

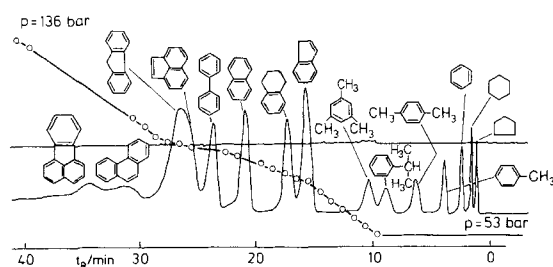
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

92/ 8
1980

Inhalt - Aufsätze

Die Verwendung hochverdichteter Gase im kritischen Temperaturbereich als mobile Phasen bietet bei der Trennung schwerflüchtiger oder thermisch instabiler Substanzen bedeutende Vorteile, z. B. für Oligomerentrennungen und in der Erdölindustrie.



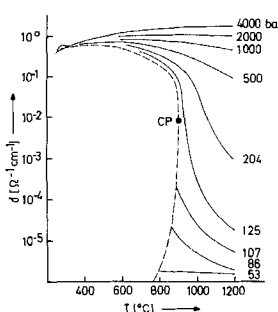
U. van Wassen, I. Swaid und G. M. Schneider

Angew. Chem. 92, **585**...598 (1980)

Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen der Fluidchromatographie (SFC) [Neue analytische Methoden (19)]

Ähnliche elektrische Eigenschaften wie kristalline oder amorphe feste Halbleiter haben geschmolzenes ionisches CsAu und kovalentes Se sowie einige expandierte Metalle. Für den (kontinuierlichen) Übergang zu „halbleitendem“ Verhalten sind Änderungen der chemischen Wechselwirkung und damit der Nahordnung der Flüssigkeitsstruktur bei Variation von Temperatur, Dichte oder Konzentration von grundlegender Bedeutung.

Untersuchungen der statischen und dynamischen Struktur von Salzschnmelzen und deren Zusammenhang mit den makroskopischen Eigenschaften ergeben ein konsistentes, wenn auch noch unvollkommenes Bild – insbesondere des Übergangs vom Isolator zum Ionenleiter bei der Verdichtung von Salzdampf.



F. Hensel

Angew. Chem. 92, **598**...611 (1980)

Flüssige Metalle und flüssige Halbleiter

K. Tödheide

Angew. Chem. 92, **612**...625 (1980)

Der Einfluß von Dichte und Temperatur auf die Eigenschaften reiner geschmolzener Salze

An Alchemie erinnern druckinduzierte Valenzänderungen in SmS, da nach dem elektronischen Übergang die vorher matt schwarze Substanz golden glänzt. Als eine neue Erscheinung fluktuiert der Valenzzustand von Sm sehr rasch zwischen zwei Elektronenkonfigurationen. Phasen mit sogenannter homogen gemischter Valenz könnten sich als besonders wirksame Katalysatoren erweisen.

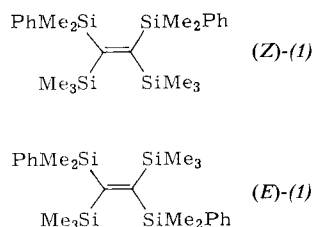
A. Jayaraman

Angew. Chem. 92, **626**...631 (1980)

Änderungen des Valenzzustandes in lanthanoidhaltigen Systemen unter hohem Druck

Inhalt - Zuschriften

Daß die rasche *cis-trans*-Isomerisierung von (1) über Radikale verläuft, wird durch Befunde an der Stammverbindung nahegelegt. Sie bildet durch H-Abstraktion (z. B. aus dem Lösungsmittel) das ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikal $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\dot{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2$.



H. Sakurai, H. Tobita, M. Kira und Y. Nakadaira

Angew. Chem. 92, **632** (1980)

Ungewöhnlich schnelle *cis-trans*-Isomerisierung eines tetrasilylierten Ethylens; Radikalentstehung während der Rotation

Als die bisher aktivsten synthetischen Homogenkatalysatoren erwiesen sich Lösungen von EtAlCl_2 und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, welche die Dimerisation von Propylen bewirken. Die Katalysatoren sind ca. 1000mal aktiver als 1963 unter ungünstigen experimentellen Bedingungen gefunden wurde. Die auf Raumtemperatur extrapolierte Umsatzzahl/s beträgt ca. 60000; zum Vergleich: Hexokinase 100, Katalase 80000, Carboanhydrase 600000.

B. Bogdanović, B. Spliethoff und G. Wilke

Angew. Chem. 92, **633** (1980)

Dimerisation von Propylen mit Katalysatoren, die Aktivitäten wie hochwirksame Enzyme entfalten

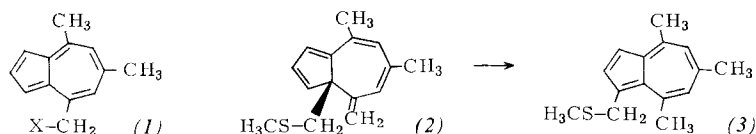
Die Extraktion von Naturstoffen mit komprimiertem Kohlendioxid hat bereits Eingang in die Technik gefunden. Studien an der Modellsubstanz α -Tocopherolacetat ergaben, daß ihre Löslichkeit 1) mit steigendem Druck in flüssigem und in überkritischem CO_2 steigt und 2) sich relativ wenig ändert, wenn CO_2 bei konstantem Druck von unterkritischen auf überkritische Temperaturen erwärmt wird.

Z. Alwani

Angew. Chem. 92, **633**...634 (1980)

Löslichkeitsverhalten von schwerflüchtigen biochemischen Stoffen in komprimiertem Kohlendioxid

In 4-Stellung funktionalisierte Azulene (1) sind über das Sulfoniumsalz (1), $\text{X} = \text{SMe}_2^+\text{BF}_4^-$, zugänglich geworden. Bei der Umlagerung dieses Salzes zu (3) läßt sich das Dihydro-Derivat (2) isolieren, dessen Entstehung im Zusammenhang mit der Sommelet-Umlagerung interessiert.

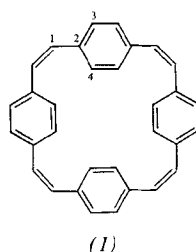


M. Müller, S. Braun und K. Hafner

Angew. Chem. 92, **635**...636 (1980)

Synthese und Umlagerung von Azulen-sulfoniumsalzen

Die Existenz peripherer Ringströme im Di- und im Tetraanion von (1) gibt sich NMR-spektroskopisch zu erkennen. In (1), dem Di- und dem Tetraanion absorbiert H-3 (außen) bei $\delta = 7.37, 9.26$ bzw. 4.48 und H-4 (innen) bei 7.37, -7.07 (!) bzw. 12.76. Unter bindungstheoretischen Aspekten überrascht besonders, daß sich eine Perimeterkonjugation über Benzoleinheiten „hinweg“ bildet.

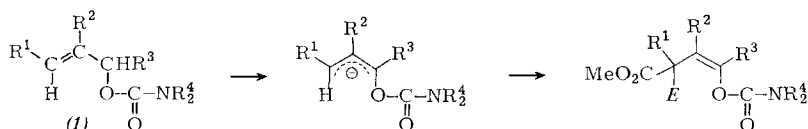


W. Huber, K. Müllen und O. Wennerström

Angew. Chem. 92, **636**...637 (1980)

Dianion und Tetraanion von [24]Paracyclophanetetraen – neue ungewöhnliche Perimetersysteme

Neue Homo-enolat-Äquivalente sind durch direkte Metallierung auch aus substituierten Allyloxy-Derivaten (1) zugänglich; der „Trick“ ist eine Acidifizierung der γ -Protonen durch die Schutzgruppe.

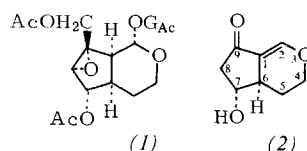


D. Hoppe, R. Hanco und A. Brönneke

Angew. Chem. 92, **637**...639 (1980)

Lithierte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-allylester als Homo-enolat-Äquivalente; Synthese geschützter 4-Oxoalkansäureester

Als optisch aktive Schlüsselverbindung für die Synthese von Naturstoffen, insbesondere Prostanoiden, interessiert der Ketoenolether (2). Er ist in nur zwei Schritten ohne zeitraubende Trennungen aus dem Catalpol-Derivat (1) erhältlich ($\text{G}_{\text{AC}} = \text{Tetraacetyl-}\beta\text{-D-glucopyranosyl}$).

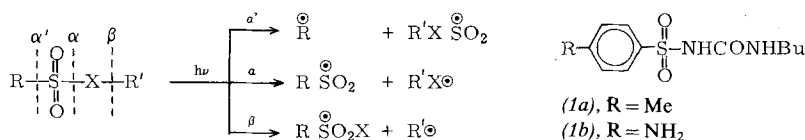


K. Weinges, H. von der Eltz und D. Tran-Viet

Angew. Chem. 92, **639**...640 (1980)

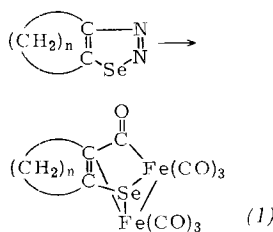
(6*R*,7*R*)-(–)-7-Hydroxy-3-oxabicyclo[4.3.0]non-1-en-9-on, ein leicht zugängliches und vielseitig verwendbares Zwischenprodukt

Aus photochemischen Untersuchungen an Modell-Sulfonamiden und Antidiabetica (1) wurde geschlossen, daß Lichtdermatosen bei Tolbutamid (1a) durch Reaktion von Radikalen (und SO₂) mit den Zellbestandteilen verursacht werden könnten; außerdem könnte (1a) als Hapten am Zellprotein angreifen.

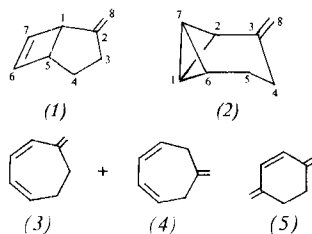


Zweidimensionale Polymer-Netzwerke vom Typ [Rh(Brücke)_{1/2}Cl⁻]_n sind in dem grünen, polykristallinen Material enthalten, das aus [Rh(CO)₂Cl]₂ und Brückenliganden wie 1,3-Diisocyanbenzol und 4,4'-Diisocyanidiphenylmethan erhalten wurde. Diese zweizähligen Liganden können keine Chelate bilden. Aussagen zur Struktur der Polymere wurden aus Röntgen-Pulveraufnahmen abgeleitet.

Komplexe eines neuen Typs, die Käfigverbindungen (1), n = 4, 5, 6, entstehen bei Raumtemperatur aus anellierten Selenadiazolen mit Fe₂(CO)₉. Die Komplexe (1) wandeln sich beim Erhitzen in bekannte Komplexe mit zwei Fe(CO)₃-Liganden um.

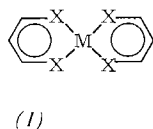


Die hochgespannten neuen Xylol-Isomere (1) und (2) sind interessante Objekte für mechanistische Studien. (1) isomerisiert thermisch zu (3) und (4), (2) bildet in *n*-Heptanlösung (1) [und dieses wenig (3) und (4)], in der Gasphase entstehen dagegen (3) und (4) auch direkt aus (2). Überraschend ist die Bildung von (5).

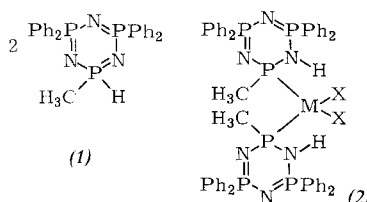


Um Steinkohle ¹³C-NMR-spektroskopisch untersuchen zu können, müssen lösliche Derivate hergestellt werden, in denen die ursprüngliche Struktur weitgehend erhalten bleibt. Die reduktive Methylierung mit solvatisierten Elektronen/¹³CH₃ genügt diesen Anforderungen. Aus dem Spektrum geht hervor, daß die Methylgruppen hauptsächlich an tertiären und quartären (benzyliischen) C-Atomen eingeführt wurden. – Die chemische Derivatisierung mit isoto-penmarkierten Gruppen dürfte sich auch zur Untersuchung von Polymeren eignen.

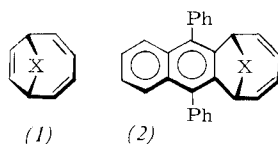
Planare, sterisch anspruchslose Ni-, Pd- und Pt-Komplexe vom Typ (1) – brauchbare Donor-Komponenten für CT-Komplexe – wurden aus Tetraethoxypropan, Ethanol, HCl, H₂S und MCl₂ synthetisiert. Die NMR-Spektren von Pt(pte)₂ (1), M = Pt, X = S, deuten auf starke Elektronendelokalisierung hin.



Die ersten Cyclotriphosphazene mit *P*-koordiniertem Metall (2) entstehen aus (1) mit PdCl₂ oder K₂PtCl₄ unter 1,2-H-Verschiebung. Von (2), M = Pd, X = Cl, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt. In den anderen metallierten Cyclotriphosphazenen ist das Metall (Li, Cu^I) *N*-koordiniert.



Grundsätzliche Unterschiede im Hinblick auf die Bicyclokonjugation bestehen zwischen den strukturell verwandten Systemen (1) und (2), X = NH. (1) ist bicyclokonjugiert, das maßgeschneiderte (2) – in Einklang mit theoretischen Überlegungen – nicht.



B. Weiß, H. Dürr und H. J. Haas

Angew. Chem. 92, **647** ... 649 (1980)

Photochemie von Sulfonamiden und Sulfonylharnstoffen: Ein Beitrag zum Problem der Lichtdermatosen

A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle und F. Frolow

Angew. Chem. 92, **649** ... 650 (1980)

Templat-Polymerisation von Rhodium(I) mit starren, gewinkelten Diisocyanid-Liganden

K. H. Pannell, A. J. Mayr, R. Hoggard und R. C. Pettersen

Angew. Chem. 92, **650** ... 651 (1980)

Reaktionen von Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen

D. Hasselmann und K. Loosen

Angew. Chem. 92, **651** ... 652 (1980)

Neue C₈H₁₀-Isomere: 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en und 3-Methylenbicyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan – thermische und metallkatalysierte Umlagerungen

M. W. Haenel, R. Mynott, K. Niemann, U.-B. Richter und L. Schanne

Angew. Chem. 92, **653** ... 654 (1980)

¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung einer [¹³C]methylierten Steinkohle

U. T. Mueller-Westerhoff und A. Alscher

Angew. Chem. 92, **654** ... 655 (1980)

Übergangsmetall-Komplexe von Malonaldehyd und Dithiomalonaldehyd

A. Schmidpeter, K. Blanck, H. Hess und H. Riffel

Angew. Chem. 92, **655** ... 656 (1980)

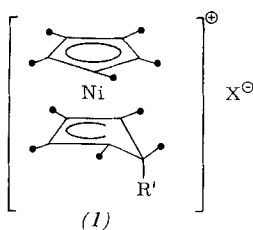
Cyclotri(phosphazene)komplexe mit *P*-koordiniertem PdX₂ und PtX₂

A. G. Anastassiou, H. S. Kasmai und R. Badri

Angew. Chem. 92, **657** ... 658 (1980)

¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Frage der Bicyclokonjugation in naphthoanellierten 9-Heterobicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen

Die neuen Verbindungen **Permethyl-cobaltocen und -nickelocen** überraschen durch einige Reaktionen, die bei den Stammverbindungen nicht möglich sind. Beispielsweise addiert Permethyl-nickelocen als erster neutraler 20-Elektronen-Komplex Elektrophile $R'X$ zu den neuartigen, luft- und hydrolysebeständigen Salzen (1).

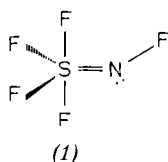


U. Kölle und F. Khouzami

Angew. Chem. 92, **658**...659 (1980)

Die permethylierten Elektronenüberschuß-Metalloocene

Das einfachste fluoriierte Schwefel(vi)-imid wurde ausgehend von Cl_2N-SF_5 synthetisiert. Das Molekül (1) ist starr, die $=N-F$ -Gruppe ist äquatorial angeordnet; zum Vergleich: CH_3-N-SF_4 und $O-SF_4$ sind beweglich, CH_2-SF_4 ist ebenfalls starr.

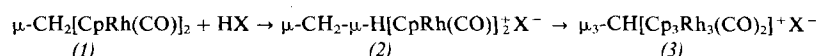


D. D. DesMarteau und K. Seppelt

Angew. Chem. 92, **659**...660 (1980)

N-Fluorimino-schwefeltetrafluorid,
 $F-N-SF_4$

Die Umwandlung eines μ -Methylen-dirhodium-Komplexes in einen μ_3 -Methylidin-trirhodium-Komplex (Röntgen-Strukturanalyse) gelang am Beispiel (1) \rightarrow (3). Erster Schritt ist die Protonierung von (1) zum (isolierbaren) μ -Hydrido-Komplex (2).

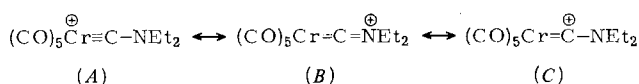


W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 92, **660**...662 (1980)

Synthese des ersten Methylidin-Rhodium-Clusters durch säureinduzierte H_2/CH_4 -Eliminierung aus einem μ -Methylen-Komplex

Aus den Bindungslängen im Carbinkomplex $[(CO)_5CrCNEt_2]BF_4$ wird auf eine starke Beteiligung der Grenzform (B) geschlossen. Der Komplex ist eine wertvolle Zwischenstufe, denn er bildet selbst mit schwachen Nucleophilen Carbenkomplexe. Ein neues Beispiel ist die Umsetzung mit $KAsPh_2$ zu $(CO)_5CrC(AsPh_2)NEt_2$.



U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann

Angew. Chem. 92, **662**...663 (1980)

Struktur von $[(CO)_5CrCNEt_2]BF_4$, einer metallorganischen Schlüsselverbindung; Umsetzung zum Carbenkomplex $(CO)_5CrC(AsPh_2)NEt_2$

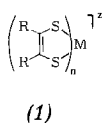
Einen weiteren Schritt auf dem Wege zur Nutzung der Sonnenenergie durch Zersetzung von Wasser ermöglicht ein neuer Katalysator, der sowohl die H_2 - als auch die O_2 -Bildung im (bekannten) $Ru(bpy)_3^{2+}$ / Methylviologen-System fördert. Der Katalysator besteht aus RuO_2 (0.1%) in $n-TiO_2$ (Nb-dotiert), das mit Pt-Partikeln beladen wird. Selbst nach 4d Bestrahlung mit sichtbarem Licht bleibt die Geschwindigkeit der H_2 -Erzeugung konstant.

J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca und M. Grätzel

Angew. Chem. 92, **663**...664 (1980)

Cyclische Wasserzersetzung durch sichtbares Licht: Drastische Erhöhung der Ausbeute an H_2 und O_2 mit difunktionellen Redoxkatalysatoren

Als Katalysatoren für die photochemische Spaltung von Wasser wurden Verbindungen vom Typ (1) geprüft, speziell (1a), $n=2$, $M=Ni$, $R=Ph$, $z=0$. Bei Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm) von (1) in neutraler THF/ H_2O -Lösung entsteht in der Tat H_2 ; ein Teil davon stammt aus dem THF.

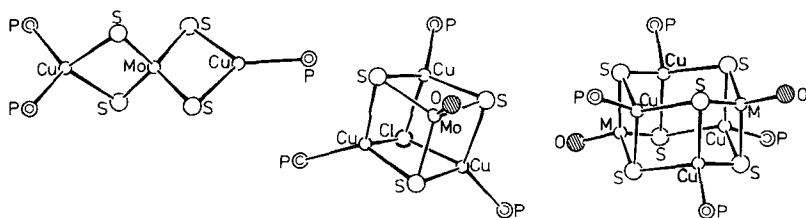


R. Henning, W. Schlamann und H. Kisch

Angew. Chem. 92, **664**...665 (1980)

Katalysierte Photolyse von Wasser mittels Übergangsmetalldithiolenen

Der biochemische Antagonismus zwischen Cu und Mo (als Thiomolybdat) sowie Fe und Cu war Anlaß, Mehrkernkomplexe aus diesen Metallen zu untersuchen. Die Befunde deuten auf unmittelbare Wechselwirkungen von Fe, Cu und Mo (MoS_4^{2-}) in biologischen Prozessen.



A. Müller, H. Bögge, H.-G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski und M. Dartmann

Angew. Chem. 92, **665**...667 (1980)

MoS_4^{2-} und $MoOS_3^{2-}$ als strukturell vielseitige und biochemisch interessante Liganden in kristallinen Cu- und Fe-Mehrkernkomplexen

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

Konkordanz (Juli-Hefte 1980)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Juli-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)
503	C. Jochum, J. Gasteiger und I. Ugi	495		564	E. Baumgartner und J.-H. Fuhrhop	550
513	K. Jonas und C. Krüger	505		565	K. Yamamura, T. Nakazawa und I. Murata	543
531	R. Gruehn und W. Mertin	520		566	T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo und I. Murata	545
547	J.-T. Lin und R. Kinne	540		567	P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann	569
548	H. J. Veith	541		569	P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann	570
550	R. D. Rieke, H. Kojima und K. Öfele	538		570	J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt	559
552	W. V. Dahlhoff, P. Idelmann und R. Köster	546		572	J.-J. Bonnet, P. Kalck und R. Poilblanc	551
553	R. Köster, P. Idelmann und W. V. Dahlhoff	547			S. Masamune, Sk. A. Ali, D. L. Snitman und D. S. Garvey	557
553	W. V. Dahlhoff und R. Köster	548		575	H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler und H. Fritz	567
555	H.-M. Berstermann, R. Harder, H.-W. Winter und C. Wentrup	564		577	R. Mechoulam, N. Lander, I. Tamir, Z. Ben-Zvi und Y. Kimmel	543
556	C. Wentrup, C. Thétaz, E. Tagliaferri, H. J. Lindner, B. Kischke, H.-W. Winter und H. P. Reisenauer	566		578	R. Appel und A. Westerhaus	556
557	H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert	555		578	D. A. Adamiak, M. Gdaniec, K. Pankiewicz und W. J. Stec	549
559	D. Mootz und H.-G. Wussow	552		579	O. Piovesana und P. F. Zanazzi	561
559	G. Adiwidjaja, H. Günther und J. Voß	563		580	H.-M. Huck und K. Wieghardt	558
561	W.-W. du Mont und B. Neudert	553				
562	W.-W. du Mont	554				
563	O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay und G. Wolmershäuser	571				

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thiesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn, H. Pommer, L. Rieckert, H. Schmidbaur, H. G. von Schnering, G. Tölg, 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