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 Modellschubstanz; die thermodynamischen Parameter für die Bildung von (1)/ $Na^+$ -Komplexen wurden durch  $^{23}Na$ -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 Röntgen-Strukturanalyse von (1), R' = CH<sub>3</sub>, ergab, daß die beiden Cl—H-Bindungen im Anion verschieden lang sind.  $[Me_4N]^+[ClHCl]^-$ , das einzige andere Beispiel, zeigt eine ähnliche Asymmetrie.



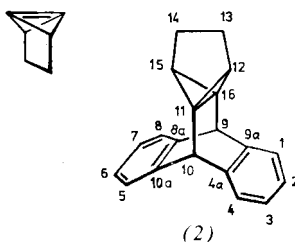
R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

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

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

Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride, eine neue Stoffklasse mit  $[ClHCl]^-$ -Ionen

„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“).

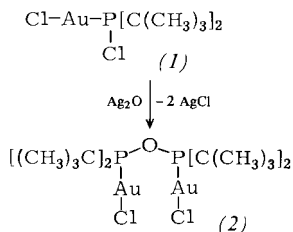


U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq

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

Zur Existenz eines neuen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomers: Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1(6)-en

**Tetra-*tert*-butyl-diphosphoxan, ein neuer Komplexligand**, konnte jetzt erstmals in der Goldverbindung (2) stabilisiert werden. (2) wurde aus ClAuCO und *t*Bu<sub>2</sub>PCl über den Komplex (1) dargestellt. Neues ist von einem verwandten „alten“ Liganden zu berichten: Der 1:2-Komplex von Ph<sub>2</sub>P—NMe—PPh<sub>2</sub> mit AgBr enthält ein verklammertes Ag<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>-Oktaeder.

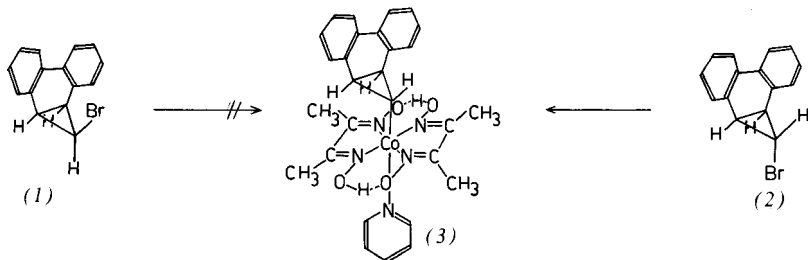


H. Schmidbaur, A. A. M. Aly und U. Schubert

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

Stabilisierung eines Phosphinigsäureanhydrids R<sub>2</sub>POPR<sub>2</sub> an Gold(I) und Bildung des Dreikernkomplexes (R<sub>2</sub>POAu)<sub>3</sub> – Aufbau eines oktaedrischen Strukturelements Ag<sub>4</sub>Br<sub>2</sub><sup>2+</sup> durch Verklammerung mit R<sub>2</sub>PN(R')PR<sub>2</sub>

**Cobalt-substituierte Cyclopropane** könnten für die coenzym-B<sub>12</sub>-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.



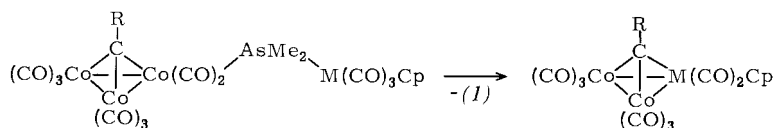
J. Schäffler und J. Rétey

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

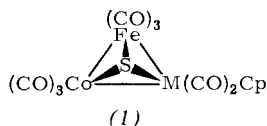
Eine Substitution mit Retention am Cyclopropanring



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 ungefähren Zusammensetzung  $[(\text{CO})_3\text{Co—AsMe}_2]_x (1)$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ .



Vier verschiedene Atome an den Ecken eines Tetraeders zeichnen die Cluster (1) aus ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ). Die chiralen Moleküle wurden durch Metallaustausch aus dem entsprechenden  $\text{FeCo}_2$ -Cluster dargestellt. Die Chiralität läßt sich durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der  $\text{PPhMe}_2$ -Derivate von (1) demonstrieren.



H. Beurich und H. Vahrenkamp

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

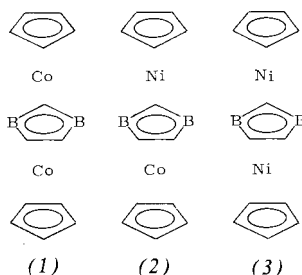
Heteronucleare Cobaltcluster durch Metallaustausch

F. Richter und H. Vahrenkamp

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

Ein Weg zu chiralen Clustern

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.)

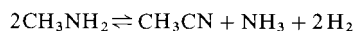


W. Siebert, J. Edwin und M. Bochmann

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

Paramagnetische Tripeldeckersandwich-Komplexe

Die Umwandlung von Methylamin in Acetonitril gelingt z. B. mit Mo auf  $\text{SiO}_2$  als Katalysator. Bei Zusatz von Wasserstoff ( $\text{H}_2:\text{CH}_3\text{NH}_2 = 12:1$ ) werden 20–30% des Methylamins ( $\text{C}_1$ ) zum  $\text{C}_2$ -Produkt umgesetzt. Die Reaktion führt über eine Zwischenstufe vom Typ  $\text{H}_2\text{C}=\text{M}$ .

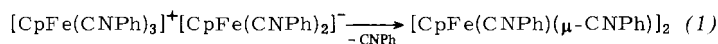
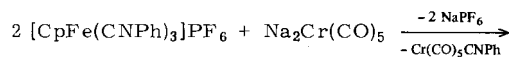


G. Henrici-Olivé und S. Olivé

Angew. Chem. 90, **918** ...920 (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).

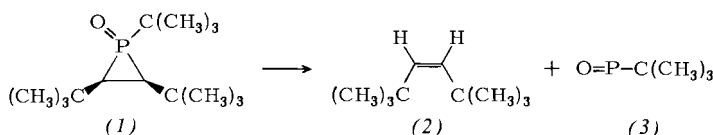


W. P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian

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

Neue Geräte und Chemikalien A-238

Rundschau 922

Bezugsquellen B-95

Neue Bücher 923

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