

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 9
1979

Inhalt - Aufsätze

Aus Kekulé's Dankesrede beim „Benzolfest“ der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin (s. dazu 1. Umschlagseite): „Unsere jetzigen Ansichten stehen nicht, wie man öfter behauptet hat, auf den Trümmern früherer Theorien. Keine der früheren Theorien ist durch spätere Geschlechter als vollständig irrig erkannt worden; alle konnten, gewisser unschöner Schnörkel entkleidet, in den späteren Bau aufgenommen werden und bilden mit ihm ein harmonisches Ganzes.“

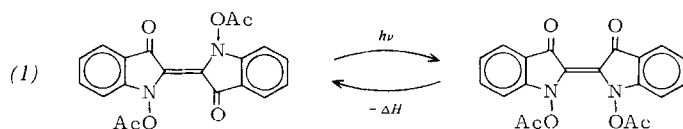


K. Hafner

Angew. Chem. 91, **685**...696 (1979)

August Kekulé – dem Baumeister der Chemie zum 150. Geburtstag

Die Nutzung der Energie des Sonnenlichts zur Produktion von „Brennstoff“ ist im Prinzip möglich. Beispielsweise werden (1), Norbornadiene oder NOCI durch Belichtung reversibel in energiereichere Produkte umgewandelt, deren gespeicherte Energie sich als Wärme abrufen läßt. Neuentwickelte Kriterien ermöglichen den quantitativen Vergleich von Systemen, die man auf ihre Eignung als lager- und transportierbare „Brennstoffe“ prüfen möchte.



H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker und R. Weitz

Angew. Chem. 91, **696**...707 (1979)

Kriterien für Wirkungsgrad, Stabilität und Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher

Die Selbstreinigung der Atmosphäre durch physikalische und chemische Prozesse ist – dem Himmel sei Dank – wirkungsvoll. Trotz der Luftverschmutzung durch Energiegewinnung, Verkehrsmittel und Industrie sind global gesehen alle Emissionen (außer CO₂) noch nicht wesentlich über das natürliche „Rauschen“ hinausgewachsen.

...SO₂, CO, NO, NO₂, Kohlenwasserstoffe...

H. Gg. Wagner und R. Zellner

Angew. Chem. 91, **707**...718 (1979)

Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus anthropogener Emissionen in der Atmosphäre

Die Entwicklung der heutigen Konzepte des Energiestoffwechsels ist eng mit dem Namen Peter Mitchells verknüpft, der 1978 den Nobel-Preis für Chemie erhielt. In seinem Vortrag anlässlich der Preisverleihung, der ungekürzt in deutscher Übersetzung veröffentlicht wird, zeichnet er seinen wissenschaftlichen Lebenslauf nach.

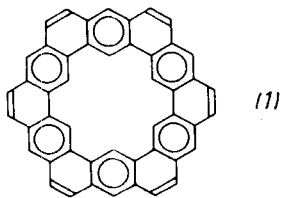
P. Mitchell

Angew. Chem. 91, **718**...733 (1979)

David Keilins Konzept der Atmungskette und dessen chemiosmotische Konsequenzen (Nobel-Vortrag)

Inhalt - Zuschriften

Beträchtliche Bindungslokalisation im Kekulens (1) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen: Nur jeder zweite Ring ist „aromatisch“. Dieser zunächst überraschende Befund ist mit einigen spektroskopischen Eigenschaften von (1) in Einklang.

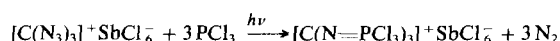


C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer und H. A. Staab

Angew. Chem. 91, **733**...735 (1979)

Molekülstruktur und spektroskopische Eigenschaften des Kekulens

Die erste photochemische Reaktion des Triazidocarbenium-Ions führt zu einem substituierten Guanidinium-Ion, in dem die einander äquivalenten Bindungen laut Röntgen-Strukturanalyse praktisch gleich lang sind.

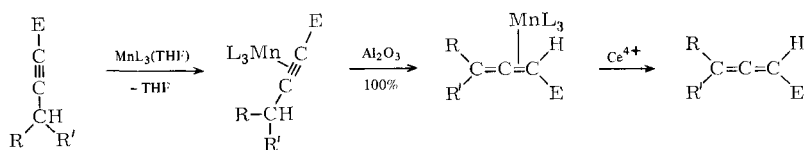


U. Müller, I. Lorenz und F. Schmock

Angew. Chem. 91, **735**...736 (1979)

Tris(trichlorphosphorandiylamino)carbenium-hexachloroantimonat, $[C(N=PCl_3)_3]^+ SbCl_6^-$

Die Isomerisierung leicht zugänglicher Acetylene zu Allenen gelingt auf dem unten skizzierten Weg. Es überrascht, daß Allene durch Mn-Komplexe stabilisiert werden ($MnL_3 = (CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$).

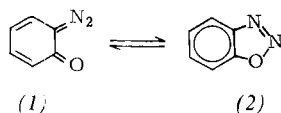


M. Franck-Neumann und F. Brion

Angew. Chem. 91, **736**...737 (1979)

Synthese von Allenen aus elektrophilen Acetylenen über neue Allenmangankomplexe

1,2,3-Benzoxadiazol (2) – das erste 1,2,3-Oxadiazol – entsteht beim Verdampfen des Valenzisomers (1), mit dem es sich laut PE-Spektrum in der Gasphase im Gleichgewicht befindet. (2) ist um etwa 1 kcal/mol energieärmer als (1).

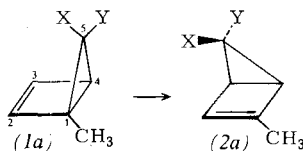


R. Schulz und A. Schweig

Angew. Chem. 91, **737**...738 (1979)

Existenz von 1,2,3-Benzoxadiazol in der Gasphase

Bei Umlagerungen von Bicyclopenten interessierte bisher hauptsächlich die Ringöffnung zu Cyclopentadienen. Überraschend ist der Befund, daß die thermische „walk“-Umlagerung (1a) → (2a) (X = Me, Y = CO₂Me) bereits bei 0 °C stattfindet.



F.-G. Klärner und F. Adamsky

Angew. Chem. 91, **738**...739 (1979)

Thermische „walk“-Umlagerung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-System

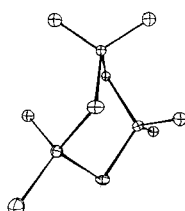
Eine unsymmetrische CS₂-Brücke zwischen zwei Co-Atomen enthält das Dikation $[(\text{triphos})Co^I(CS_2)Co^I(\text{triphos})]^{2+}$. Laut Röntgen-Strukturanalyse ist ein Co-Atom an eine C=S-Gruppe π -gebunden, das andere bildet zwei σ -Bindungen zu den beiden S-Atomen.

C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini und L. Sacconi

Angew. Chem. 91, **739**...740 (1979)

Eine Carbondisulfidbrücke neuen Typs in einem zweikernigen Cobalt(I)-Komplex

Alternierende Sn- und Te-Atome bilden das Ringgerüst in $(Me_2SnTe)_3$, das auf neuem Weg synthetisiert und als erste Sn^{IV}-Te-Verbindung röntgenographisch untersucht wurde. Im Kristall findet man beide Enantiomere (C_2 -Symmetrie), die Sn—Te-Bindungslänge beträgt 275(2) pm.

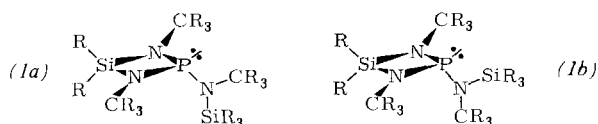


A. Blecher und M. Dräger

Angew. Chem. 91, **740** (1979)

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-cyclotristannatelluran, ein Sn₃Te₃-Ring mit C₂-Symmetrie

Freie Drehbarkeit um $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen ist bekanntlich oft nur eine Fiktion. Jetzt konnte erstmals ein Rotamerenpaar mit diesem Strukturelement getrennt werden: (1a) und (1b) unterscheiden sich erheblich; z. B. schmelzen sie bei 122 bzw. 97–100 °C.

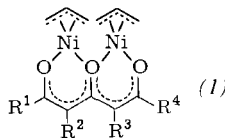


O. J. Scherer und M. Püttmann

Angew. Chem. 91, **741** ... 742 (1979)

Synthese, Trennung und Charakterisierung eines Aminophosphan-Rotameren-paares

Zwei eng benachbarte Nickelatome und zwei daran gebundene η^3 -Allylgruppen enthalten die Komplexe vom Typ (1), die aus den Triketonen über deren Thalliumsalze synthetisiert wurden. Komplexe dieser Art haben möglicherweise besondere katalytische Eigenschaften.

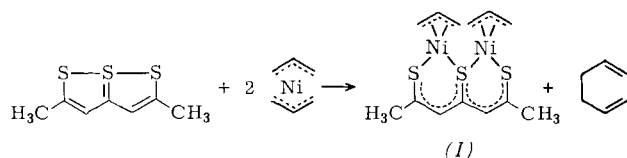


B. Bogdanović und M. Yus

Angew. Chem. 91, **742** ... 744 (1979)

Mono- und Bis(η^3 -allylnickel)-Derivate einiger 1,3,5-Triketone sowie des 1,8-Dihydroxyanthrachinons

Das erste metallorganische Derivat eines Trithioketons, der Dinickelkomplex (1), wurde wie unten gezeigt dargestellt. In (1) gibt es weder Ni—Ni- noch S—S-Bindungen; der Trithioligand ist verzerrt.

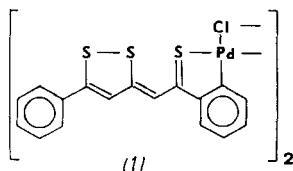


B. Bogdanović, C. Krüger und O. Kuzmin

Angew. Chem. 91, **744** ... 745 (1979)

Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat

Als Edukt zur Synthese von Komplexen mit mehreren unterschiedlichen Metallatomen kann Verbindung (1) dienen, die durch *ortho*-Palladiierung aus Trithiapentalen entsteht. (1) bildet z. B. mit MoCl_5 quantitativ das (noch nicht näher untersuchte) $[(1) \cdot \text{MoCl}_3]_x$.

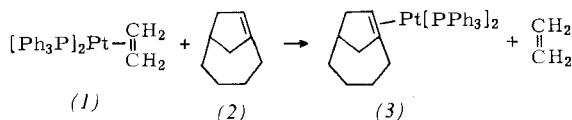


B. Bogdanović, C. Krüger und P. Locatelli

Angew. Chem. 91, **745** ... 746 (1979)

Ein *ortho*-palladiierter Komplex des 2,5-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalens

Die reversible Stabilisierung eines Bredt-Olefins gelang erstmals mit einer Platin(0)-Verbindung. Im Komplex (3) (Röntgen-Strukturanalyse) hat das Olefin die gleiche Konformation wie freies (2) (Kraftfeldrechnungen). CS_2 bildet aus dem Komplex isomerenfreies (2) zurück.

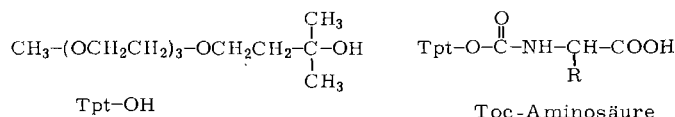


E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer und R. Keese

Angew. Chem. 91, **746** ... 747 (1979)

Metallkomplexe von Bredt-Olefinen: Synthese und Struktur von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bis(triphenylphosphan)platin(0)

Vorteile beim Arbeiten mit Peptiden bietet eine neue Schutzgruppe. In ihr sind Strukturmerkmale und Eigenschaften von Triethylenglykol-Resten (Solubilisierung) und *tert*-Butyl-Gruppen (Säurelabilität) vereinigt.

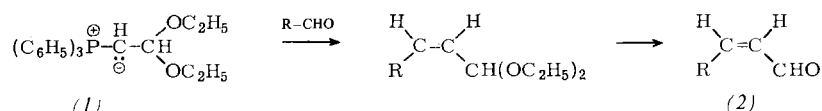


H. Anzinger, M. Mutter und E. Bayer

Angew. Chem. 91, **747** ... 748 (1979)

Solubilisierende, säurelabile Peptidschutzgruppen

Für *cis*- α,β -ungesättigte Aldehyde (2) – bisher nur in bescheidenem Umfang zugänglich – gibt es jetzt eine allgemein anwendbare, weitgehend stereoselektive Aufbaumethode. Ausgangsstoff ist der (1) zugrundeliegende Aldehyd.



H. J. Bestmann, K. Roth und M. Ettlin-ger

Angew. Chem. 91, **748** (1979)

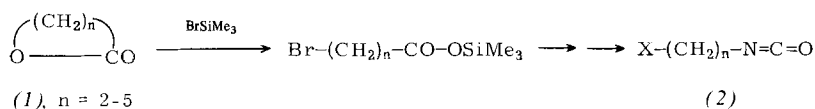
Stereoselektive Synthese für *Z*- α,β -ungesättigte Aldehyde

Zugang zu α,ω -funktionalisierten Derivaten, z. B. den anders kaum erhältlichen ω -Halogenalkylisocyanaten (2), X = Br, I, bietet die Spaltung von Lactonen (1) mit Brom- oder Iodtrimethylsilan.

H. R. Kricheldorf

Angew. Chem. 91, **749** (1979)

Ringöffnung von Lactonen und cyclischen Carbonaten mit Brom- oder Iodtrimethylsilan

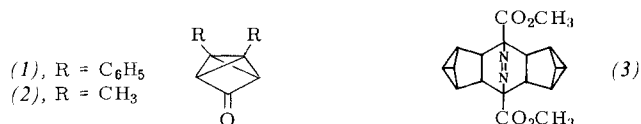


Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Brückenbindung in Bicyclobutanen wurden an den Modellverbindungen (1) bis (3) untersucht. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge dieser Bindung und dem Interplanarwinkel.

H. Irngartinger und K. L. Lukas

Angew. Chem. 91, **750** (1979)

Bindungsverhältnisse in Bicyclo[1.1.0]butanderivaten

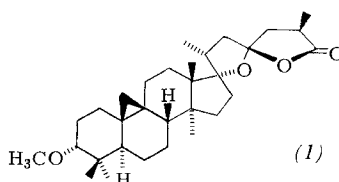


Der kristalline Belag auf der Rinde der Weißtanne – ein augenfälliger und in großer Menge zu isolierender Naturstoff – ist erstaunlicherweise erst jetzt untersucht worden. Dieser „Tannfarbstoff“ erwies sich als das neue Triterpen Abietospiran (1).

W. Steglich, M. Klaar, L. Zechlin und H. J. Hecht

Angew. Chem. 91, **751** (1979)

Abietospiran, das Triterpen der Weißtannrinde (*Abies alba*)

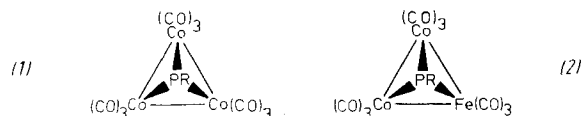


Elektrochemische, röntgenographische und ESR-Untersuchungen der Metall-Metall-Wechselwirkung in den Clustern (1) und (2), R = C₆H₅, führen zu konsistenten Ergebnissen und bestätigen die deutliche energetische Separation von M—M- und M—Ligand-Bindung.

H. Beurich, Th. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 91, **751**...752 (1979)

Experimente zur HOMO-LUMO-Natur von Metall-Metall-Bindungen

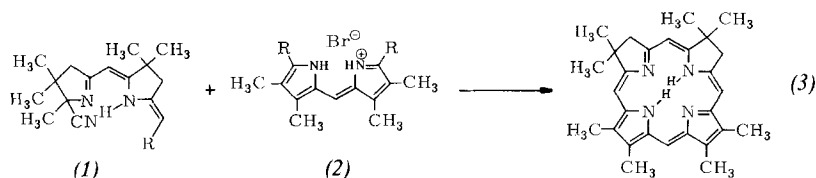


Die erste Synthese eines Isobakteriochlorins, der Modellverbindung (3), gelang durch Vereinigung der corrinoide A/B-Komponente (1) (R = CN oder COO-*t*Bu) mit dem porphinoide Partner (2) (R = Br). Isobakteriochlorine interessieren u. a. im Zusammenhang mit der Biosynthese von Vitamin B₁₂.

F.-P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W.-D. Woggon, K. Jones und A. R. Battersby

Angew. Chem. 91, **752**...754 (1979)

Ein synthetischer Zugang zum Strukturtyp des Isobakteriochlorins

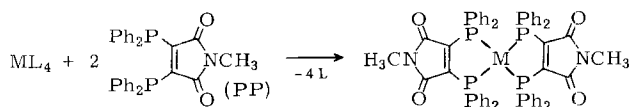


Eine neuartige Redoxreaktion und nicht ein einfacher Ligandenaustausch ist die unten formulierte Umsetzung für M = Pd oder Pt und L = PPh₃; die äußerst empfindlichen Produkte sind als M²⁺[(PP)⁻]₂ anzusehen. Aus Ni(CO)₄ entsteht hingegen das stabile Ni(PP)₂.

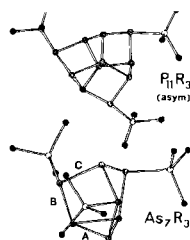
W. Bensmann und D. Fenske

Angew. Chem. 91, **754**...755 (1979)

Radikalische Komplexe von Palladium und Platin mit Bisphosphan-Derivaten des Maleinsäureanhydrids



Die überraschend einfach erhältlichen Phosphor- bzw. Arsen-Polycyclen $P_{11}R_3$ und As_7R_3 ($R = SiMe_3$) könnten als Komplexbildner Bedeutung erlangen. Sie entstehen aus reinem Na_3P_{11} oder Cs_3P_{11} bzw. Rb_3As_7 durch Reaktion mit überschüssigem Me_3SiCl in Toluol.

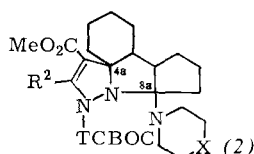
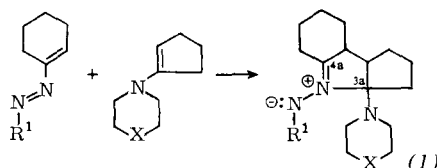


H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönlle, M. Binnewies und K. Peters

Angew. Chem. 91, **755**...756 (1979)

Neue polycyclische Phosphane und Arsane: $P_{11}(SiMe_3)_3$ und $As_7(SiMe_3)_3$

Die Ausnahmestellung von Diazadienen bei der Cycloaddition – bei Azinen ($—CH=N=N—CH—$) schon länger bekannt – wurde jetzt auch bei Azoalkenen nachgewiesen. Sie reagieren unter $[3+2]$ - und „criss-cross“-Cycloaddition zu (1) bzw. (2).

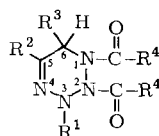


S. Sommer

Angew. Chem. 91, **756**...757 (1979)

$[3+2]$ -Cycloadditionen von Azoalkenen an Enamine – „criss-cross“-Cycloadditionen an Azoalkene

Ein Schritt auf dem Weg zum „aromatischen“ 1,2,3,4-Tetrazin könnte die Synthese der ersten 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazine (1) sein. Sie wurden aus Azoalkenen und Azodicarbonsäureestern erhalten. Bisher waren nur 1,4,5,6-Tetrahydro-Derivate bekannt, die sich nicht dehydrieren ließen.



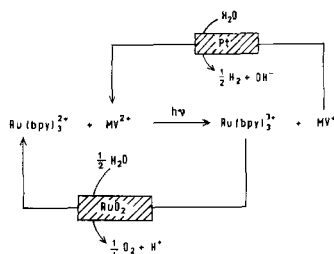
(1)

S. Sommer und U. Schubert

Angew. Chem. 91, **757**...759 (1979)

$[4+2]$ -Cycloadditionen von Azoalkenen an Azodicarboxylverbindungen, ein neuer einfacher Weg zum 1,2,3,4-Tetrazin-System

Ein komplettes System zur Wasserzerlegung durch Licht (250W-Lampe) besteht aus den Katalysatoren Pt und RuO_2 sowie dem Sensibilisator $Ru(bpy)_3^{2+}$ und dem Acceptor Methylviologen (MV^{2+}). 150 ml Lösung ergaben in 3 h 0.6 ml H_2 und 0.3 ml O_2 .

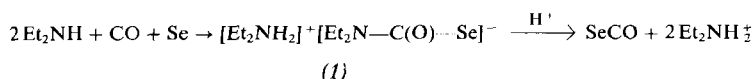


K. Kalyanasundaram und M. Grätzel

Angew. Chem. 91, **759**...760 (1979)

Cyclische Wasserspaltung in H_2 und O_2 durch sichtbares Licht mit gekoppelten Redoxkatalysatoren

Fast quantitativ entsteht $SeCO$ aus dem leicht in situ erhältlichen Selenolcarbammat (1) und Schwefelsäure. Ältere Verfahren erforderten hohe Temperaturen und komplizierte Apparaturen und ergaben schlechte Ausbeuten.

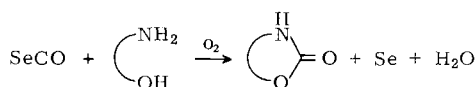
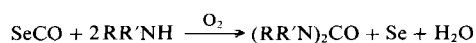


K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai und N. Sonoda

Angew. Chem. 91, **760**...761 (1979)

Neue Synthese von Carbonylselenid

Für die ersten Umsetzungen von $SeCO$ mit organischen Verbindungen wurden Amine und Aminoalkohole gewählt. $SeCO$ erwies sich hierbei als Carbonylierungsreagens.



K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai und N. Sonoda

Angew. Chem. 91, **761** (1979)

Reaktionen von Carbonylselenid mit Aminen und Aminoalkoholen zu Harnstoffen und cyclischen Carbamaten

NO_4^{3-} ist das bisher „kleinste“ tetraedrische Oxoanion, wie eine Röntgen-Strukturanalyse an mühsam gezüchteten Na_3NO_4 -Kristallen ergab. Die N—O-Abstände (139 pm) sind kleiner als erwartet (ca. 150 pm); die Verkürzung kann nur auf der Einfachbindung überlagerten polaren Wechselwirkungen beruhen. Demnach ließen sich die Bindungslängen in PO_4^{3-} , SO_4^{2-} oder ClO_4^- auch ohne $pd-\pi$ -Bindungsanteile erklären.

M. Jansen

Angew. Chem. 91, **762** (1979)

Kristallstruktur von Na_3NO_4

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

Konkordanz (August-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den August-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.		Angew. Chem.		Angew. Chem.	
91 (1979)		Int. Ed. Engl. 18 (1979)		91 (1979)		Int. Ed. Engl. 18 (1979)	
597	N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy und P. Lechtken	572		656	A. Müller, Theng Khing Hwang und H. Bögge	628	
613	J. L. Dye	587		657	G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi und U. Methong	619	
625	R. W. Hoffmann	563		658	K. Krohn	621	
634	M. G. Bezrukov	599		659	J. Kiwi und M. Grätzel	624	
646	H. Prinzbach, C. Rücker und H. Fritz	611		661	W. P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzzenberg	626	
648	G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta und R. Malhotra	612		662	M. Herberhold und P. D. Smith	631	
649	G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi und J. Sommer	614		663	H. Werner und K. Leonhard	627	
649	G. Hammen und M. Hanack	614		664	B. Busse und K. G. Weil	629	
650	F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella und H. G. Viehe	615		669	R. Humphry-Baker, M. Grätzel, P. Tundo und E. Pelizzetti	630	
651	Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi und H. G. Viehe	616		670	D. Sternbach, M. Shibuya, F. Jaisli, M. Bonetti und A. Eschenmoser	634	
652	P. Haspra, A. Sutter und J. Wirz	617		672	M. Shibuya, F. Jaisli und A. Eschenmoser	636	
654	J. Mulzer, G. Brüntrup und A. Chuchowski	622		673	F. Jaisli, D. Sternbach, M. Shibuya und A. Eschenmoser	637	
655	H. Brunner und W. Pieronczyk	620		675	M. Schlosser und Huynh Ba Tuong	633	
656	F.-P. Montforts und S. Ofner	632		676	F. Vögtle und W. M. Müller	623	

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. Theising, E. Vogel, K. Weissertel

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 40 36 Telex 465 516 vchwh d
Verlag und Anzeigenabteilung:
Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 40 31 Telex 465 516 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 6,5% 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. Second-class postage paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Airfreighted 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