

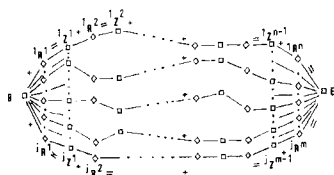
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**91/ 2**  
**1979**

## Inhalt - Aufsätze

**Die Planung präzedenzloser Reaktionen** sowie die Klassifikation und Dokumentation von Strukturen, Substrukturen und Reaktionen sind Beispiele für neue Anwendungen von Computern in der Chemie. Ausgangspunkt ist ein mathematisches Modell der konstitutionellen Chemie, das auf der Erweiterung des Isomeriebegriffs auf Ensembles von Molekülen beruht.

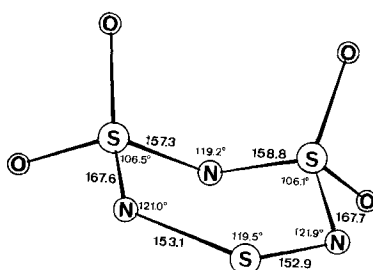


I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich,  
J. Gasteiger, C. Jochum und W. Schubert

Angew. Chem. 91, **99** ... 111 (1979)

Neue Anwendungsgebiete für Computer in  
der Chemie

**Fülle und Vielfalt der Schwefel-Stickstoff-Ringe** lassen sich besser überblicken, wenn man die Koordinationszahl des Schwefels als Einteilungsprinzip wählt. In Verbindungen mit dikoordiniertem Schwefel (und Stickstoff) sind die  $\pi$ -Elektronen weitgehend delokalisiert; Zusammenhänge zwischen Koordinationszahl und Bindungslänge bestehen bei einigen Verbindungen mit höher koordiniertem Schwefel.



H. W. Roesky

Angew. Chem. 91, **112** ... 118 (1979)

Strukturen und Bindungsverhältnisse in  
cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

**Solvenseffekte auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und die Lage von Gleichgewichten** sind lange bekannt, doch fehlen noch zuverlässige Verfahren zu ihrer Beschreibung und Voraussage. Empirische Parameter, die sich z. B. aus Reaktionsserien ableiten lassen, sind hierfür von großem Nutzen.

Ch. Reichardt

Angew. Chem. 91, **119** ... 131 (1979)

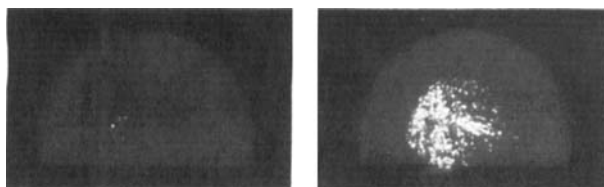
Empirische Parameter der Lösungsmittel-  
polarität als lineare „Freie Enthalpie“-Be-  
ziehungen

**Die Möglichkeit simultaner Multielementbestimmungen** gehört zu den besonderen Vorteilen der Aktivierungsanalyse. Das Nachweisvermögen dieser spurenanalytischen Methode reicht für viele Elemente und Isotope noch unter den ppb-Bereich.

V. Krivan

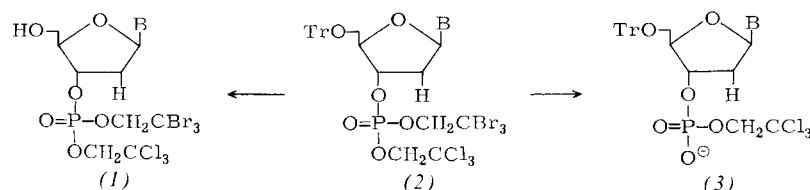
Angew. Chem. 91, **132** ... 155 (1979)

Entwicklungsstand und Bedeutung der Ak-  
tivierungsanalyse



## Inhalt - Zuschriften

Die selektive Entfernung einer Estergruppe aus dem vollständig geschützten Nucleosid-3'-phosphat (2) durch elektrochemische Reduktion löst ein wesentliches Problem der Nucleotidsynthese. Die Reaktion (2) → (3) erfordert  $-0.5\text{ V}$ ; (2) → (1) gelingt durch saure Hydrolyse. Bei  $-1.2\text{ V}$  werden die restlichen Estergruppen aus (1) abgespalten.



J. Engels

Angew. Chem. 91, **155** ... 156 (1979)

Selektive elektrochemische Schutzgruppenabspaltung in der Nucleotidsynthese

Sehr wertvoll zur Therapie der Volkskrankheit Rheumatismus und anderer Entzündungsvorgänge könnte das MCD-Peptid aus Bienengift sein, wenn dieser Stoff in größeren Mengen zur Verfügung stünde. Das Peptid besteht aus 22 Aminosäuren und enthält zwei Disulfidbrücken. Jetzt gelang die erste Totalsynthese.

Ch. Birr und M. Wengert-Müller

Angew. Chem. 91, **156** ... 157 (1979)

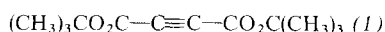
Synthese des Mastzellen-degranulierenden (MCD)-Peptides aus Bienengift

Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester (1) – überraschenderweise erst jetzt synthetisiert – ist auch in chemischer Hinsicht bemerkenswert. Seine Cyclotrimerisierung zeigt, daß die *tert*-Butylgruppen keine starke sterische Hinderung ausüben. Vorteilhaft ist die leichte Spaltung der mit (1) erhaltenen Ester ohne Alkali.

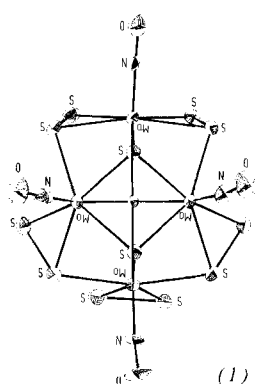
W. Sucrow und F. Lübke

Angew. Chem. 91, **157** ... 158 (1979)

Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester und seine Cyclotrimerisierung



Schwefel in fünf Bindungszuständen enthält der Komplex (1). Er ist ein neues Beispiel für die Bedeutung von  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle.



A. Müller, W. Eltzner und N. Mohan

Angew. Chem. 91, **158** ... 159 (1979)

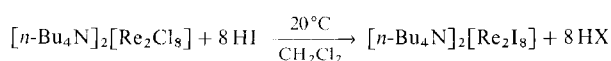
$\text{S}_2^{2-}$  als „end-on“ und zugleich „side-on“ gebundener Ligand im neuartigen Übergangsmetall-Komplex  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$

Salze mit dem Anion  $[\text{Re}_2\text{I}_8]^{2-}$ , das eine RhRh-Vierfachbindung enthält, sind lange vergeblich gesucht worden. Durch Reaktionen in nichtwässriger Lösung sind solche Salze einfach zugänglich. Das verwendete HI muß wasser- und iodfrei sein ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

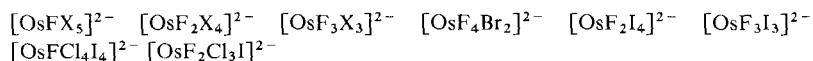
W. Preetz und L. Rudzik

Angew. Chem. 91, **159** ... 160 (1979)

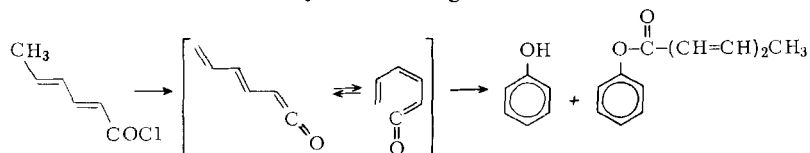
Synthese und Eigenschaften von Tetrabutylammonium-octaiododirhenat(III),  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$



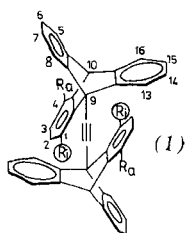
**Phasentransfer-Reaktionen in der anorganischen Chemie** eröffnen neue präparative Möglichkeiten. So ließen sich in Gegenwart von  $[(C_{12}H_{25})_3NH]HSO_4$  erstmals Os-, Ir-, Pt- und Re-Halogenokomplexe synthetisieren, die neben Fluor auch Brom und Iod als Liganden enthalten. Beispiele sind die folgenden Anionen ( $X=Cl$  oder  $Br$ ):



**Die einfachste Dienylketen-Phenol-Umlagerung** wurde durch Blitzthermolyse von Sorbinsäurechlorid bei  $6 \cdot 10^{-5}$  Torr/660°C realisiert. Unter diesen Bedingungen lassen sich auch andere Dienylketene erzeugen.



**Die Rotation innerhalb der linearen Gruppierung**  $>C-C\equiv C-C<$  kann durch Substituenten gehindert werden; das erste Beispiel dafür ist Bis(dimethyltriptyceny)ethin (1),  $R_1=R_4=CH_3$ . Mit Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen läßt sich dieser Effekt nicht nachvollziehen.



**Die molekulare Zusammensetzung von flüssigem Schwefel** wird seit Generationen diskutiert. Daß er die Homocyclen  $S_6$  und  $S_7$  neben  $S_8$  enthält, war bekannt. Neu ist die Isolierung von  $S_{12}$ ,  $\alpha$ - $S_{18}$  und  $S_{20}$  sowie der Nachweis von  $S_x$  mit  $x=23-34$ .

A. K. Shukla und W. Preetz

Angew. Chem. 91, **160** ... 163 (1979)

Langkettige Alkylammoniumionen als Phasentransfer-Reagentien zur Darstellung von Gemischtligandkomplexen der Platinmetalle

E. V. Dehmlow und M. Slopianka

Angew. Chem. 91, **163** (1979)

Blitzthermolyse von doppelt ungesättigten Säurehalogeniden zu Phenolen

P. Koo Tze Mew und F. Vögtle

Angew. Chem. 91, **163** ... 165 (1979)

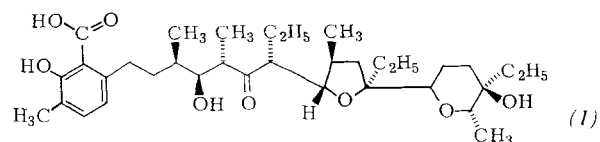
Gehinderte Rotation an der Dreifachbindung

R. Steudel und H.-J. Mäusle

Angew. Chem. 91, **165** ... 166 (1979)

Nachweis großer Ringe in flüssigem Schwefel: Einfache Darstellung von  $S_{12}$ ,  $\alpha$ - $S_{18}$  und  $S_{20}$  aus  $S_8$

**Lasalocid (X-537) A** (1), ein ionophores Antibiotikum, bindet sowohl biogene Amine als auch anorganische Kationen. Erstmals ließ sich nachweisen, daß  $Na^+$  und Serotonin-bimaleinat, 3-Hydroxytyramin oder L-Norepinephrin um die Bindung an (1) konkurrieren.



J. Grandjean und P. Laszlo

Angew. Chem. 91, **166** ... 167 (1979)

$^{23}Na$ -NMR-Untersuchung der konkurrierenden Bindung biogener Amine und des Natrium-Ions an Lasalocid (X-537A)

**Die Selektivität der Alkene** steigt bei radikalischen Reaktionen mit zunehmender Reaktivität, d.h. am selektivsten verhalten sich die reaktivsten Alkene. Dieser Befund könnte z.B. für die radikalische Polymerisation von Bedeutung sein.

B. Giese und J. Meixner

Angew. Chem. 91, **167** ... 168 (1979)

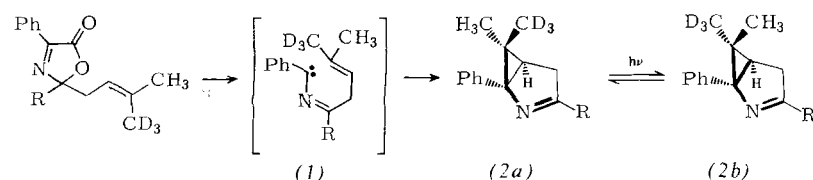
Umkehrung des Selektivitätsprinzips bei radikalischen Additionen an Alkene

**Einblicke in das Reaktionsverhalten von Nitril-yliden** wie (1) wurden durch Untersuchung ihrer intramolekularen Cycloaddition an Doppelbindungen gewonnen. Aus der Bildung von (2a) und (2b) im 9:1-Verhältnis wird auf einen Synchronmechanismus geschlossen ( $R=p-Cl-C_6H_4$ ).

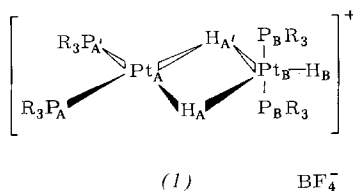
J. Fischer und W. Steglich

Angew. Chem. 91, **168** ... 169 (1979)

Synchroner Verlauf der 1,1-Cycloaddition von Nitril-yliden an  $C=C$ -Doppelbindungen



Aus zwei Pt- und drei H-Atomen sowie vier PPh<sub>3</sub>-Gruppen besteht das Kation des Komplexes (1), R=Ph, der sich in gelben, an der Luft beständigen Kristallen isolieren ließ. Die bemerkenswerte Struktur wurde NMR-spektroskopisch aufgeklärt.

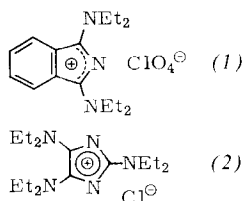


G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi

Angew. Chem. 91, **169** ... 170 (1979)

Ein neuer kationischer zweikerniger Trihydridoplatin-Komplex mit einem tetra- und einem pentakoordinierten Platinatom

Aza-Analoga der antiaromatischen Cyclopentadienyl-Kationen liegen in den Salzen (1) und (2) vor. Der antiaromatische Charakter der Aza-Kationen ist schwächer als derjenige des Stamm-Kations; die Donorgruppen tragen zur Stabilisierung bei.

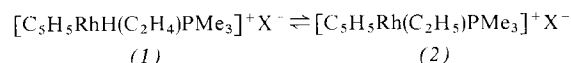


R. Gompper und K. Bichlmayer

Angew. Chem. 91, **170** ... 171 (1979)

Stabile Aza- und Diaza-cyclopentadienylsalze

Das Verständnis der Vorgänge bei der Insertion von Olefinen in M—H-Bindungen ist u. a. für viele katalytische Prozesse bedeutsam. Es wurde erstmals nachgewiesen, daß ein Ethylen-Hydrido- (1) und ein Ethyl-Metallkomplex (2) in Lösung unter Normalbedingungen miteinander im Gleichgewicht stehen.

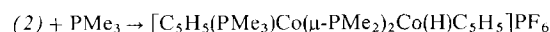
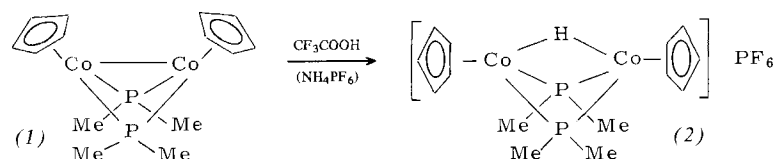


H. Werner und R. Feser

Angew. Chem. 91, **171** ... 172 (1979)

Ein Beispiel für das Gleichgewicht Ethylen-Hydrido-Metall-  $\rightleftharpoons$  Ethyl-Metall-Komplex

Die Öffnung der Co—Co-Bindung im Komplex (1) ist ohne Zerstörung der Zweikernstruktur möglich. So lassen sich sukzessive eine Lewis-Säure, z. B.  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , und eine Lewis-Base, z. B.  $\text{PMe}_3$ , an (1) addieren.

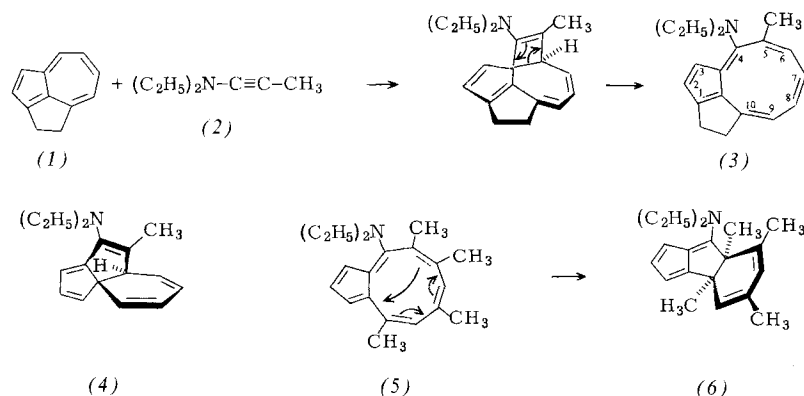


H. Werner und W. Hofmann

Angew. Chem. 91, **172** ... 173 (1979)

Schrittweise Addition einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base an eine Metall-Metall-Bindung

Das Cyclopentacyclononen-Derivat (3), die erste Verbindung mit diesem Ringsystem und zugleich das erste stabile Cyclononatetraen ohne anellierten Benzolring, wurde aus dem „Ethano-azulen“ (1) synthetisiert. Dieser Erfolg ist der Beobachtung zu verdanken, daß Azulene leicht mit dem Inamin (2) reagiert, und zwar zum Tricyclus (4). 4,6,8-Trimethylazulen ergibt zwar das gewünschte Ringsystem (5), doch schnürte es sich sofort ab. Die Klammern in (1) verhindert diese Reaktion.



K. Hafner, H. J. Lindner und W. Ude

Angew. Chem. 91, **173** ... 175 (1979)

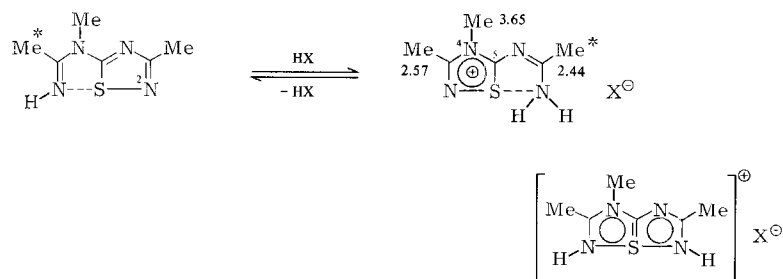
Überraschende Umwandlung von Azulen durch Cycloaddition mit 1-(Diethylamino)-propin

K. Hafner, H. J. Lindner und W. Ude

Angew. Chem. 91, **175** ... 176 (1979)

Einfache Ringerweiterung des Azulens zum Cyclopentacyclononen-System durch dipolare Cycloaddition

**Dynamischer Bindungswechsel am  $\pi$ -hypervalenten Schwefel** konnte jetzt erstmals nachgewiesen werden. Zwischen (1) und (2) stellt sich schnell ein Protonierungsgleichgewicht ein; diese Reaktion verläuft über das Thiathiophthen-analoge System (3).

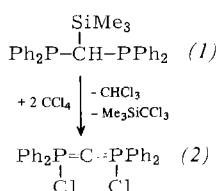


K. Akiba, S. Arai, T. Tsuchiya, Y. Yamamoto und F. Iwasaki

Angew. Chem. 91, **176** ... 177 (1979)

Bindungswechsel unter Beteiligung von  $\pi$ -gebundenem  $S^{IV}$  in Thiathiophthen-analogen Systemen

**Ein neuer Baustein für Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen** ist das symmetrische „Carbodi-phosphoran“ (2). Mit HCl bildet es ein 1:1-Salz, mit Alkoholen ROH unter RCl-Abspaltung ein Dioxid.

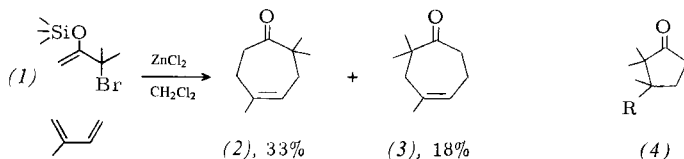


R. Appel und K. Waide

Angew. Chem. 91, **177** ... 178 (1979)

Bis(chlordiphenylphosphorandiy)l)methan

**Einen leichten Zugang zu Cycloheptenonen und Cyclopentanonen** eröffnet das neue Cyclisierungsreagens (1). Beispiele sind die Synthese von Karahanaenon (2) aus Isopren und ( $\pm$ )- $\alpha$ -Cuparenon (4),  $R = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ , aus 1-Isopropenyl-4-methylbenzol.

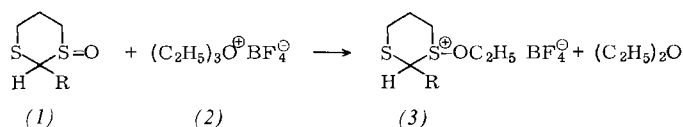


H. Sakurai, A. Shirahata und A. Hosomi

Angew. Chem. 91, **178** ... 179 (1979)

3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten – ein neues Cycloadditionsreagens

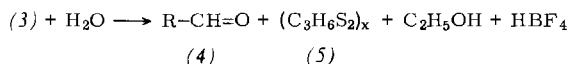
**Die Freisetzung von Aldehyden  $R\text{-CH=O}$  aus Dithianoxiden (1)** gelingt durch Überführung in die Salze (3) und deren Spaltung mit Wasser. Die Sequenz (1)  $\rightarrow$  (3)  $\rightarrow R\text{-CH=O}$  ist schonender als die übliche Spaltung von (1) mit Säure.



I. Stahl, J. Apel, R. Manske und J. Gosselck

Angew. Chem. 91, **179** ... 180 (1979)

Leichte Regenerierung von Carbonylverbindungen aus 1,3-Dithian-1-oxiden über 1-Ethoxy-1,3-dithianiumsalze



**Neue Geräte und Chemikalien A-24**

**Bezugsquellen B-11**

**Neue Bücher 180**

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

## Konkordanz (Januar)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Januar-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.
91 (1979)		18 (1979)		18 (1979)
1	Th. Kauffmann	1	78	H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer
20	R. Winkler-Oswatitsch und M. Eigen	20	78	M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schweltnus und I. Chatziiosifidis
52	H. Dislich	49	79	M. Rothe und D. Mühlhausen
62	L. Rösch und G. Altnau	60	80	W. P. Fehlhammer und F. Degel
62	G. Ege und K. Gilbert	67	81	P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger
64	G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle und M. S. K. Youssef	62	82	G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl und L. Wohlfahrt
65	G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi und M. S. K. Youssef	63	83	G. Henrici-Olivé und S. Olivé
66	G. Helmchen und G. Nill	65	84	S. Kato, I. Noda, M. Mizuta und Y. Itoh
68	D. Lentz und K. Seppelt	66	85	J. Noda, S. Kato, M. Mizuta, N. Yasuoka und N. Kasai
71	W. Burow und R. Hoppe	61	86	D. W. Hart, R. G. Teller, C.-Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini und T. F. Koetzle
72	V. Rautenstrauch und M. Joyeux	83		
73	V. Rautenstrauch und M. Joyeux	85	91	V. Jäger, H. Grund und W. Schwab
74	J. Metzger und P. Köll	74	93	S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi
75	J. Metzger und P. Köll	71		
76	D. W. Brooks, L. D.-L. Lu und S. Masamune	72		
77	H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer	77		

# 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. Rieker, H. Schmidbaur, J. Thesing,  
E. Vogel, K. Weissmer

### Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse  
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 14036 Telex 465516 vchwh d

### Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 14031 Telex 465516 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:** Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 20a vom 1. 10. 1978.



**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 286.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. 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) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den 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: \$ 155.00 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