

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**92/ 5**  
**1980**

## Inhalt - Aufsätze

**Das zeitliche Verhalten chemischer Reaktionen** läßt sich mit modernen numerischen Methoden und leistungsfähigen Computern simulieren; dabei kann den Rechnungen eine größere Zahl von Elementarreaktionen zugrundegelegt werden. Oft ist es ratsam, ein „Reaktionsmodell“ anzuwenden, das nur die Elementarreaktionen berücksichtigt, über die der größte Teil des Umsatzes verläuft. Als Beispiele werden die Pyrolyse von Alkanen und die Oxidation von CO besprochen.

K. H. Ebert, H. J. Ederer und G. Isbarn

Angew. Chem. 92, **331**...342 (1980)

Computersimulierung der Kinetik komplizierter Gasphasenreaktionen

**Zum Studium hydrophober Wechselwirkungen, als Modell für Enzyme**, zur Mikroverkapselung von Wirk- und Aromastoffen, zur Steigerung des Ernteertrags von Getreide, für die Säulenchromatographie und für viele andere Zwecke mehr lassen sich Cyclodextrine, ihre Einschlußverbindungen und ihre Derivate verwenden.

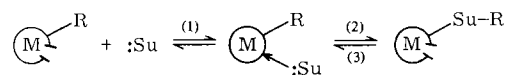


W. Saenger

Angew. Chem. 92, **343**...361 (1980)

Cyclodextrin-Einschlußverbindungen in Forschung und Industrie

**Teilschritte homogenkatalytischer Prozesse**, z. B. die Gleichgewichte (1) und (2)/(3) [Su = Substrat], lassen sich an Alkylnickel-, -cobalt- und -eisenverbindungen studieren, die mit  $\text{PMe}_3$  stabilisiert sind.

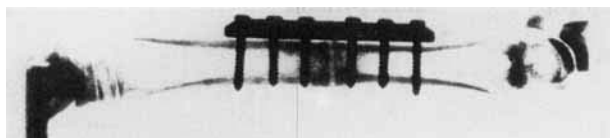


H.-F. Klein

Angew. Chem. 92, **362**...375 (1980)

Trimethylphosphan-Komplexe des Nickels, Cobalts und Eisens – Modellverbindungen für die Homogenkatalyse

**Polymerkohlenstoff, durch Thermolyse synthetischer organischer Polymere erzeugt**, zeichnet sich durch außerordentliche Werkstoffeigenschaften aus. Besonders vorteilhaft sind Verstärkungsfasern aus Polymerkohlenstoff für Verbundkörper, speziell für biokompatible C/C-Verbundkörper.



E. Fitzer

Angew. Chem. 92, **375**...386 (1980)

Thermischer Abbau von Polymeren bis zum elementaren Kohlenstoff – ein Weg zu Werkstoffen der Zukunft

# Inhalt - Zuschriften

**Materialien zur digitalen Informationsspeicherung** sind „in“. Amorphe Silbersilicate, aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  unter  $\geq 1800$  bar  $\text{O}_2$  bei  $600^\circ\text{C}$  erschmolzen, zeigen nach einem Formierungsprozeß bistabiles Schaltverhalten. Der jeweils eingestellte Speicherzustand bleibt ohne Haltestrom bestehen; vermutlich sind „Silbercluster“ von Bedeutung.

M. Jansen und H. H. Käs

Angew. Chem. 92, **386**...387 (1980)

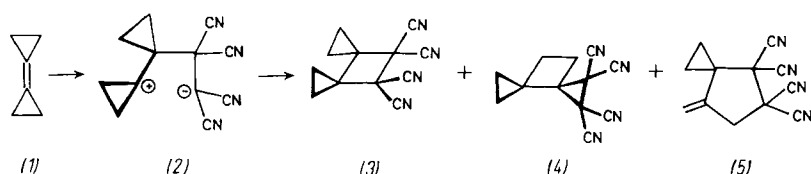
Amorphe Silbersilicate, Speicherelemente mit niedriger Schaltfeldstärke

**Das neuerdings gut zugängliche Bicyclopropylen (1)** empfiehlt sich als Synthon u. a. zum Aufbau von Dispiro-Verbindungen. (1) reagiert sehr glatt mit einer Reihe elektronenarmer Doppelbindungssysteme. So bildet es mit Tetracyanethylen – vermutlich über das Zwitterion (2) – die Produkte (3), (4) und (5). Mit Chlorsulfonylisocyanat und Phenyltriazolindion werden nur zwei Cycloadditionstypen realisiert.

W. Weber, I. Erden und A. de Meijere

Angew. Chem. 92, **387**...388 (1980)

Drei Variationen der [2+2]-Cycloaddition von Bicyclopropylen

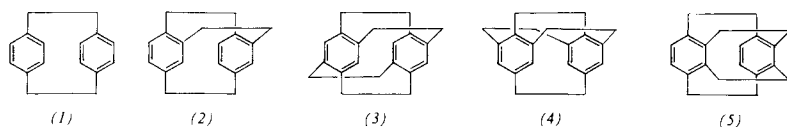


**Wie Cyclohexatrien- und nicht wie Benzol-Derivate** können sich geeignet verklammerte Benzolringe verhalten. Während nicht-anellierte Arene normalerweise keine Additionsreaktionen eingehen, bilden (1), (2) und (3) mit reaktiven Dienophilen Diels-Alder-Addukte. Bei (4) und (5) ist dies aus sterischen Gründen nicht möglich.

A. F. Murad, J. Kleinschroth und H. Hopf

Angew. Chem. 92, **388**...389 (1980)

Cyclophane als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen



**Falsche Schlüsse über die Relevanz einer Teilreaktion** bei heterogenkatalytischen Umsetzungen können gezogen werden, wenn man diese Teilreaktion für sich allein kinetisch untersucht. So wird Ethylen an einem unmodifizierten Ag-Katalysator zu Ethylenoxid oxidiert, das zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  „nachverbrennen“ kann. Ethylenoxid – unter den gleichen Bedingungen getrennt untersucht – isomerisiert dagegen zu Acetaldehyd. Offenbar blockiert Ethylen die dafür erforderlichen Zentren des Katalysators.

G. Prauser, G. Fischer und K. Dialer

Angew. Chem. 92, **389**...390 (1980)

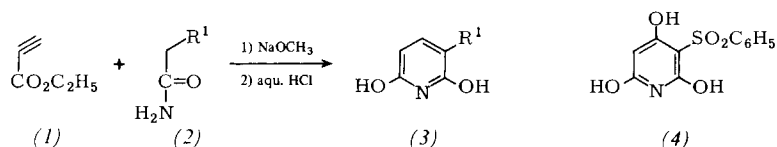
Acetaldehyd als Hauptprodukt der Oxidation von Ethylenoxid an einem Silberkontakt

**Eine variationsfähige Synthese für 4,5-unsubstituierte Pyridine** geht von Propiolsäureester (1) aus. Die Diole (3) lassen sich in Dichloride und diese in Diamine umwandeln. Triamine sind aus Malonester und (2),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , über die Triole (4) erhältlich.

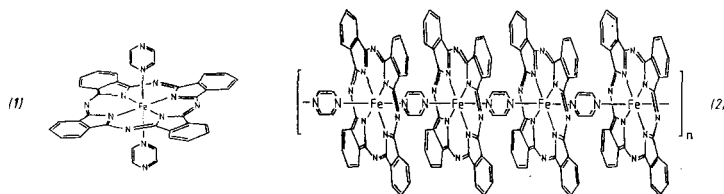
W. Jünemann, H.-J. Opgenorth und H. Scheuermann

Angew. Chem. 92, **390**...391 (1980)

Aminopyridine



**Synthese und Eigenschaften eindimensionaler Leiter** sind von aktuellem Interesse. Jetzt gelang die Herstellung von (1) und einem Polymer (2), in welchem PcFe- und Pyrazingruppen miteinander abwechseln. Die physikalischen Eigenschaften von (2) deuten auf eine hohe Elektronendelokalisation über die Pyrazinbrücken hin.

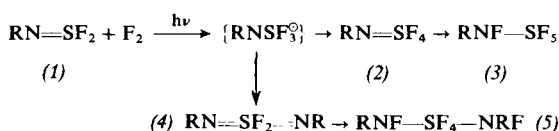


O. Schneider und M. Hanack

Angew. Chem. 92, **391** ... 393 (1980)

Phthalocyaninatoeisen mit Pyrazin als zweizähnigem Brückenliganden

**Einen guten Zugang zur stark reaktiven Fluorverbindung (2)** eröffnet die Umsetzung von (1) mit Fluor in Pyrex-Gefäßen unter UV-Bestrahlung. In Metall-Autoklaven werden bereits ohne Bestrahlung (3), (4) und andere Produkte erhalten ( $R = C_2F_5$ ).

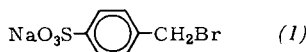


I. Stahl, R. Mews und O. Glemser

Angew. Chem. 92, **393** ... 394 (1980)

Neue Aspekte der Umsetzung von Difluor-schwefelimiden mit Fluor

**Eine löslichkeitsvermittelnde, polare Schutzgruppe für Peptidsynthesen**, 4-Sulfobenzyl, vereinigt die Vorzüge der solubilisierenden Sulfo- und der schützenden Benzylfunktion. Die neue Schutzgruppe wird mit dem im 100g-Maßstab zugänglichen Natrium-4-(brommethyl)benzolsulfonat (1) in Salze *N*-geschützter Aminosäuren und Peptide eingeführt.

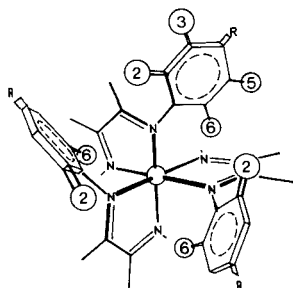


A. Hubbuch, R. Bindewald, J. Föhles, V. K. Naithani und H. Zahn

Angew. Chem. 92, **394** ... 395 (1980)

4-Sulfobenzyl, eine neue Carboxyschutzgruppe

**Als Beitrag zum Thema „Konformation und Katalyse“** interessieren Struktur und Verhalten des Komplexes  $(dad)_3FeI_2$ . Die starre Konformation der aromatischen Gruppen spiegelt sich in den NMR-Signalen von H-6 bei  $\delta \approx 6.1$  und H-2 bei  $\delta \approx 4.4$  (!) wider. (In der Skizze sind drei N-Substituenten weggelassen worden.)

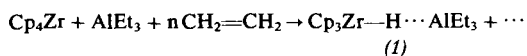


H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz und M. Feigel

Angew. Chem. 92, **395** ... 396 (1980)

Starre Phenylgruppen-Konformation in Komplexen

**Mindestens 10000 Polyethylenmoleküle pro Zirkoniumatom** sind mit einem Ziegler-Katalysator aus  $Cp_2ZrMe_2$  und  $[Al(Me)O]_n$  zu erhalten. Das Molekulargewicht des Polymers liegt je nach den Bedingungen zwischen 100000 und 200000. Bisher sind alle Befunde, auch die Isolierung des Komplexes (1), mit folgender Vorstellung in Einklang: Ein Molekül Organozirkoniumverbindung diffundiert in ein Assoziat aus Aluminoxanen. H-Übertragung führt zu Zirkoniumhydriden, aus denen durch Ethylenanlagerung Alkylverbindungen und damit aktive Zentren entstehen.

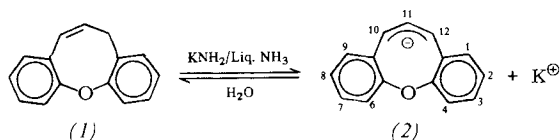


H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer und R. Woldt

Angew. Chem. 92, **396** ... 402 (1980)

„Lebende Polymere“ bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität

Die Bindungsverhältnisse im Anion (2) konnten  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch geklärt werden. (2), dessen zentraler Ring 10  $\pi$ -Elektronen enthält, ist weitgehend als konventionelles System anzusehen, in welchem sich die negative Ladung vor allem an der Allyleinheit befindet. Vermutlich ist der Heterocyclus in (2) abgewinkelt.

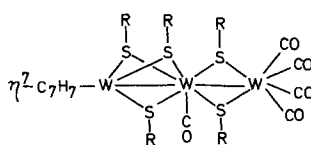


A. G. Anastassiou und H. S. Kasmai

Angew. Chem. 92, **402**...403 (1980)

Direkte Beobachtung des Dibenz[*b,g*]oxocinid-Ions; eine nicht aromatische  $(4n+2)\pi$ -Spezies

Neuartige „nichtcyclische Dreikerncluster“ (1)–(3) entstehen neben anderen Produkten bei der Umsetzung der Thiolate  $\text{Pb}(\text{SR})_2$  oder des Selenols  $\text{HSeC}_6\text{H}_5$  mit  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ . Der ungewöhnliche Molekülaufbau ist durch Röntgen-Strukturanalyse an (2) gesichert.



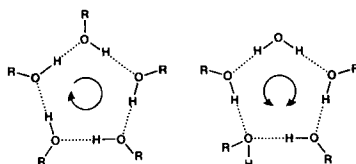
(1),  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$   
(2),  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$   
(3),  $\text{SeC}_6\text{H}_5$  statt SR

L. R. Krauth-Siegel, W. Schulze und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 92, **403**...404 (1980)

Ungewöhnlich verbrückte Wolframkomplexe mit  $\text{W}(\text{ER})_2\text{W}(\text{ER})_3\text{W}$ -Gerüst ( $\text{E} = \text{S}$  oder  $\text{Se}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

Der entscheidende Einfluß des kooperativen Effekts auf Bildung und Ausrichtung von H-Brücken wurde durch Röntgen-Strukturanalyse eines OH-Clusters in  $\alpha$ -Cyclodextrin-Hexahydrat bestätigt. Diese Struktur enthält drei Ringe aus H-Brücken. In zwei davon sind die Wechselwirkungen homodrom (gleichlaufend), in einer antidrom (gegenlaufend).

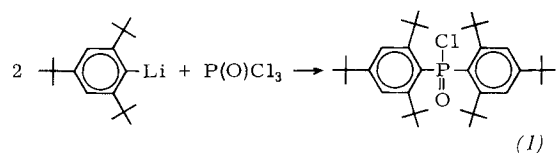


W. Saenger und K. Lindner

Angew. Chem. 92, **404**...405 (1980)

OH-Cluster mit circular angeordneten, homodromen Wasserstoffbrückenbindungen

Zwei Benzolringe mit Bootform sind in der hochsubstituierten Verbindung (1) nachgewiesen worden. Bisher wurden solche Verzerrungen höchstens bei überbrückten Benzolringen beobachtet.

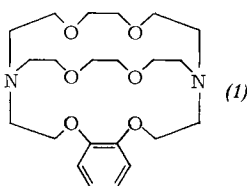


M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi

Angew. Chem. 92, **405**...406 (1980)

Ein Beispiel für starke räumliche Überfüllung: Röntgen-Strukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphinsäurechlorid

Rekordwerte bei der Trennung von Calcium-Isotopen werden mit einem Ionenaustauscher erreicht, der den Cryptanden (1) enthält. Diese Ergebnisse lassen die chemische Voranreicherung von schweren Ca-Isotopen im anwendungstechnisch interessanten Maßstab erstmals realistisch erscheinen.

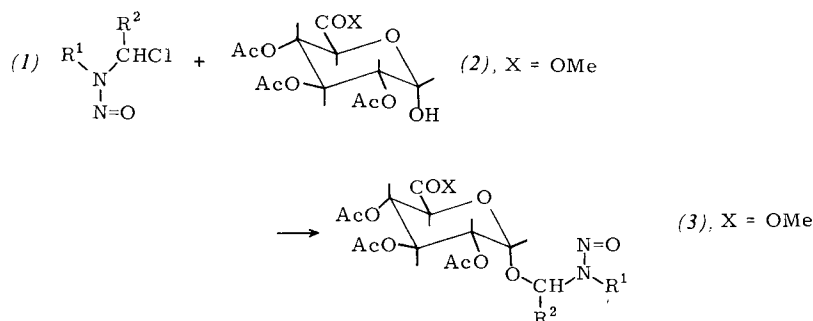


K. G. Heumann und H.-P. Schiefer

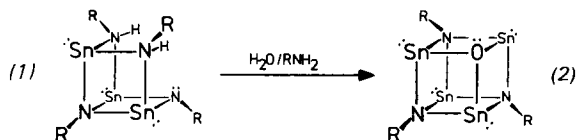
Angew. Chem. 92, **406**...407 (1980)

Calcium-Isotopenseparation an einem Kunstharz-Ionenaustauscher mit Cryptand-Ankergruppe

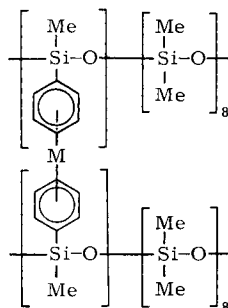
Um das Schicksal von Nitrosoaminen im Körper klären zu können, wurden die Titelverbindungen (3) aus den Edukten (1) und (2) synthetisiert. Xenobiotica werden bekanntlich im Organismus hydroxyliert und, an Glucuronsäuren gebunden, ausgeschieden; möglicherweise sind Verbindungen wie (3) aber auch Transportformen.



Das Heterocuban-Derivat (2), R = *t*Bu, das durch partielle Hydrolyse des „offenen Käfigs“ (1) erzeugt wurde, ist eines der wenigen Beispiele für Cubane, deren Skelett aus drei Elementen besteht. Zum Strukturbeweis diente u. a. die „Isosterie“ des  $AlMe_3$ -Addukts mit dem Käfig  $(Sn-tBu)_4$ .

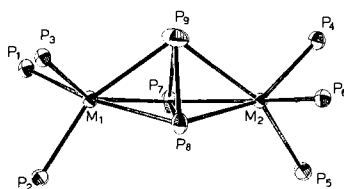


Die Verankerung von drei Arten von Metallatomen (Cr, V, Ti) im gleichen flüssigen Polymer sowie die Erzeugung der Spezies CrV sind jetzt gelungen, und zwar in Poly(methylphenylsiloxan) bei ca.  $-20^\circ C$  (UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen). Die Art der Bindung ist nebenstehend und auf der 1. Umschlagseite dieses Heftes skizziert.



Drastische Strukturänderungen in einem anionischen Carbonylmasscluster können durch geringe Änderungen der Säure-Base-Eigenschaften des Systems hervorgerufen werden. In der kristallinen Titelverbindung (Röntgen-Strukturanalyse) sind kantenverbrückende CO-Gruppen in den Clustereinheiten vorhanden. Aus dem IR-Spektrum in Ether wird dagegen auf ein Gleichgewicht zwischen (wenig) Clustern dieser Art und (überwiegend) Clustern mit endständigen CO-Gruppen geschlossen.

Kationische Tripeldeckerkomplexe triphos- $M^1$ -*cyclo*- $P_3$ - $M^2$ -triphos, in denen  $M^1$  und  $M^2$  4d- und 5d-Metalle sind, unterscheiden sich in ihren magnetischen Eigenschaften zum Teil stark von den bekannten Komplexen mit 3d-Metallen. Die Abweichung beim Komplex mit  $M^1 = Rh$ ,  $M^2 = Ni$  wird darauf zurückgeführt, daß die  $P_3$ -Gruppe nicht „zentriert“ ist.



H. Braun und M. Wießler

Angew. Chem. 92, **407**...408 (1980)

$\alpha$ -D-Glucuronide von 1-(*N*-Alkyl-*N*-nitrosoamino)alkylalkoholen

M. Veith und H. Lange

Angew. Chem. 92, **408**...409 (1980)

Ein cubanartiger  $Sn_4N_3O$ -Käfig

C. G. Francis, H. X. Huber und G. A. Ozin

Angew. Chem. 92, **409**...411 (1980)

Synthese von Organotrimetall-Polymeren mit der Trimetalldampf-Flüssigmatrix-Technik

H.-N. Adams, G. Fachinetti und J. Strähle

Angew. Chem. 92, **411**...412 (1980)

Durch Ionenpaarbildung beeinflusste Verteilung terminaler und brückenbildender CO-Gruppen in einem anionischen Carbonylmasscluster: Kristall- und Molekülstruktur von  $LiCo_3(CO)_{10} \cdot iPr_2O$

C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli und L. Sacconi

Angew. Chem. 92, **412**...413 (1980)

Tripeldecker-Komplexe von 4d- und 5d-Metallen mit *cyclo*-Triphosphor als  $\mu_3\eta^3$ -Ligand: Struktur und magnetische Eigenschaften

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

## Konkordanz (April-Hefte 1980)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den April-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. 92 (1980)		Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980)		Angew. Chem. 92 (1980)		Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980)
233	H. J. Gross und D. Riesner	231		316	M. Balci, H. Fischer und H. Günther	301
245	G. Kaupp	243		317	N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kam- be und F. Morimoto	308
277	G. L'abbé	276		318	H. Neudeck und K. Schlögl	308
290	P. Day	290		319	A. Albert und A. Dunand	310
302	M. Schlosser, H. Bosshardt, A. Walde und M. Stähle	303		320	J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bün- zel	318
303	M. Ratzenhofer und H. Kisch	313		321	H. Alper und T. L. Prince	311
303	B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Shel- drick und V. B. Koppenhagen	317		321	Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Wolter- mann	324
304	G. Schlingmann, B. Dresow, V. B. Koppen- hagen, W. Becker und W. S. Sheldrick	317		323	E. R. Cromie, G. Hunter und D. W. H. Rankin	312
305	D. Hoppe, L. Beckmann und R. Follmann	303		323	K.-H. Ostoja Starzewski und P. S. Pregosin	312
306	D. Lenoir und R. M. Frank	314		324	A. Shanzer, N. Shochet, D. Rabinovich und F. Frolov	322
307	W. Grimme und H. G. Köser	307		325	A. Shanzer	323
309	R. Kreher und G. Use	316		326	J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm und J. J. Zuckerman	309
310	G. Cordier, R. Cook und H. Schäfer	320				
310	H. Schnöckel	319				
313	R. Steudel, J. Steidel und J. Pickardt	321				
314	U. H. Brinker und I. Fleischhauer	304				
315	A. R. Katritzky, R. H. Manzo, J. M. Lloyd und R. C. Patel	306				

# 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. The-  
sing, E. Vogel, K. Weissmermel

### Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse  
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 1 4036 Telex 465 516 vchwh d

### Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 1 4031 Telex 465 516 vchwh d

**Adressenänderungen, Reklamationen:** Bitte der Stelle mitteilen, die  
die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortiments-  
buchhandlung oder dem Verlag.

**Abbestellungen:** Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des  
Kalenderjahres.

**Anzeigen:** Zur Zeit gilt die Anzeigenpreislise 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 mit-  
geteilt. *Geschäftsstelle der GDCh:* Postfach 900440, D-6000 Frank-  
furt. Telephon (0611) 791 71. Telex 412 526 gmelin d für gdch. Post-  
scheckkonto: 143671-600 Frankfurt.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder un-  
mittelbar an den Verlag.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Post-  
zeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem  
Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sorti-  
mentsbuchhandel. 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