

ANGEWANDTE CHEMIE

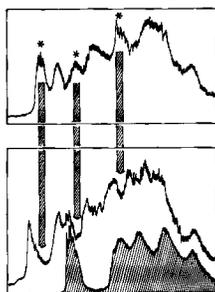
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

93/ 5
1981

Inhalt - Aufsätze

ANCEAD 93 (5) 425-494 (1981) · ISSN 0044-8249

Die PE-spektroskopische Analyse und Optimierung von Gasreaktionen hat sich an vielen Beispielen bestens bewährt: So gelingt es, bei den meisten Pyrolysen – in Millimol-Ansätzen und innerhalb weniger Stunden – die Temperaturen für die verschiedenen Zersetzungskanäle zu ermitteln, die Hauptprodukte zu charakterisieren und gegebenenfalls ihre Ausbeute zu verbessern.

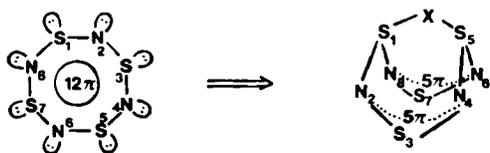


H. Bock und B. Solouki

Angew. Chem. 93, **425**...442 (1981)

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften: Echtzeit-Gasanalytik in strömenden Systemen [Neue analytische Methoden (20)]

Ordnung der anscheinend unübersichtlichen Strukturvielfalt von SN-Ringen ist auf der Grundlage eines MO-Modells möglich: Sogar die einfache Hückel-Regel kann auf diese Systeme angewendet werden. Basierend auf einem achthedrigen SN-Ring mit zwölf π -Elektronen lassen sich z. B. die Strukturen von S_4N_4 , $S_4N_4^{2+}$, $S_4N_4^+$, $S_4N_4^-$ und S_5N_6 erklären.

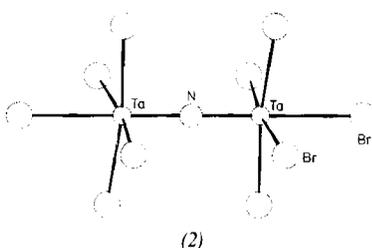
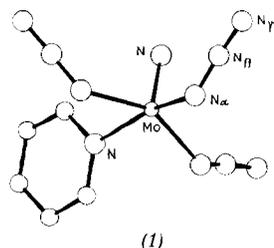


R. Gleiter

Angew. Chem. 93, **442**...450 (1981)

Struktur- und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – Molekülorbitalbetrachtungen

Eine $M\equiv N$ -Bindung bzw. eine $M=N=M$ -Brücke ist in Triazido(nitrido)pyridinmolybdän (1) bzw. $Br_5Ta=N-TaBr_5$ (2) enthalten. Beispiele für Verbindungen mit diesen Strukturelementen sind heute in größerer Zahl bekannt.



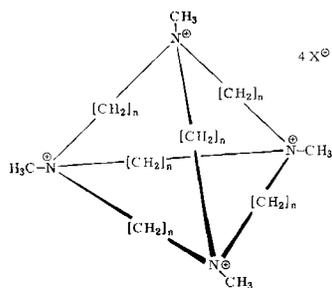
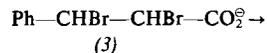
K. Dehnicke und J. Strähle

Angew. Chem. 93, **451**...464 (1981)

Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung

Inhalt - Zuschriften

Reaktionen in Gegenwart der niedermolekularen, modifizierbaren Enzymmodelle (1) und (2) hatten zum Teil überraschende Ergebnisse. So hemmt (1) die Umsetzung von Fluordinitrobenzol mit N_3^- , während (2) diese Reaktion sowie die von Methyljodid mit N_3^- und den Zerfall von erythro-(3) beschleunigt.



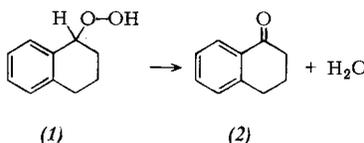
(1), n = 6, $X^- = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$
 (2), n = 8, $X^- = \text{F}^-$

F. P. Schmidtchen

Angew. Chem. 93, **469**...470 (1981)

Macrotricyclische Ammoniumsalze: Enzymanaloge Aktivität

Wie verläuft die katalytische Zersetzung von Hydroperoxiden? Bei Zugabe des Komplexes $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ zerfällt (1) in siedendem Tetralin unter heller Lichtemission rasch zu (2) und Wasser. Das Spektrum dieser Chemilumineszenz ist identisch mit dem der Photolumineszenz des reinen Komplexes. Daraus und aus Intensitäts-/Konzentrationsbeziehungen wird auf den Schuster-Mechanismus für die Katalyse geschlossen.

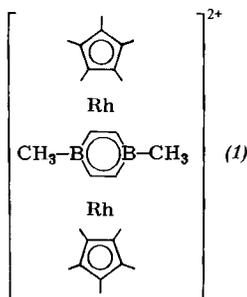


A. Vogler und H. Kunkely

Angew. Chem. 93, **470**...471 (1981)

Chemilumineszenz von Tricarbonyl(chloro)(1,10-phenanthrolin)rhenium(t) während der katalytischen Zersetzung von Tetralinylhydroperoxid

Als erster Sandwich-Komplex mit einem sechsgliedrigen Brückenliganden wurde das Kation (1) aus dem entsprechenden einkernigen Sandwich-Komplex in CF_3COOH erhalten. Der 30-Valenzelektronen-Komplex (1) ist zugleich der erste Tripeldecker-Komplex mit einem schweren Übergangsmetall. Er hat eine bei 8-Ecken-closo-Polyedern bisher nicht beobachtete hexagonal-bipyramidale Struktur.

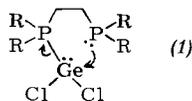


G. E. Herberich, B. Heßner,
G. Huttner und L. Zsolnai

Angew. Chem. 93, **471**...472 (1981)

Ein Tripeldecker-Sandwich-Komplex des Rhodiums mit 1,4-Diborabenzol als Brückenligand

Als interessanter Grenzfall zwischen Chelatkomplex und konventionellem Ylid läßt sich das Diphosphan-Germandiyl (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, ansehen. Es ist das erste fluktuierende Ylid, in dem die „carbenanaloge“ GeCl_2 -Einheit selbst bei -80°C in Lösung noch beweglich ist ($^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR).



W.-W. du Mont, G. Rudolph
und N. Brunks

Angew. Chem. 93, **472**...473 (1981)

P,P,P',P'-Tetraphenylethylendiphosphandichlorgermandiyl: Ein fluktuierendes Phosphorylid

Die erste Strukturaufklärung eines Metallkomplexes von ATP wurde an $[\text{Cu}(\text{ATP})(\text{phen})]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dieser Komplex konnte bei $\text{pH} = 2.8$ isoliert werden. Die beiden unabhängigen Cu-Atome weisen stark verzerrte oktaedrische Koordination auf: Äquatoriale Liganden sind die beiden N-Atome des Phenanthrolins sowie zwei Phosphat-O-Atome, axiale zwei weitere Phosphat-O-Atome. Komplexe dieser Art interessieren als Modelle für ternäre Enzym- M^{2+} -ATP-Komplexe, die am enzymatischen Phosphattransfer beteiligt sind.

W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 93, **473**...474 (1981)

Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Liganden eines ternären ATP- Cu^{2+} -Phenanthrolin-Komplexes

Ketten aus AlAs₄-Tetraedern wurden in der intermetallischen Verbindung Ca₃AlAs₃ nachgewiesen. Damit ließ sich erstmals zeigen, daß solche Kettenverbände auch in Zintl-Phasen – und nicht nur in Silicaten und Polyphosphaten – vorkommen.

G. Cordier und H. Schäfer

Angew. Chem. 93, **474** (1981)

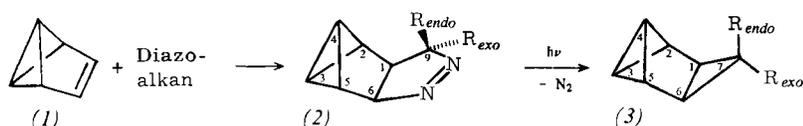
Ca₃AlAs₃ – ein intermetallisches Analogon zu den Kettensilicaten

Für das systematische Studium des tetracyclischen Cycloheptatrien-Isomers (3), R = H, und seiner 7-Methyl- und 7-Aryl-Derivate ist der unten skizzierte Zugang von großem Interesse.

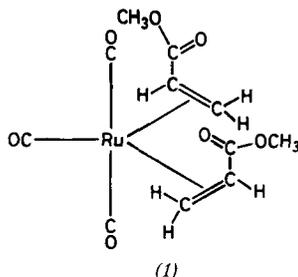
M. Christl und E. Brunn

Angew. Chem. 93, **474**...475 (1981)

Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane aus 7,8-Diazatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-7-enen



Als erster (η^2 -Olefin)₂Ru(CO)₃-Komplex wurde die Titelverbindung (1) durch Bestrahlung von Ru₃(CO)₁₂ und Acrylsäuremethylester erhalten. Die Reaktion verläuft über (η^2 -Olefin)Ru(CO)₄. In Lösung liegen zwei fluktuierende Systeme von (1)-Isomeren vor, die sich durch die Anordnung der Olefinliganden unterscheiden.



F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers und J. Takats

Angew. Chem. 93, **475**...477 (1981)

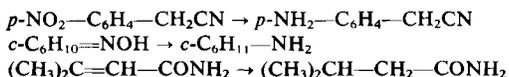
Photochemische Synthese von Bis(η^2 -acrylsäuremethylester)tricarbonylruthenium

Stabile Reduktionskatalysatoren mit vorteilhaften Eigenschaften, die auch an technische Anwendungen denken lassen, sind die mit Vitamin B₁₂ verwandten Metall-phthalocyanine MPC, M = VO, Mn, Fe, Co, Pd. Diese Verbindungen sind während der Reduktion (mit NaBH₄) löslich (MPC[⊖]) und unter nicht reduzierenden Bedingungen unlöslich (MPC). Sie ermöglichen selektive Reduktionen und werden durch SH[⊖], CN[⊖] oder I[⊖] nicht oder kaum vergiftet. Beispiele:

H. Eckert und Y. Kiesel

Angew. Chem. 93, **477**...479 (1981)

Stabile Metall-phthalocyanine als vergiftungsresistente Katalysatoren in der homogenen Katalyse: Reduktion organischer Verbindungen mit NaBH₄



Keine ReRe-Bindungen, aber NO₂ bzw. COOH als 5-Elektronendonoren enthalten die neuartigen Dreikernkomplexe (1) bzw. (2). Sie entstehen neben anderen bei der Photolyse von Re₂(CO)₁₀ in Gegenwart von NO und Cyclooctatetraen. Die Komplexe (1) bzw. (2) enthalten einen Re(CO)₄-C(O)-Re(CO)₄-N-O- bzw. -C-O-Ring, der am N bzw. C eine Re(CO)₅-O-Gruppe trägt.

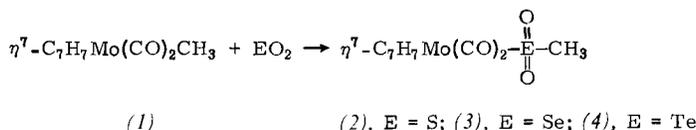
B. K. Balbach, F. Helus, F. Oberdorfer und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 93, **479**...480 (1981)

Stickstoffdioxid und die isoelektronische COOH-Gruppe als 5-Elektronendonoren in Carbonylmetallkomplexen; Herstellung und Charakterisierung der ersten „Metall-acarbonsäure“



Die Gewinnung von „einschiebungsfähigem“ TeO₂ aus dem Kristall gelang erstmals im Metallverdampfer. Das in eine Ethermatrix bei -196 °C kondensierte TeO₂ ergab bei -78 °C mit (1) in acht Wochen das Insertionsprodukt (4).



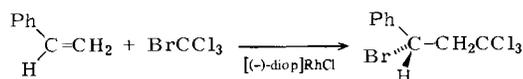
W. Dell und M. L. Ziegler

Angew. Chem. 93, **480**...481 (1981)

Herstellung von

$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{EO}_2\text{CH}_3$ (E = S, Se, Te);
der erste TeO₂-Einschub in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung

Die katalytische Herstellung eines chiralen Alkylbromids, bei der das Chiralitätszentrum durch asymmetrische Addition von Br-CCl₃ an eine C=C-Doppelbindung entsteht, gelang in Gegenwart des chiralen Katalysators [(-)-diop]RhCl. Dies ist das erste Beispiel einer asymmetrischen, katalysierten Reaktion unter Knüpfung einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung.

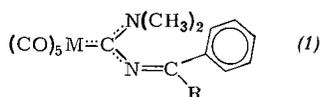


S. Murai, R. Sugise und N. Sonoda

Angew. Chem. 93, **481**...482 (1981)

[(-)-diop]RhCl-katalysierte asymmetrische Addition von Bromtrichlormethan an Styrol

Neue, gut zugängliche Carbenkomplexe (1) mit dem Strukturelement $\text{>C=NC}_{\text{Carben}}$ zeichnen sich durch ihre Bildungsweise (Angriff des insertierenden Moleküls am Liganden) und die außergewöhnliche $n_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Bindung zwischen C_{Carben} und NMe_2 aus.

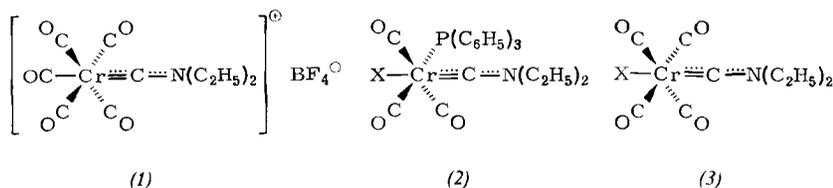


H. Fischer und U. Schubert

Angew. Chem. 93, **482**...483 (1981)

Insertion von -CN in die Metall-Carben-kohlenstoff-Bindung: ein Weg zu Methylaminocarben-Komplexen

Überraschende Reaktionen von Carbin-Komplexen wurden an den oktaedrisch koordinierten Verbindungen (1) bis (3) beobachtet. So bildet (1) mit NR_4X (X = Halogen) unter Isomerisierung den Neutralkomplex (2). Aus (3) und PPh_3 wird in einer Gleichgewichtsreaktion ebenfalls (2) erhalten.

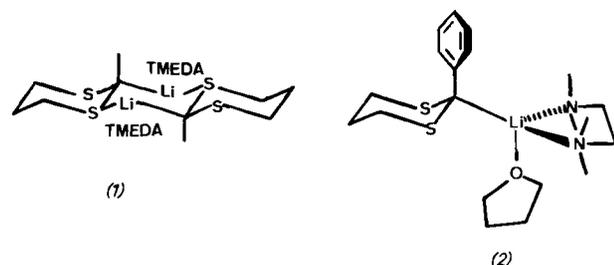


H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert und D. Neugebauer

Angew. Chem. 93, **483**...487 (1981)

Ligandenmobilität in Carbin-Komplexen

Eine nicht ionische bzw. eine Kontaktionenpaar-Li-C-Bindung wurde am komplexierten 2-Methyl- (1) bzw. 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian (2) nachgewiesen. Dies gelang durch Bestimmung der Bindungselektronendichten aus den Röntgenbeugungsdaten der Einkristalle der beiden Verbindungen.

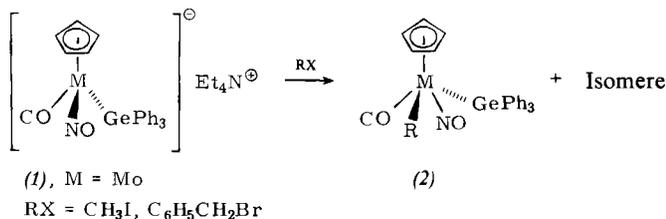


R. Amstutz, J. D. Dunitz und D. Seebach

Angew. Chem. 93, **487**...488 (1981)

Kristallstruktur von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydrofuran-Tetramethylethylen-diamin (1/1/1); X-X-Elektronendichteverteilung in Lithio-methyl- und Lithio-phenyl-dithian

Eine Mo-Verbindung mit fünf verschiedenen Liganden, die bis 100 °C nicht isomerisiert, wurde aus dem Salz (1) mit Benzylbromid hergestellt. In (2), M = Mo, R = Benzyl, sind die CH₂-Protonen magnetisch nicht äquivalent. Komplexe wie (2) interessieren als mögliche Edukte für andere stabile chirale Übergangsmetallverbindungen.

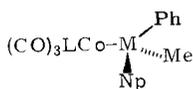


E. Colomer, R. J. P. Corriu und A. Vioux

Angew. Chem. 93, **488**...489 (1981)

Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in Übergangsmetallkomplexe, die fünf voneinander unabhängige Liganden enthalten

Um mehr über die CoSi- und CoGe-Bindung zu erfahren, wurden die optisch aktiven Komplexe (S)-(1) (M = Si oder Ge und L = CO, Ph(OP)₃, PPh₃) und (S)-(2) (M = Ge, L = *n*-BuC(OEt)), die diese Bindungen enthalten, synthetisiert und wieder gespalten. Die Verbindungen (S)-(1) reagieren unter 91–60% Inversion und (S)-(2) unter 55% Retention.



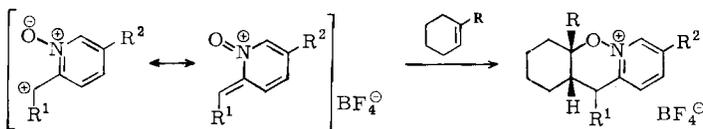
(S)-(1), (S)-(2)

G. Cerveau, E. Colomer und R. J. P. Corriu

Angew. Chem. 93, **489**...490 (1981)

Die Spaltung der Silicium- und Germanium-Cobalt-Bindung: Änderung der Stereochemie bei unterschiedlichen Liganden

Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf eröffnen vielversprechende Perspektiven. So setzen sich die heterocyclischen 8π-Elektronensysteme (1) mit Cyclohexen oder Methylcyclohexen zu den Tricyclen (2) um, die bei Deprotonierung unter Ringöffnung Pyridyl-substituierte Aldehyden oder Ketone bilden.

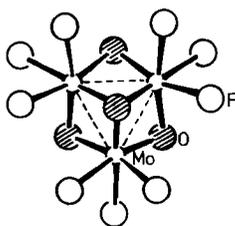


M. Riediker und W. Graf

Angew. Chem. 93, **491**...493 (1981)

„Isolierte“ olefinische Doppelbindungen als 2π-Komponente in [8+2]-Cycloadditionen

Welche Spezies liegt in sauren, wässrigen, Mo^{IV}-haltigen Lösungen vor? Diese lange diskutierte Frage konnte nun für einen Fall beantwortet werden: In Gegenwart von HF und NH₄F ließ sich (NH₄)₅[Mo₃O₄F₉]·NH₄F·H₂O isolieren.



A. Müller, A. Ruck, M. Dartmann und U. Reinsch-Vogell

Angew. Chem. 93, **493** (1981)

Mo^{IV} in wässrigen Lösungen: Der dreikernige Cluster [Mo₃^{IV}O₄F₉]⁵⁻, die erste aus mineral-saurer Lösung isolierte Spezies