

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

92/ 3
1980

Entwicklungen bei anorganischen Pigmenten

Inhalt - Zuschriften

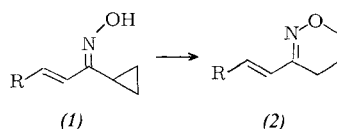
Das bisher reinste Niob überhaupt wurde in einem dreistufigen Prozeß aus käuflichem reinem Niob hergestellt und n-aktivierungsanalytisch charakterisiert. Zur Messung des Cr-, Fe- und Co-Gehalts wurden der Probe nach 42 d Bestrahlung und Oberflächendekontamination Trägerelemente zugesetzt. Nach chemischer Trennung ließen sich die drei Elemente gamma-spektroskopisch bestimmen (Nachweisgrenze 10 ppt, 1.5 ppb bzw. 4.0 ppt). Gehaltsbereiche von fünf Proben: Cr 10–24.7 ppt, Fe 2–6.6 ppb, Co 4–19.0 ppt.

W. G. Faix, V. Krivan und K. Schulze

Angew. Chem. 92, **194** ... 195 (1980)

Extreme Analytik: Bestimmung von Cr, Fe und Co im ppb- und ppt-Bereich zur Prüfung der Herstellungsverfahren für hochreines Niob

Einen neuen Zugang zu 1,2-Oxazinen vom Typ (2) eröffnet die Umlagerung der Oxime (1), die ihrerseits aus den entsprechenden Ketonen erhalten werden. R = (substituiertes) Aryl.

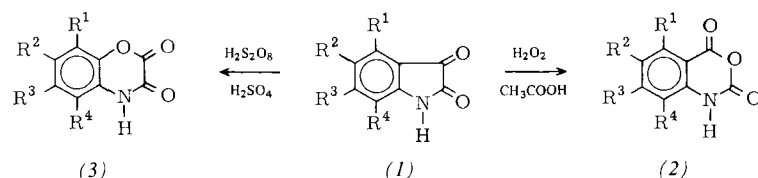


C. N. Rentzea

Angew. Chem. 92, **195** ... 196 (1980)

Umlagerung von Cyclopropylketonoximen zu 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazinen

Isomere Produkte je nach Oxidationsmittel werden aus Isatinen (1) erhalten: H₂O₂/Eisessig führt zu Isatensäureanhydriden (2), H₂S₂O₈/H₂SO₄ dagegen zu 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazinen (3). Üblicherweise wird (1) mit dem toxischen Chromtrioxid zu (2) oxidiert.

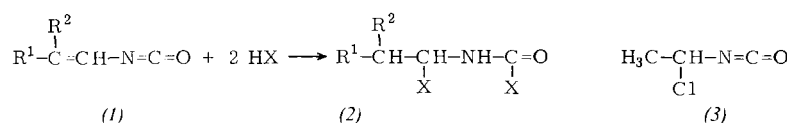


G. Reibenweber und D. Mangold

Angew. Chem. 92, **196** ... 197 (1980)

Oxidation von Isatinen zu Isatensäureanhydriden und 2,3-Dioxo-1,4-benzoxazinen

Neue difunktionelle Synthesebausteine vom Typ (2) und (3) können nach zwei Methoden hergestellt werden. Edukte sind (1) sowie *N*-*tert*-Butyl-*N*-vinyl-carbamidsäurechlorid. (3) befindet sich im Gleichgewicht mit (2a), R¹ = R² = H, X = Cl.

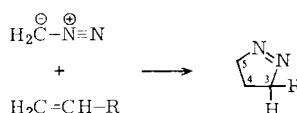


K.-H. König, Ch. Reitel und K.-H. Feuerherd

Angew. Chem. 92, **197** ... 198 (1980)

Synthese von α-Halogenalkylcarbamidsäurehalogeniden

Weißer Fleck auf der Karte der Cycloadditionen werden immer seltener. Die bisher vernachlässigte Titelreaktion wurde nun an einfachen Modellsystemen untersucht; MO-Berechnungen bestätigen die experimentell gefundene Bildung 3-substituierter 1-Pyrazoline (R = H, *n*-Butyl, Benzyl).

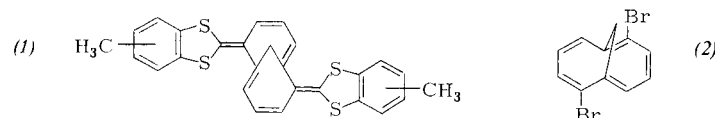


R. Huisgen, J. Koszinowski, A. Ohta und R. Schiffer

Angew. Chem. 92, **198** ... 199 (1980)

Cycloadditionen der Diazoalkane an 1-Alkene

Strukturelemente eines Tetrathiafulvalens und eines Chinodimethans enthält die Titelverbindung (1), die als Donorkomponente für CT-Komplexe in Frage kommt. Die Synthese geht vom Dibromid (2) aus, das das „Mittelstück“ beisteuert.



R. Neidlein und H. Zeiner

Angew. Chem. 92, **199** ... 200 (1980)

Synthese eines homologen Tetrathiafulvalens mit zentraler Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,5,8-tetraen-2,7-diyliden-Gruppe

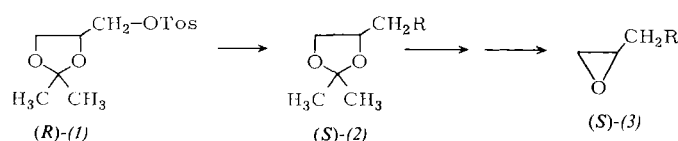
Die enzymatische Freisetzung von *N*-Acetyl-α-D-neuraminsäure im NMR-Spektrometer ermöglichte es erstmals, die für unmeßbar schnell gehaltene Mutarotation dieses biochemisch wichtigen Zucker-Derivats zu messen. Bis vor kurzem wurde angenommen, daß in wäßriger Lösung ausschließlich die β-Form existiert.

H. Friebohn, M. Supp, R. Brossmer, G. Keilich und D. Ziegler

Angew. Chem. 92, **200** ... 201 (1980)

¹H-NMR-Untersuchungen zur Mutarotation der *N*-Acetyl-D-neuraminsäure

Optisch aktive Epoxide wie (3) sind nützliche Bausteine für die Synthese komplizierter chiraler Naturstoffe. Der wohl einfachste Weg zu (*S*)-(3) führt von D-Mannit über Diisopropylidenmannit, (*R*)-(1), (*S*)-(2) und durch Ringöffnung erhaltene isomere Bromide.

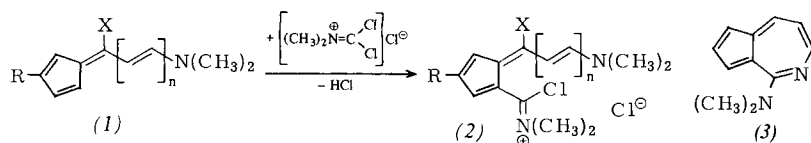


U. Schmidt, J. Talbiersky, F. Bartkowiak und J. Wild

Angew. Chem. 92, **201** ... 202 (1980)

Synthese monosubstituierter (*S*)-Oxirane von hoher optischer Reinheit

Neue Schlüsselverbindungen für einfache Synthesen ungesättigter Carbo- und Heterocyclen sind die Chlorformamidinium-chloride (2). Beispielsweise reagiert (2), $R = X = H$, $n = 1$, mit NH_3 zu (3).

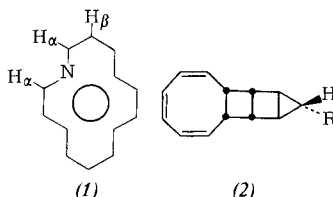


K. Hafner und H.-P. Krimmer

Angew. Chem. 92, **202**... 204 (1980)

Synthese carbo- und heterocyclischer π -Elektronensysteme mit pentafulvenoiden Chlorformamidinium-chloriden

Ein aromatisches Vinylloges des Pyridins, Aza[14]annulen (1), wurde in vielstufiger Synthese aus dem Tetracyclus (2), $R = H$, gewonnen. Das konformativ bewegliche (1) existiert in Lösung in zwei nicht trennbaren Formen (Verhältnis 4:1). In der Hauptkomponente besetzt der Stickstoff wie im länger bekannten Aza[18]annulen eine interne Position.

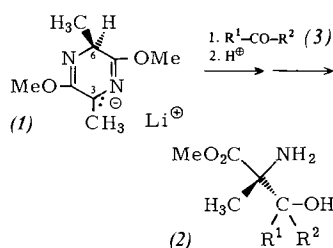


H. Röttle und G. Schröder

Angew. Chem. 92, **204**... 205 (1980)

Aza[14]annulene

Optisch aktive, nicht natürlich vorkommende Aminosäuren interessieren z. B. als potentielle Enzymhemmer oder Pharmazeutika. Umsetzung des aus *cyclo*-(L-Ala-L-Ala) erhältlichen lithiierten Lactimethers (1) mit Carbonylverbindungen und Hydrolyse ergibt die α -Methylserine (2) (und Alanin).

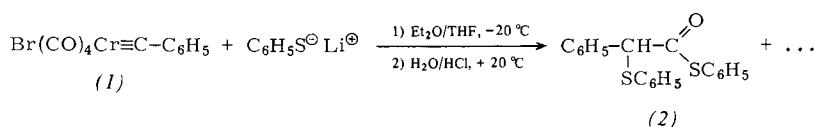


U. Schöllkopf, W. Hartwig und U. Groth

Angew. Chem. 92, **205**... 206 (1980)

Enantioselektive Synthese von α -Methylserinen

Thiophenolat reagiert mit dem Carbinkomplex (1) weder wie Phenolat noch wie Selenophenolat [die $PhCH_2-COOPh$ bzw. $(CO)_5Cr(PhSeSePh)$ und $(CO)_4Cr(\mu-SePh)_2Cr(CO)_4$ ergeben], sondern unerwartet unter Doppeladdition zum Thiolester (2).

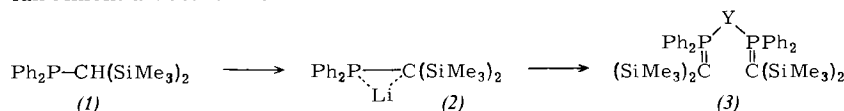


E. O. Fischer und W. Röhl

Angew. Chem. 92, **206** (1980)

Doppeladdition eines Nucleophils an Carbin- und Carbonyl-C-Atom: *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)thioacetat aus *trans*-Bromotetracarboxyl(phenylcarbin)chrom und Thiophenolat

Potentielle Chelatbildner sind die neuartigen Phosphor-„Doppelylide“ vom Typ (3), $Y = CH_2$, $(CH_2)_2$, PPh . Ihre Entstehung läßt sich über die Titelverbindung (2) deuten, die aufgrund ihrer Reaktionsweise als Lithiumsalz eines Phosphoran-Anions anzusehen ist.

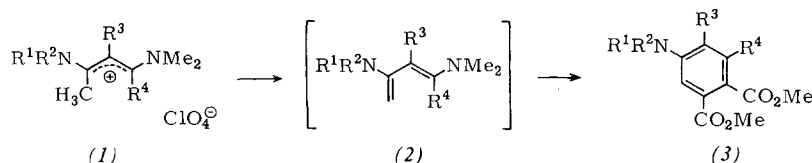


R. Appel und G. Haubrich

Angew. Chem. 92, **206**... 207 (1980)

Lithium[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphoranid, ein Baustein für die Synthese von Bis(methylenphosphoranen)

„Elektronenreiche“ Butadiene (2) lassen sich durch Deprotonierung von 1-Methylvinamidiniumsalzen (1) mit NaH erzeugen und als Cycloaddukte abfangen, z. B. (3).

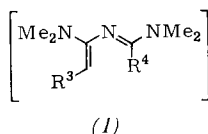


R. Gompper und U. Heinemann

Angew. Chem. 92, **207**... 208 (1980)

1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene aus 1-Methylvinamidiniumsalzen

Einfache Synthesen zahlreicher substituierter Pyridine und Pyrimidine werden durch Cycloadditionen an die aus Azavinamidiniumsalzen erzeugten Diaminoazabutadiene (1) ermöglicht. Die Isolierung von (1) gelang noch nicht.



R. Gompper und U. Heinemann

Angew. Chem. 92, **208**... 209 (1980)

1,3-Bis(dimethylamino)-2-azabutadiene aus 1-Alkyl-2-azavinamidiniumsalzen

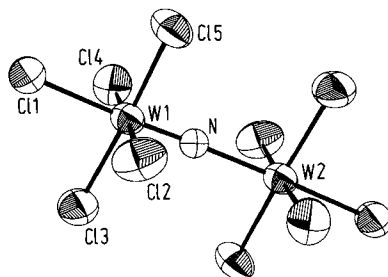
Das unterschiedliche thermodynamische Verhalten von geradkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit anderen Verbindungen ist speziell für Stofftrennungsprozesse wichtig. Eine Erweiterung der Flory-Theorie ermöglicht jetzt eine konsistente Beschreibung der Exzeßgrößen für Mischungen isomerer Alkane mit Cyclohexan und die Voraussage dieser Größen für die nicht experimentell erfaßten Druck- und Temperaturbereiche.

A. Heintz, R. N. Lichtenthaler und K. Schäfer

Angew. Chem. 92, **209**...211 (1980)

Einfluß der Isomerie von Alkanen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Cyclohexan/Alkan-Mischungen

Als erster zweikerniger μ -Nitridokomplex des Wolframs erwies sich jetzt die Titelverbindung, die in einer langsamen Nebenreaktion bei der Darstellung von $\text{AsPh}_4[\text{WNCI}_4]$ entsteht.



F. Weller, W. Liebelt und K. Dehnicke

Angew. Chem. 92, **211** (1980)

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$, ein μ -Nitridokomplex mit Wolfram(v) und Wolfram(vi)

Als difunktioneller Initiator für die anionische 1,4-Polymerisation von 1,3-Dienen ist die Titelverbindung (1) geeignet, weil sie – als erste ihrer Art – in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist.

sec-Bu-CH₂-CPhLi-*m*-C₆H₄-CPhLi-CH₂-*sec*-Bu (1)

G. Schulz und H. Höcker

Angew. Chem. 92, **212** (1980)

1,3-Bis(1-lithio-3-methyl-1-phenylpentyl)benzol, eine in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliche Organodilithiumverbindung

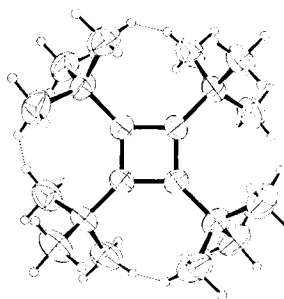
Als Cluster mit „ausgeglichener Elektronenanzahl“ bildet Tetra-*tert*-butyltetrahedran bei Elektronenentnahme überraschend das gleiche Radikalkation wie Tetra-*tert*-butylcyclobutadien. Die spontane Valenzisomerisierung läßt sich anhand der berechneten Ladungsverteilung erläutern.

H. Bock, B. Roth und G. Maier

Angew. Chem. 92, **213**...214 (1980)

Strukturänderung bei Oxidation: Einebnung des Tetrahedran-C₄-Clusters

Der Vierring im kinetisch stabilisierten Tetra-*tert*-butylcyclobutadien hat fast gleich lange Seiten und ist außerdem gefaltet. Vielleicht ist sogar Cyclobutadien selbst durch Ringfaltung „stabilisiert“. – Die früher untersuchten Derivate weisen zwei lange und zwei kurze Seiten auf.

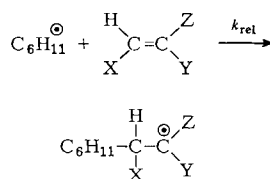


H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier

Angew. Chem. 92, **214**...215 (1980)

Struktur des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens

Optimale Bedingungen für die radikalische Copolymerisation von Alkenen können jetzt vorhergesagt werden. Erforderlich ist die Messung von k_{rel} für die Addition des Cyclohexyl-Radikals (mit der „Quecksilbermethode“), das mit den Copolymerisationsparametern Q_i und e_i der Alkene in linearer Beziehung steht.

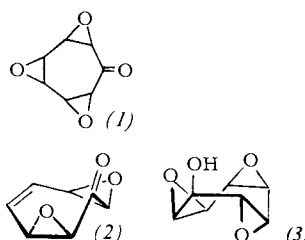


B. Giese und J. Meixner

Angew. Chem. 92, **215**...216 (1980)

Korrelation zwischen Radikalreaktivitäten und Copolymerisationsparametern

Die drei stereoisomeren Triepoxycycloheptanone (1), die sich u. a. in Trioxonine sowie in potentiell „tris-homobenzenoide“ Carbenium-Ionen umwandeln lassen könnten, wurden getrennt synthetisiert: Die beiden „symmetrischen“ Isomere aus dem gut zugänglichen (2), das unsymmetrische Isomer aus (3).

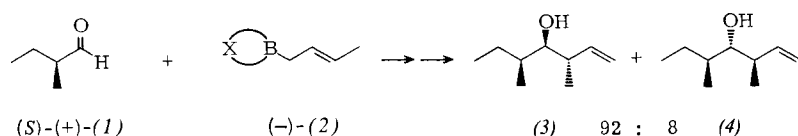


W. Seppelt, H. Fritz, Ch. Rücker und H. Prinzbach

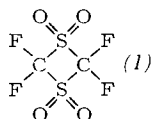
Angew. Chem. 92, **216**...218 (1980)

„ α,α,α' “, „ α,β,α' “ und „ α,α,β' “-Trioxa-tris- σ -homotropen

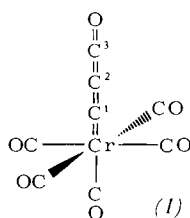
Durch Kombination von chiralem Aldehyd (1) und chiralem Reagens (2) (von 2-*exo*-3-*exo*-Dihydroxy-3-*endo*-phenylbornan abgeleitet) konnte bei der Bildung der Alkohole (3) und (4) eine Diastereoselektivität von ca. 11:1 erreicht werden. Hier wirken Cram-Präferenz und chirale Steuerung des Reagens zusammen.



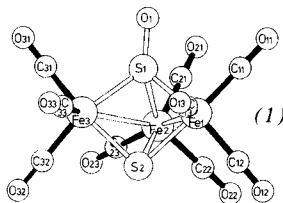
Das kleinste perfluorierte cyclische Disulfon (1) wurde jetzt durch Oxidation des entsprechenden cyclischen Disulfids mit $\text{CrO}_3/\text{HNO}_3$ erhalten. (1) zeichnet sich durch ungewöhnlich hohe Symmetrie aus.



Ein Chromkomplex mit einem carbenanalogen Cumulen-Liganden konnte isoliert und charakterisiert werden: (1), bei Raumtemperatur einige Zeit stabil, wurde aus dem Propiolsäure-Derivat $\text{AgC}\equiv\text{CCO}_2\text{Na}$ hergestellt.

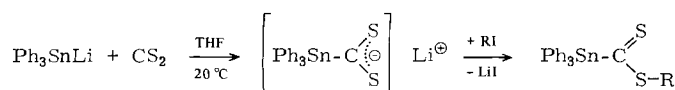


Die erste Verbindung mit dem Liganden SO, der Cluster (1), kann als Zwischenstufe der Reduktion von Sulfid zu Sulfid durch Eisen-carbonylwasserstoffe aufgefaßt werden. Die Gruppierung Fe_3SO interessiert als Modell für die Chemisorption von SO_2 an Metalle.

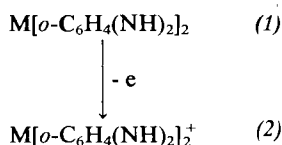


Für die Laserisotopentrennung beim Uran erscheint die UF_6 -Photodissoziation als besonders aussichtsreich. In einer neuen Apparatur gelang die direkte Spaltung von (50 g) UF_6 mit UV-Licht in UF_5 und hochreines Fluor fast quantitativ (39 h). Prinzipiell sollte es daher möglich sein, bei der Laserisotopentrennung ohne Fänger („Scavenger“) auszukommen und Fluor im Kernbrennstoff-Kreislauf zurückzugewinnen.

Die erste Reaktion eines Heteroallens mit einem Triorganozinn-Anion wurde am Beispiel von Ph_3SnLi und CS_2 realisiert. Das Addukt ließ sich mit MeI oder EtI abfangen.



Nur der Ligand und nicht das Metall ist direkt an der lichtinduzierten Oxidation der ungeladenen, diamagnetischen Komplexe (1) zu den Kationen (2) beteiligt. Die Oxidationsstufe des Metalls ($\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$) ändert sich nicht. Solche Systeme interessieren u. a. als Modelle für biochemische Redoxreaktionen.



R. W. Hoffmann und H.-J. Zeiß

Angew. Chem. 92, **218**...223 (1980)

Erhöhung der 1,2-asymmetrischen Induktion bei C—C-Verknüpfungen durch Verwendung chiraler 2-Butenylboronsäureester

R. Seelinger und W. Sundermeyer

Angew. Chem. 92, **223**...224 (1980)

Perfluor- und Perchlordisulfen

H. Berke und P. Härter

Angew. Chem. 92, **224**...225 (1980)

Komplexstabilisierung von 3-Oxo-propadienyliden (C_3O) mit Pentacarbonylchrom(0)

L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 92, **225**...226 (1980)

Erstmalige Fixierung des instabilen Schwefelmonoxids in einem Cluster: Synthese und Struktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})\text{O}$

F. S. Becker und E. Jacob

Angew. Chem. 92, **226**...227 (1980)

Direkte Photolyse von Uranhexafluorid als präparativ nutzbare endotherme Reaktion

P.-R. Bolz, U. Kunze und W. Winter

Angew. Chem. 92, **227**...228 (1980)

Nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Carbondisulfid

A. Vogler und H. Kunkely

Angew. Chem. 92, **228**...229 (1980)

Photooxidation der Liganden von Bis(*o*-semichinondiimin)nickel(II) und -platin(II)

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

Konkordanz (Februar-Hefte 1980)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Februar-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. In. Ed. Engl.		Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
92 (1980)		19 (1980)		92 (1980)		19 (1980)
75	K. Weissmerl	79		131	H. Hoberg und C. Fröhlich	145
83	H.-G. Schwick und H. Haupt	87		132	H. Hoberg und F. Aznar	146
95	H. W. Vollmann	99		133	H. Eggerer, W. Giesemann und H. Aigner	136
106	R. Hoppe	110		134	H. J. Bestmann, G. Schmid und E. Wilhelm	136
122	H. W. Roesky, H. Zamankhan, J. W. Bats und H. Fuess	125		135	W. Weber und A. de Meijere	138
123	W. Schwertfeger und G. Siegemund	126		136	H. Bock, J. Mintzer, J. Wittmann und J. Russow	147
123	U. Hertenstein	127		138	D. Günther und D. Bosse	130
124	K. von Werner und H. Blank	128		138	J. Sander und K. Clauß	131
125	F. A. Wunder und E. I. Leupold	126		139	C. Angst, M. Kajiware, E. Zass und A. Eschenmoser	140
126	F. Cavagna, A. Linkies, H. Pietsch und D. Reuschling	129		141	J. E. Johansen, C. Angst, C. Kratky und A. Eschenmoser	141
127	F. Cavagna, U.-H. Felcht und E. F. Paulus	132		143	P. Naab, R. Lattmann, C. Angst und A. Eschenmoser	143
128	T. Maier und H. Mildenerger	137				
129	H. Wissmann und H.-J. Kleiner	133				
130	L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg und G. Sheldrick	134				

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. Riekert, H. Schmidbaur, J. Theising, E. Vogel, K. Weissmerl

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 21 vom 1. 10. 1979.



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: \$ 175.00 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., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441