

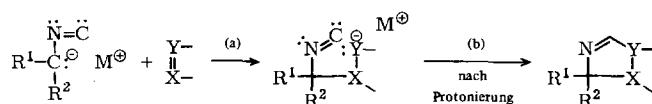
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

89/ 6
1977

Inhalt - Aufsätze

Die Bedeutung der α -metallierten Isocyanide beruht auf ihrem ambivalenten Charakter und darauf, daß sie synthetische Äquivalente der α -metallierten primären Amine sind.

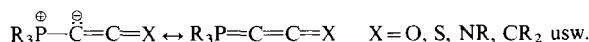


U. Schöllkopf

Angew. Chem. 89, 351 ...360 (1977)

Neuere Anwendungen α -metallierter Iso-
cyanide in der organischen Synthese

Phosphacumulen-ylide sind **Phosphorylide** und zugleich **Cumulene**; charakteristisch ist ihre Fähigkeit zur Bildung einer Vielfalt von Addukten an der polaren Ylidbindung und an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Phosphaallenylide enthalten das Doppelbindungssystem des Allens.

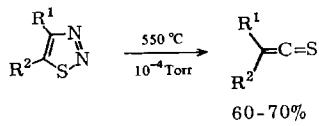


H. J. Bestmann

Angew. Chem. 89, 361 ...376 (1977)

Phosphacumulenylide und Phosphaallen-
ylide [Neue synthetische Methoden (19)]

Die Gewinnung thermolabiler Produkte auch im präparativen Maßstab gelingt mit Hilfe der Blitzthermolyse. Das ist mit konventionellen Pyrolysetechniken grundsätzlich nicht mög-
lich.

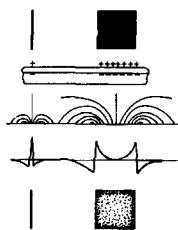


G. Seybold

Angew. Chem. 89, 377 ...385 (1977)

Blitzthermolyse organischer Verbindungen

Der lawinenartig wachsende Bedarf an billigen Photokopien stimulierte die Entwicklung einer neuen Technologie, die auf elektrostatischer Bildaufzeichnung basiert. Wie funktioniert Xerographie, das „trockene Schreiben“, welche verwandten oder alternativen Verfahren der Elektrophotographie gibt es? — ein Thema mit vielerlei chemischen Implikationen.



J. W. Weigl

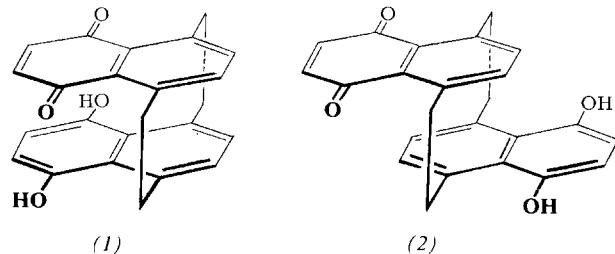
Angew. Chem. 89, 386 ...406 (1977)

Elektrophotographie

Karten für den Informationsabrufl am Schluß des Heftes

Inhalt - Zuschriften

Die isomeren intramolekularen Chinchydrene (1) und (2), die jetzt erstmals dargestellt wurden, haben überraschend ähnliche Elektronenspektren. Möglicherweise kommt es in diesen Systemen vor allem zur indirekten Übertragung von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen.

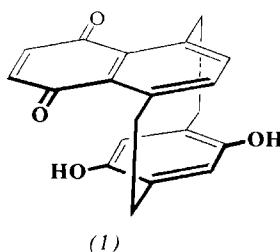


H. A. Staab und C. P. Herz

Angew. Chem. 89, 406 ... 407 (1977)

Stereoisomere Chinchrone der [2.2](1,4)-Naphthalinophan-Reihe

Als Modelle zum Studium der Übertragung von **Donor-Acceptor-Wechselwirkung** wurden das Chinhhydron (1) und einige seiner Derivate synthetisiert. Diese Verbindungen haben weniger ausgeprägte CT-Banden als die Chinhydronen der Naphthalinophanreihe.

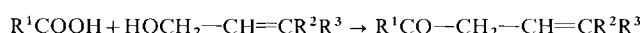


C. P. Herz und H. A. Staab

Angew. Chem. 89, 407 ... 408 (1977)

Ein intramolekulares Chinchydron der [2]-(1,4)Naphthalino[2]paracyclophan-Reihe

Eine neue Methode zur Kettenverlängerung von Carbonsäuren führt unter sehr milden Bedingungen zu Ketonen. Metallorganische Zwischenstufen werden vermieden. Das „Vehikel“ 2-Phenylglycin geht nicht in das Endprodukt ein.

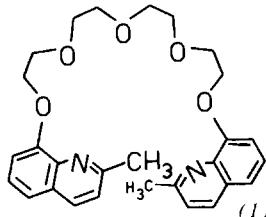


N. Engel, B. Kübel und W. Steglich

Angew. Chem. 89, 408-410 (1977)

C—C-Verknüpfung von Carbonsäuren mit Allylalkoholen unter Verwendung von 2-Phenylglycin als Vehikel

Heteroatome in geeignet fixierten Endgruppen von Polyetherketten können sich als Donoren in Neutralliganden betätigen. Beispielsweise bildet (1) kristalline Komplexe mit $KSCN$ und RbI , die schon in Lösung eine Helixstruktur haben.



F. Vögtle und H. Sieger

Angew. Chem. 89, 410 ... 412 (1977)

„Nichtcyclische Kronenether“: Das Endgruppen-Konzept

Bei der Iodierung des Hydrodecaborat-Ions
werden die äquatorialen und die axialen Positionen etwa im statistischen Verhältnis angegriffen. Die weitere Substitution verläuft so, daß möglichst keine Nachbarpositionen besetzt werden.

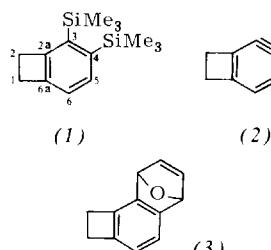


K.-G. Bühren und W. Preetz

Angew. Chem. 89, 412 ... 413 (1977)

Isolierung isomerer Iodohydroborate des Typs $[B_{10}H_{10-n}I_n]^{2-}$

Einen guten Zugang zu gespannten Ringsystemen eröffnet die Synthese der Siliciumverbindung (1), die nach Überführung in das 4-Brom-3-iodderivat zu 1,2-Dihydrocyclobuta[c]benz-in (2) umgesetzt wird. (2) lässt sich mit Furan als Addukt (3) auffangen.

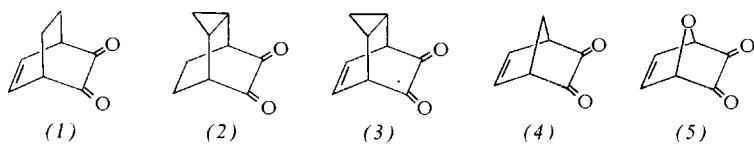


R. L. Hillard III und K. P. C. Vollhardt

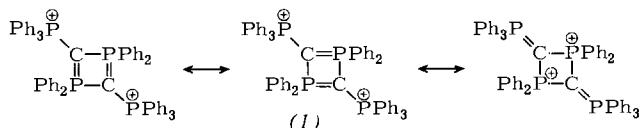
Angew. Chem. 89, 413 ... 414 (1977)

3,4-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobuten – Synthese durch Cocyclotrimerisierung von Acetylenen und Umwandlung in 1,2-Dihy- drocyclobutaf[*c*]benz-in

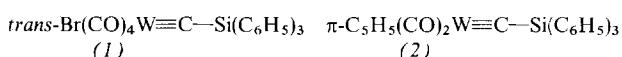
Doppelbindungen und/oder Dreiringe, die durch zwei σ -Bindungen von 1,2-Dicarbonylsystemen entfernt sind, haben einen überraschend starken Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen des C_2O_2 -Teils von Molekülen wie (1)–(5).



Das erste viergliedrige PC-Ringsystem mit teilweise ringinternen Doppelbindungen ist im Dikation (1) enthalten. Sein Dichlorid ist ein stabiles Salz ($F_p = 385^\circ\text{C}$), das sich in siedendem Wasser nicht zersetzt und keine Ylidreaktionen zeigt.



Ein elektronenziehendes Heteroatom enthalten die Carbinkomplexe (1) und (2). Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (2) ergab, wird die $W-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge durch den Triphenylsilylsubstituenten nicht beeinflußt.



R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann und H.-D. Scharf

Angew. Chem. 89, 414 ...415 (1977)

Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen von α -Dicarbonylsystemen und π - oder Walsh-Orbitalen

R. Appel, F. Knoll und H.-D. Wihler

Angew. Chem. 89, 415 ...416 (1977)

Synthese eines stabilisierten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Di-phosphacyclobutadiens

Das Silicium-Analogon des Cyclohexans wurde jetzt aus dem Dodecaphenylderivat dargestellt. Si₆H₁₂ liegt wahrscheinlich in der Sesselform vor.



E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner

Angew. Chem. 89, 416 ...417 (1977)

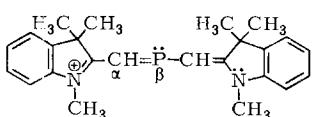
Triphenylsilylcarbin-Komplexe des Wolframs

E. Hengge und D. Kovar

Angew. Chem. 89, 417 ...418 (1977)

Darstellung von Cyclohexasilan, Si₆H₁₂

Der erste β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoff wurde jetzt als Tetrafluoroborat aus einem Methylenindolinderivat erhalten. Die Verbindung bildet dunkelblaue Kristalle.

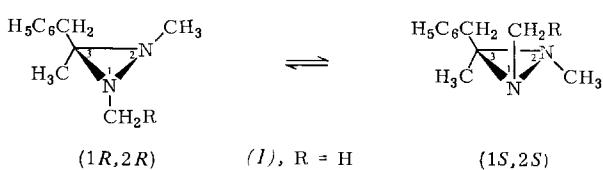


N. Gamon und Ch. Reichardt

Angew. Chem. 89, 418 ...419 (1977)

Darstellung eines β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes

Enantiomere Diaziridine vom Typ (1) interessieren wegen ihrer chiroptischen Eigenschaften und weil ihre Racemisierung durch konsekutive Stickstoff-Inversio nen über zwei zueinander enantiomere Übergangszustände verlaufen muß. Jetzt gelang die Trennung von (\pm) -(1).

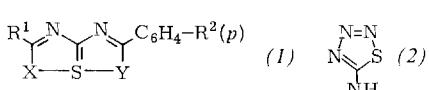


H. Häkli und A. Mannschreck

Angew. Chem. 89, 419 (1977)

Präparative Trennung enantiomerer Diaziridine durch Säulenchromatographie an Triacetylcellulose

Die „Non-bond“-Resonanz ist eine bemerkenswerte Eigenschaft der 1,6,6a λ^4 -Tri-thiapentalene. Wie verhalten sich die verwandten Verbindungen (1), X, Y=O, S, NPh? Aus (2) und den Aroylderivaten Ar—CX—Cl und Ar—CY—Cl sind sie jetzt gut zugänglich.

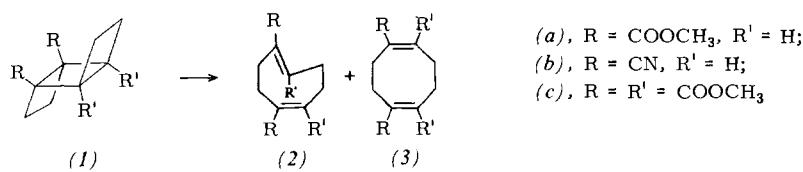


G. L'abbé, G. Verhelst und G. Vermeulen

Angew. Chem. 89, 420 (1977)

Neue Synthesen für 6a λ^4 -Thiapentalene

Achtgliedrige Ringe vom Typ (2) mit *trans*-konfigurierten Doppelbindungen sind durch thermische Valenzisomerisierung aus (1) zugänglich. (2a) und (2b) wurden mit Furan abgefangen, (2c) konnte isoliert werden.

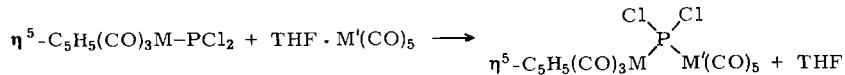


H.-D. Martin, M. Hekman, G. Rist, H. Sauter und D. Belluš

Angew. Chem. 89, 420 ... 421 (1977)

cis,trans-1,5-Cyclooctadiene

Stabile Zweikernkomplexe mit der Teilstruktur M—PCl₂—M' (M, M' = Cr, W) ließen sich jetzt erstmals synthetisieren. Mit AgBF₄ können sie in die entsprechenden Fluorderivate überführt werden.

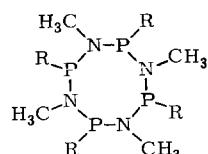


W. Malisch und P. Panster

Angew. Chem. 89, 421 ... 423 (1977)

Synthese PCl₂- und PF₂-verbrückter Zweikernkomplexe

Einen P—N-Achtring in idealer Kronenform enthält das permethylierte Cyclo(λ³-phosphazan), das überraschenderweise aus MePCl₂ und (Me₃Si)₂NMe entsteht. Auch im *P*-Ethyl-derivat liegt ein achtgliedriger Ring vor.

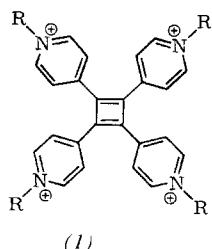


W. Zeiß, W. Schwarz und H. Hess

Angew. Chem. 89, 423 ... 424 (1977)

(RPNCH₃)₄, Cyclotetra(λ³-phosphazane)—Synthese und Kristallstrukturanalyse

Abschätzungen über den anti-aromatischen Charakter eines Cyclobutadiens aus reversiblen Potentialen gelangen jetzt erstmals am Beispiel von (1). (1) ist Bestandteil eines der wenigen π-Systeme, die in fünf Oxidationsstufen existieren können, die durch vier reversible Ein elektronenübertragungen verbunden sind.

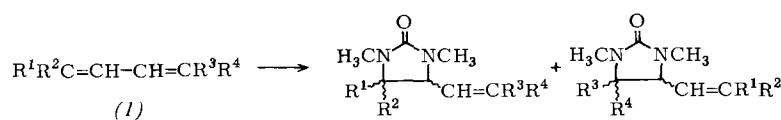


M. Horner und S. Hünig

Angew. Chem. 89, 424 ... 425 (1977)

Reversibler Übergang zwischen einem [4]Radikalen und einem Cyclobutadien durch Elektronenübertragung

Die präparative Elektrolyse von Dienen (1) an einer Graphitelektrode in Gegenwart von 1,3-Dimethylharnstoff in CH₃CN/NaClO₄ führt in guten Ausbeuten zu Imidazolidin-2-onen.

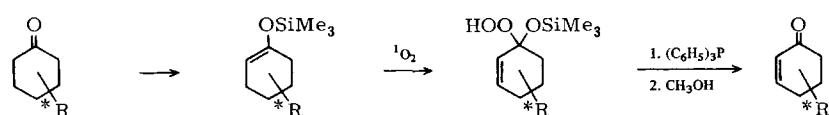


H. Baltes, L. Stork und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 89, 425 (1977)

Imidazolidin-2-one durch anodische Oxidation konjugierter Diene in Gegenwart von Dimethylharnstoff

Die regiospezifische Einführung einer Doppelbindung in Ketone gelang jetzt unter so milden Bedingungen, daß am benachbarten Chiralitätszentrum keine Racemisierung eintritt.

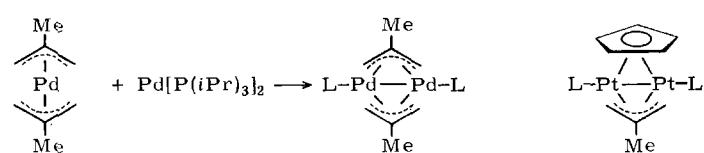


E. Friedrich und W. Lutz

Angew. Chem. 89, 426 ... 427 (1977)

Synthese chiraler α,β-ungesättigter cyclischer Ketone durch sensibilisierte Photooxidation von Silylenolethern

Neue sandwichartige Zweikernkomplexe mit dem Strukturelement L—M—M—L konnten jetzt aus Einkernkomplexen dargestellt werden. Ein besonders vorteilhafter Ligand L ist Triisopropylphosphoran.

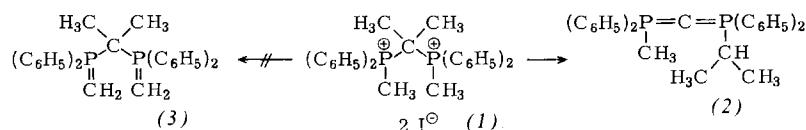


H. Werner und A. Kühn

Angew. Chem. 89, 427 ... 428 (1977)

Eine allgemein anwendbare Synthese sandwichartiger Komplexe mit Pd—Pd- oder Pt—Pt-Bindung

Eine unerwartete Reaktion von Methylenbisphosphoniumsalzen wie (1) ist die Umlagerung in „Carbodiphosphorane“ (2) bei der Deprotonierung. Das Bisphosphoran (3) entsteht nicht.

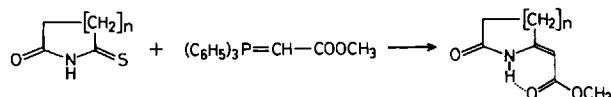


A. Wohlleben und H. Schmidbaur

Angew. Chem. 89, 428 ... 429 (1977)

„Carbodiphosphorane“ durch eine neue Umlagerung von Phosphor-Yliden

Als Thiocarbonylolefinierung kann die unten skizzierte Reaktion angesehen werden. Als Nebenprodukt entsteht durch Carbonylolefinierung stets das entsprechende Thiolactam.

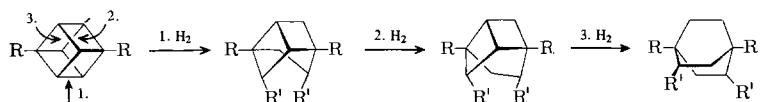


A. Gossauer, R.-P. Hinze und H. Zilch

Angew. Chem. 89, 429 ... 430 (1977)

Umsetzung cyclischer Imide von Mono-thiocarbonsäuren mit Phosphor-Yliden: Eine neue Methode zur Synthese von ω -Alkyliden-lactamen

Der Abbau der Spannung im Molekül ist ausschlaggebend für die Reihenfolge, in der die Bindungen im Cubangerüst bei der Hydrierung geöffnet werden. Untersucht werden neben Cuban (R = H) Derivate mit R = CO₂Me, R' = H und R = H, R' = CO₂Me.

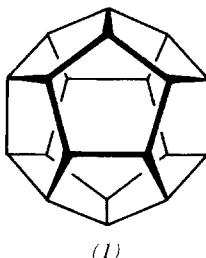


R. Stober und H. Musso

Angew. Chem. 89, 430 ... 431 (1977)

Hydrierung des Cubans

Beim noch immer unbekannten Dodecahedran (1) bestätigen Kraftfeldrechnungen die intuitive Annahme höchstmöglicher Symmetrie (I_h) für die energetisch optimale Molekülgeometrie. Die I_h-Struktur sollte weitgehend starr sein (niedrigste Schwingungsfrequenz 395 cm⁻¹).

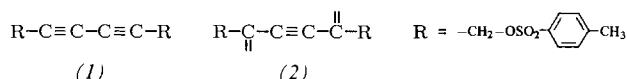


O. Ermer

Angew. Chem. 89, 431 ... 432 (1977)

Symmetrie und Schwingungsfrequenzen von Dodecahedran

Die Struktur des polymerisationsfähigen Diacetylens (1) konnte jetzt durch Aufnahme der Röntgendiffraktion bei 120 K aufgeklärt werden. (1) polymerisiert zu makroskopischen Kristallen vom Typ (2), deren Struktur vor kurzem gelöst wurde. Somit kennt man die Koordinaten jedes Atoms vor und nach der Reaktion.



V. Enkelmann und G. Wegner

Angew. Chem. 89, 432 (1977)

Kristallographische Analyse einer topochemischen Polymerisation

Neue Geräte und Chemikalien A-112

Rundschau 433

Bezugsquellen B-41

Neue Bücher 434

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

Konkordanz (Mai-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Mai-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. 89 (1977)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977)	Angew. Chem. 89 (1977)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977)
283 K. Sandhoff	273	333 M. Pohmakotr und D. Seebach	320
295 W. J. Albery und J. R. Knowles	285	334 D. Seebach, M. S. Hoekstra und G. Protschuk	321
305 F. Calderazzo	299	336 D. A. Adamiak, R. Kinias, W. Saenger und W. J. Stec	330
317 L. Jansen und R. Block	294	336 I. Ruppert	311
323 D. Fărcașiu, M. T. Melchior und L. Craine	315	338 F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze	325
325 K. Seppelt	322	339 P. Jutzi und A. Seufert	330
325 F. R. Kreißl, P. Friedrich, T. L. Lindner und G. Huttner	314	340 H.-D. Lüdemann, R. Rauchschwalbe und E. Lang	331
326 M. Jansen	314	341 E. Röttinger, R. Müller und H. Vahrenkamp	332
327 H. Diercks und B. Krebs	313	342 W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal	334
328 R. Mengel und H. Wiedner	317	343 N. Wiberg und G. Preiner	328
328 G. Heppe, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon	318	344 U. Schmidt und E. Öhler	327
329 B. Pakzad, K. Praefcke und H. Simon	319	345 U. Schmidt und E. Prantz	328
330 E. Wünsch, E. Jaeger, L. Kisfaludy und M. Löw	317	346 W. Siebert und W. Rothermel	333
331 M. Franck-Neumann und J.-J. Lohmann	323		
332 H. Werner und T. N. Khac	324		

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

G. Hartmann, K. H. Büchel, B. Franck, J.-M. Lehn,
H. Malissa, L. Riekert, H. Schäfer, M. Schmidt,
A. Steinhofer, J. Thesing, E. Vogel, K. Weisermel

Redaktion:

H. Grünwald, G. Kruse, O. Smrekar
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: Nach besonderem Tarif. - Kein Streuversand. Beilagen nach Vereinbarung.

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 260.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 24.—. In diesen Preisen sind 5.5 % 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: Unmittelbar beim 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. Annual subscription price: \$ 115.50 including postage. Application to mail at second-class postage rate pending at Jamaica, N.Y. Printed in West Germany. Air-freighted 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., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010, Tel. 212-473-5340