

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

**92/ 5
1980**

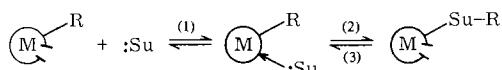
Inhalt - Aufsätze

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.

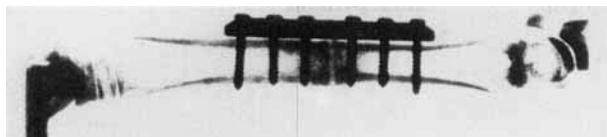
Zum Studium hydrophober Wechselwirkungen, als Modell für Enzyme, zur Mikroverkapselung von Wirk- und Aromastoffen, zur Steigerung des Ernteertrags von Getreide, für die Säulenchromatographie und für viele andere Zwecke mehr lassen sich Cyclodextrine, ihre Einschlußverbindungen und ihre Derivate verwenden.



Teilschritte homogenkatalytischer Prozesse, z. B. die Gleichgewichte (1) und (2)/(3) [Su = Substrat], lassen sich an Alkylnickel-, -cobalt- und -eisenverbindungen studieren, die mit PMe_3 stabilisiert sind.



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



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

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

Computersimulation der Kinetik komplizierter Gasphasenreaktionen

W. Saenger

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

Cyclodextrin-Einschlußverbindungen in Forschung und Industrie

H.-F. Klein

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

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

E. Fitner

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

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

Inhalt - Zuschriften

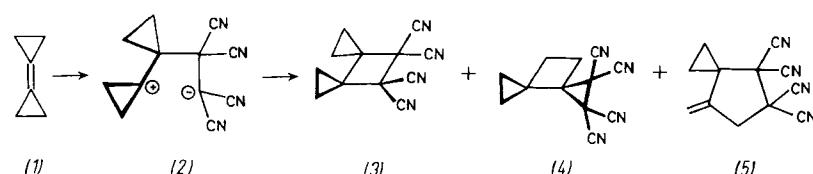
Materialien zur digitalen Informationsspeicherung sind „in“. Amorphe Silbersilicate, aus Ag_2O und SiO_2 unter ≥ 1800 bar O_2 bei 600°C erschmolzen, zeigen nach einem Formierungsprozeß bistabiles Schaltverhalten. Der jeweils eingesetzte Speicherzustand bleibt ohne Haltestrom bestehen; vermutlich sind „Silbercluster“ von Bedeutung.

M. Jansen und H. H. Käs

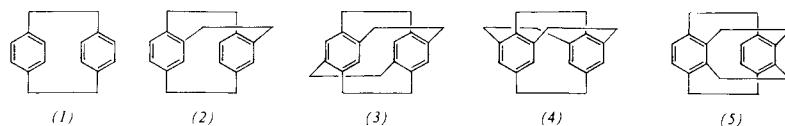
Angew. Chem. 92, 386...387 (1980)

Amorphe Silbersilicate, Speicherelemente mit niedriger Schaltfeldstärke

Das neuerdings gut zugängliche Bicyclopropyldien (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 Tetra-cyanethylen – vermutlich über das Zwitterion (2) – die Produkte (3), (4) und (5). Mit Chlorsulfonylisocyanat und Phenyltriazolindion werden nur zwei Cycloadditionstypen realisiert.



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.



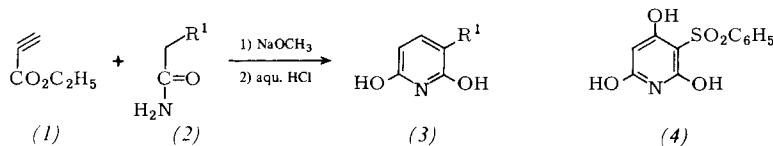
Falsche Schlüsse über die Relevanz einer Teilreaktion bei heterogenkatalytischen Umsetzungen können gezogen werden, wenn man diese Teilreaktion für sich allein kinetisch untersucht. So wird Ethylen an einem unmodifizierten Ag-Katalysator zu Ethylenoxid oxidiert, das zu CO_2 und H_2O „nachverbrennen“ kann. Ethylenoxid – unter den gleichen Bedingungen getrennt untersucht – isomerisiert dagegen zu Acetaldehyd. Offenbar blockiert Ethylen die dafür erforderlichen Zentren des Katalysators.

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

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

Cyclophane als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen

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.



G. Prauser, G. Fischer und K. Dialer

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

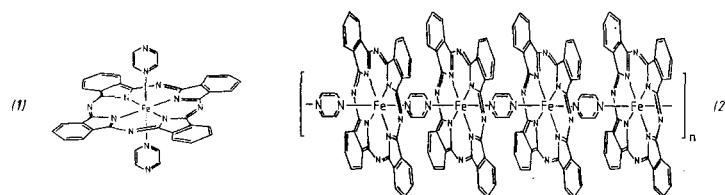
Acetaldehyd als Hauptprodukt der Oxidation von Ethylenoxid an einem Silberkontakt

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

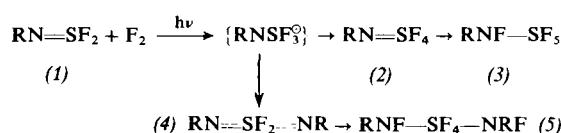
Angew. Chem. 92, 390...391 (1980)

Aminopyridine

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

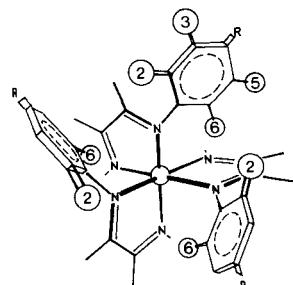
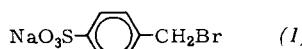


Einen guten Zugang zur stark reaktiven Fluorverbindung (2) eröffnet die Umsetzung von (1) mit Fluor in Pyrex-Gefäßen unter UV-Bestrahlung. In Metall-Autoklaven werden bereits ohne Bestrahlung (3), (4) und andere Produkte erhalten ($R = C_2F_5$).

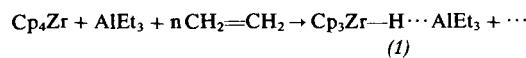


Eine löslichkeitsvermittelnde, polare Schutzgruppe für Peptidsynthesen, 4-Sulfonylbenzyl, vereinigt die Vorteile der solubilisierenden Sulfo- und der schützenden Benzylfunktion. Die neue Schutzgruppe wird mit dem im 100g-Maßstab zugänglichen Natrium-4-(brommethyl)benzolsulfonat (1) in Salze *N*-geschützter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

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.)



Mindestens 10000 Polyethylenmoleküle pro Zirconiumatom 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 Organozirconiumverbindung diffundiert in ein Assoziat aus Aluminoxanen. H-Übertragung führt zu Zirconiumhydriden, aus denen durch Ethylenanlagerung Alkylverbindungen und damit aktive Zentren entstehen.



O. Schneider und M. Hanack

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

Phthalocyanatoeisen mit Pyrazin als zweizähnigem Brückenliganden

I. Stahl, R. Mews und O. Glemser

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

Neue Aspekte der Umsetzung von Difluoroschwefelimidinen mit Fluor

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

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

4-Sulfonylbenzyl, eine neue Carboxyschutzgruppe

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

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

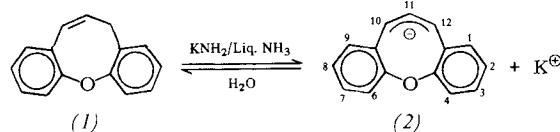
Starre Phenylgruppen-Konformation in Komplexen

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

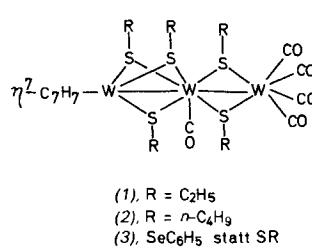
Angew. Chem. 92, 396 ... 402 (1980)

„Lebende Polymere“ bei Ziegler-Katalysatoren extrem erster Produktivität

Die Bindungsverhältnisse im Anion (2) konnten ¹H-NMR-spektroskopisch ge-klärt werden. (2), dessen zentraler Ring 10 π -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.



Neuartige „nichtcyclische Dreikerncluster“ (1)-(3) entstehen neben anderen Produkten bei der Umsetzung der Thiolate $Pb(SR)_2$ oder des Selenols $HSeC_6H_5$ mit $\eta^7-C_7H_7W(CO)_2I$. Der ungewöhnliche Molekülaufbau ist durch Röntgen-Strukturanalyse an (2) gesichert.

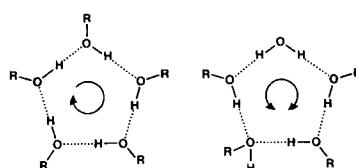


A. G. Anastassiou und H. S. Kasmal

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

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

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

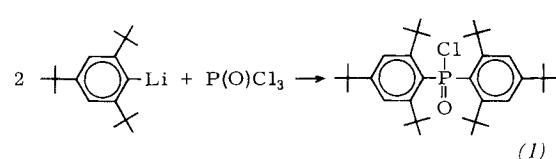


W. Saenger und K. Lindner

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.

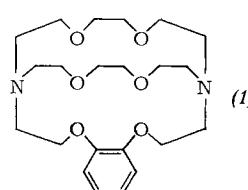


M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi

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.

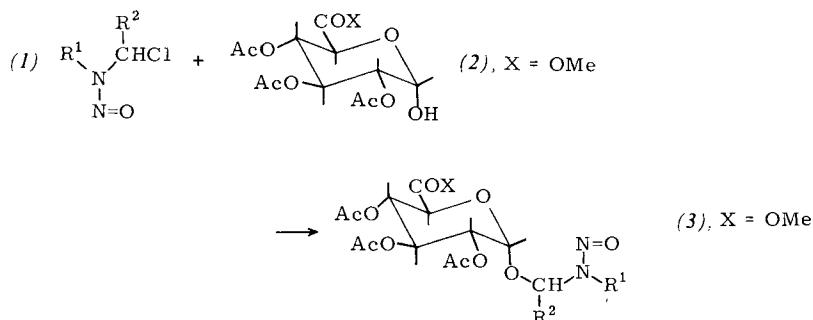


K. G. Heumann und H.-P. Schiefer

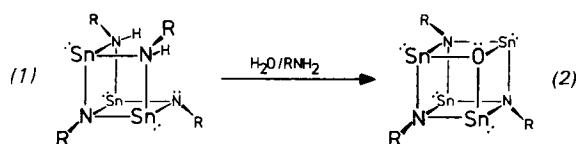
Angew. Chem. 92, 406...407 (1980)

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

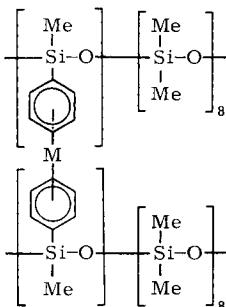
Um das Schicksal von Nitrosoaminen im Körper klären zu können, wurden die Titelverbindungen (3) aus den Edukten (1) und (2) synthetisiert. Xenobiotica werden bekanntlich im Organismus hydroxyliert und, an Glucuronsäuren gebunden, ausgeschieden; möglicherweise sind Verbindungen wie (3) aber auch Transportformen.



Das Heterocuban-Derivat (2), $\text{R} = t\text{Bu}$, 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 $(\text{Sn}-t\text{Bu})_4$.



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(methylphenylsioxan) bei ca. -20°C (UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen). Die Art der Bindung ist nebenstehend und auf der 1. Um- schlagseite dieses Heftes skizziert.



H. Braun und M. Wießler

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

α,β -D-Glucuronide von 1-(*N*-Alkyl-*N*-nitrosoamino)alkylalkoholen

M. Veith und H. Lange

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

Ein cubanartiger $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig

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

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

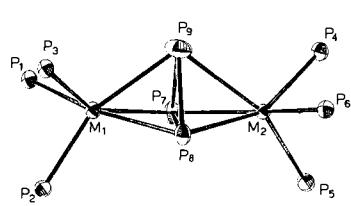
Synthese von Organotrimetall-Polymeren mit der Trimetalldampf-Flüssigmatrixt-Technik

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 Carbonylmetallcluster: Kristall- und Molekülstruktur von $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot i\text{Pr}_2\text{O}$

Kationische Tripeldeckerkomplexe **triphos- $\text{M}^1\text{-cyclo-P}_3\text{-M}^2\text{-triphos}$** , 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 $\text{M}^1 = \text{Rh}$, $\text{M}^2 = \text{Ni}$ wird darauf zurückgeführt, daß die P_3 -Gruppe nicht „zentriert“ ist.



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 μ,η^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.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl.	Angew. Chem.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
92 (1980)	19 (1980)	92 (1980)	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. Kambe und F. Morimoto	308
277 G. L'abbé	276	318 H. Neudeck und K. Schlägl	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. Bünzel	318
303 M. Ratzenhofer und H. Kisch	313	321 H. Alper und T. L. Prince	311
303 B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Sheldrick und V. B. Koppenhagen	317	321 Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann	324
304 G. Schlingmann, B. Dresow, V. B. Koppenhagen, 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. Frolow	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. Thesing, E. Vogel, K. Weisermel

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14036 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 14031 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 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) 791 71. Telex 412 526 gmelin d für gdch. Postcheckkonto: 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

