

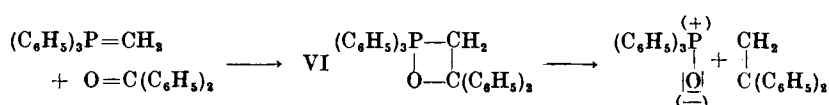
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**89/ 7**  
**1977**

## Inhalt - Aufsätze

**Für die Synthese von Wirkstoffen und Feinchemikalien** in der industriellen Forschung hat die Wittig-Reaktion große Bedeutung. Beispiele sind Vitamin A,  $\beta$ -Carotin, Juvenilhormon sowie Riech- und Aromastoffe. Die untenstehende Reaktionsgleichung ist ein Faksimile aus der Wittigschen Erstveröffentlichung.

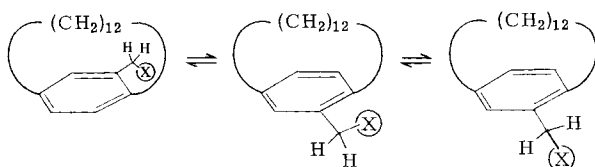


H. Pommer

Angew. Chem. 89, **437** ...443 (1977)

Die Wittig-Reaktion in der industriellen Praxis

**Wie „groß“ sind Substituenten**, und wie kann man die relative Größe einer Serie von Substituenten feststellen? Aufschluß verspricht die Analyse konformativer Prozesse, besonders in Biphenyl-, Triptycen- und Phansystemen.

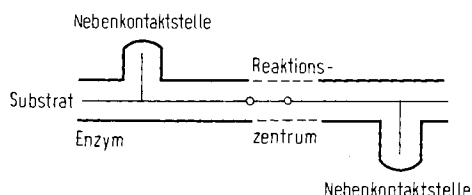


H. Förster und F. Vögtle

Angew. Chem. 89, **443** ...455 (1977)

Sterische Wechselwirkungen in der organischen Chemie: Der Raumbedarf von Substituenten

**Geschwindigkeit und Spezifität enzymkatalysierter Reaktionen** geben immer noch viele Rätsel auf. Das Studium von Entropie und Bindungsenergien kann zu ihrer Lösung beitragen.

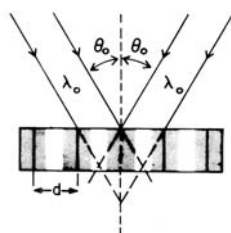


M. I. Page

Angew. Chem. 89, **456** ...467 (1977)

Entropie, Bindungsenergie und enzymatische Katalyse

**Zur Aufzeichnung von Hologrammen** können photographische Platten oder spezielle Polymere dienen; die holographische Information wird im ersten Fall durch das ausgeschiedene Silber, im zweiten durch örtliche Änderungen des Brechungsindex gespeichert.



S. Reich

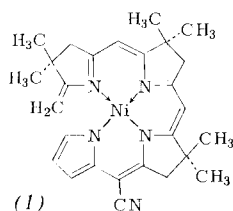
Angew. Chem. 89, **467** ...474 (1977)

Photodielektrische Polymere für die Holographie

Karten für den Informationsabruf am Schluß des Heftes

## Inhalt - Zuschriften

**Im Zusammenhang mit der Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub>** interessiert die Beobachtung, daß die Verknüpfung der Ringe A und D im Nickel(II)-secocorrinat (1) außerordentlich leicht vor sich geht.

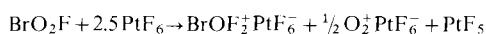


V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz und A. Eschenmoser

Angew. Chem. 89, **475** ...476 (1977)

(A→D)-Ringschluß eines Nickel(II)-Δ<sup>18</sup>-dehydro-1-methylen-1,19-secocorrinats

**Aus BrO<sub>2</sub>F und PtF<sub>6</sub> entsteht überraschenderweise das Salz BrOF<sub>2</sub><sup>+</sup>PtF<sub>6</sub><sup>-</sup>.** Dies scheint der einzige Fall zu sein, in dem aus einem Oxidfluorid der Sauerstoff durch PtF<sub>6</sub> partiell abgespalten wird.

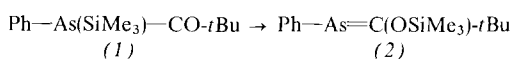


M. Adelhelm und E. Jacob

Angew. Chem. 89, **476** ...477 (1977)

Difluorooxobrom(V)-Ion, BrOF<sub>2</sub><sup>+</sup>

**Das erste offenkettige Arsan mit isolierter As=C-Doppelbindung, (2),** wurde jetzt durch Umlagerung des Pivaloylarsans (1) dargestellt. (1) ist aus Phenylbis(trimethylsilyl)arsan zu erhalten.

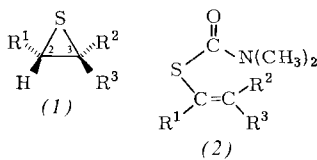


G. Becker und G. Gutekunst

Angew. Chem. 89, **477** ...478 (1977)

Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-propyliden]arsan, ein Arsan mit isolierter As=C-Bindung

**Eine allgemeine Synthese für Thiirane (1),** bei der die C—C-Bindung neu geknüpft wird, geht von Carbonylverbindungen und einem Dithiokohlensäurederivat aus. Eine der Zwischenstufen kann in das Vinylthiocarbamat (2) umgewandelt werden.

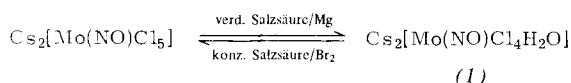


D. Hoppe und R. Follmann

Angew. Chem. 89, **478** ...479 (1977)

Homologisierung von Aldehyden und Ketonen zu Thiiranen oder S-Vinyl-thiocarbamaten über 2-Alkylimino-1,3-oxathiolane

**Eine „klassische“ Komplexchemie des niederwertigen Molybdäns (Mo<sup>0</sup>, Mo<sup>I</sup>, Mo<sup>II</sup>)** läßt sich jetzt systematisch entwickeln, nachdem der erste, durch NO stabilisierte Komplex (1) mit Mo der formalen Oxidationsstufe I erhalten werden konnte.

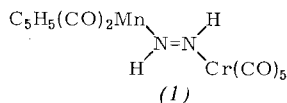


S. Sarkar und A. Müller

Angew. Chem. 89, **479** ...480 (1977)

Halogenonitrosylmolybdate – Isolierung des ersten klassischen Mo<sup>I</sup>-Komplexes

**Der erste heteronucleare Diazen-Übergangsmetall-Komplex (1)** mit dem Strukturelement M—HN=NH—M' ist jetzt über den Hydrazinkomplex dargestellt worden. Verbindung (1) liegt, nach den Kopplungskonstanten der NH-Protonen zu urteilen, in *trans*-Form vor.

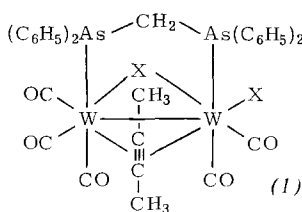


D. Sellmann und K. Jödden

Angew. Chem. 89, **480** ...481 (1977)

[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn—N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>—Cr(CO)<sub>5</sub>], ein Komplex mit brückenbildendem Diazen und zwei verschiedenen Koordinationszentren

**Die Bildung von Dimethylacetylen aus seinen beiden Hälften ≡C—CH<sub>3</sub>** wird bei der Umsetzung des Methylcarbinkomplexes X(CO)<sub>4</sub>W≡C—CH<sub>3</sub> (X=Cl, Br) mit dem Donorliganden Methylenbis(diphenylarsan) beobachtet. Man erhält den Zweikernkomplex (1). Phenylcarbinkomplexe reagieren anders.

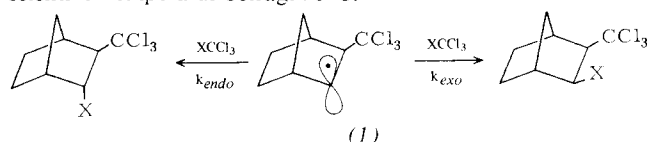


E. O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich und G. Huttner

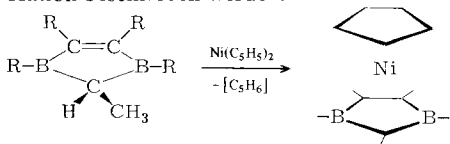
Angew. Chem. 89, **481** ...482 (1977)

Alkin-verbrückte Zweikernkomplexe durch Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram mit Methylenbis(diphenylarsan)

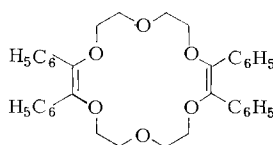
**Perhalogenmethane wie  $\text{BrCCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$**  sind beliebte Halogenierungsreagentien. Jetzt wurde die Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität für die Halogenübertragung von  $\text{XCCl}_3$  auf das Norbornyl-Radikal (1) gemessen. Die isoselektive Temperatur beträgt  $90^\circ\text{C}$ .



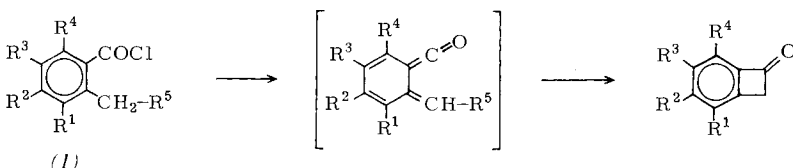
**Der erste Komplex eines deprotonierten Diborolens** ist jetzt in Form orangefarbener Plättchen synthetisiert worden. Die Elektronenbilanz im Sandwichkomplex kann durch den Aufbau aus zwei aromatischen Ringen ( $\text{C}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{B}_2^{3-}$ ) und dem  $\text{Ni-d}^6$ -Kation beschrieben werden.



**Der erste makrocyclische Kronenether mit Doppelbindungen im Ring**, die nicht in Benzolringe integriert sind, ist jetzt auf einfache Weise zugänglich geworden. Die Doppelbindungen sollten leicht die Abwandlung des Moleküls erlauben.

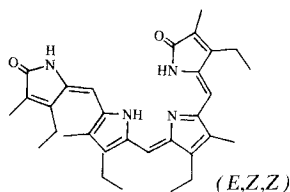


**Die Gewinnung von Benzocyclobutenonen im präparativen Maßstab** gelingt durch Gasphasenpyrolyse von Toluylsäurechloriden (1),  $\text{R}^5 = \text{H}$ . Mit  $\text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$  entstehen nur  $\text{C}_3\text{H}_5$ -substituierte Benzaldehyde.

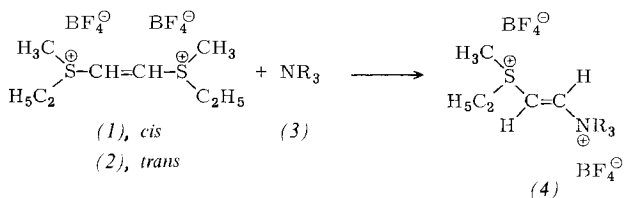


**Stabile gelbe Corrinoid** können bei Reaktionen von Vitamin  $\text{B}_{12}$ , bei denen sich die Oxidationszahl des Cobalts ändert, als Nebenprodukte entstehen. Die Struktur des Farbstoffs aus einem Vitamin- $\text{B}_{12}$ -Analogon und Ascorbinsäure (Vitamin C) wurde jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt.

**Die erste  $\text{Z} \rightleftharpoons \text{E}$ -Isomerisierung eines Gallenfarbstoffs** gelang am Beispiel von (Z,Z,Z)-Ätiobiliverdin-IV- $\gamma$ . Das (E,Z,Z)-Isomer konnte isoliert und charakterisiert werden.



**Vinylensulfonium-ammonium- und Vinylensulfonium-pyridinium-Salze vom Typ (4)** wurden als erste ihrer Art synthetisiert. Sie reagieren anders als die analogen Disulfoniumsalze. So substituieren tert. Amine keine der beiden Oniumgruppen in (4),  $\text{R} = \text{Alkyl}$ , sondern entmethylieren selektiv die Sulfoniumgruppe.



B. Giese und K. Jay

Angew. Chem. 89, **482**...483 (1977)

Temperaturabhängigkeit der Selektivität von Halogenüberträgern  $\text{XCCl}_3$

W. Siebert und M. Bochmann

Angew. Chem. 89, **483**...484 (1977)

$\eta$ -Cyclopentadienyl( $\eta$ -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon

A. Merz

Angew. Chem. 89, **484**...485 (1977)

2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,11-cyclooctadecadien. Ein neuer Kronenether aus Benzoin

P. Schiess und M. Heitzmann

Angew. Chem. 89, **485** (1977)

Bildung von Benzocyclobutenon durch Gasphasenpyrolyse

A. Gossauer, B. Grüning, L. Ernst, W. Bekker und W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 89, **486**...487 (1977)

Reaktion von Dicyanocobyrinsäure-heptamethylester mit Ascorbinsäure

H. Falk und K. Grubmayr

Angew. Chem. 89, **487**...488 (1977)

Ein geometrisch isomeres Bilatrien-abc

H. Braun, A. Amann und M. Richter

Angew. Chem. 89, **488**...489 (1977)

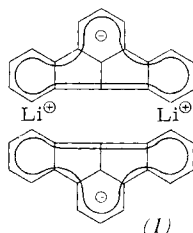
Vinylendioniumsalze mit unterschiedlichen Oniumgruppen

H. Braun und A. Amann

Angew. Chem. 89, **489**...490 (1977)

Reaktionsverhalten von (2-Dialkylsulfoniovinyl)trialkylammonium-Salzen

**Die Organolithiumverbindung (1)** weist eine Fülle von Besonderheiten auf. So ist (1) das erste Li-Salz eines Kohlenwasserstoffs mit extremer Ladungsdelokalisierung im Carbanion, das ohne Heteroatom-Basen kristallisiert. In (1) liegt Li erstmals in linearer Koordination mit zwei *hexahapto*-gebundenen Sechsring-Liganden vor. Außerdem sind in (1) die Li-Atome nicht bevorzugt auf die C-Zentren mit höchster Ladungsdichte hin orientiert.



D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht und D. Rewicki

Angew. Chem. 89, **490** ... 491 (1977)

Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid, eine Organolithiumverbindung mit „Sandwich“-Struktur

**Das erste Semibullvalen mit einem Elektronendonator-Substituenten** ist jetzt synthetisiert worden. Wie erwartet bevorzugt der Substituent die 5-Stellung. Bei den schon länger bekannten Semibullvalenderivaten dominiert das 1-Isoomer.

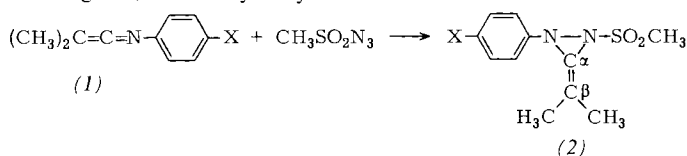


R. W. Hoffmann, N. Haul und F. Frickel

Angew. Chem. 89, **491** ... 492 (1977)

5-Methoxy-semibullvalen

**Die ersten Alkylden-diaziridine (2)** sind jetzt auf dem unten skizzierten Weg synthetisiert worden. Beim Erwärmen lagern sie sich unter Öffnung der N—N-Bindung um; mit Phenylisocyanat entstehen Oxazolidinimine.

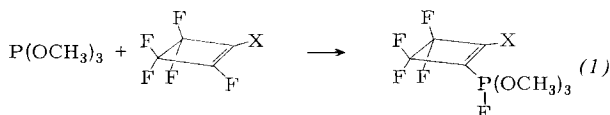


G. L'abbé, Chih-Chou Yu und S. Toppet

Angew. Chem. 89, **492** ... 493 (1977)

Synthese und chemisches Verhalten von Alkylden-diaziridinen

**Phosphorane vom Typ (1)** (X = Cl, Br, I) können als Zwischenstufen der Michaelis-Arbusov-Reaktion auftreten, wie sich nun erstmals nachweisen ließ. Die Verbindungen (1) wurden in praktisch quantitativer Ausbeute dargestellt und in die erwarteten Produkte überführt.

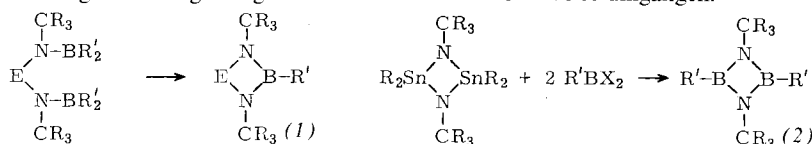


G. Bauer und G. Hägele

Angew. Chem. 89, **493** ... 494 (1977)

Phosphorane als Zwischenstufen der Michaelis-Arbusov-Reaktion

**Vierringsysteme, die Bor und Stickstoff enthalten**, sind durch zwei neue Synthesen gut zugänglich geworden. (1), E = Me<sub>2</sub>Si, MeP, Me(O)P oder Me(S)P, R = Me, entsteht durch intramolekularen Ringschluß, (2), R' = Me oder Cl, R = Me, kann durch Sn/B-Austausch gewonnen werden. Die thermodynamisch bevorzugte Bildung der sechsgliedrigen Borazine wird auf diese Weise umgangen.

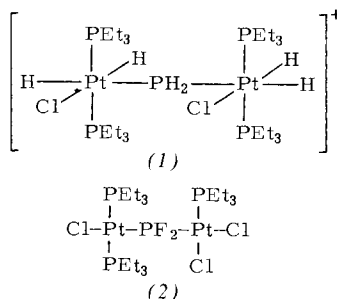


W. Storch, W. Jackstiebs, H. Nöth und G. Winter

Angew. Chem. 89, **494** ... 495 (1977)

Neue Wege zu viergliedrigen Bor-Stickstoff-Heterocyclen

**Platinkomplexe mit dem Strukturelement Pt—EX<sub>n</sub>—Pt** waren bisher von Pt<sup>II</sup> kaum, von Pt<sup>IV</sup> gar nicht bekannt. Jetzt gelang die Synthese mehrerer Vertreter mit E = P, S oder Se, X = H oder F und n = 1 oder 2. Beispiele sind das Kation (1) und die neutrale Verbindung (2).

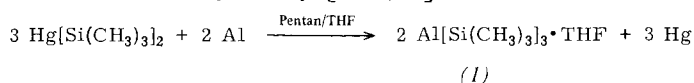


E. A. V. Ebsworth, H. M. Ferrier, B. J. L. Henner, D. W. H. Rankin, F. J. S. Reed, H. E. Robertson und J. D. Whitelock

Angew. Chem. 89, **495** ... 496 (1977)

Neue einfach verbrückte, zweikernige Platin-Komplexe

**Die AlSi-Verbindung (1)** wurde jetzt erstmals in ungefähr 90 % Ausbeute dargestellt. Die Produkte des thermischen Zerfalls von (1) deuten auf die intermediäre Bildung von Dimethylsilandiyl [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si].

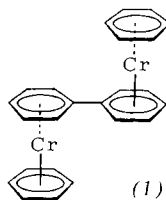


L. Rösch

Angew. Chem. 89, **497** (1977)

Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylsilyl)aluminium

Ein zweikerniger Sandwich-Komplex, der ausschließlich Benzolringe und Chromatome enthält, ist das Biferrocen-Analogon (1). Die Verbindung wurde aus lithiiertem Bis(η-benzol)chrom und o-Bromanisol synthetisiert. Sie dürfte u. a. ein interessantes Studienobjekt für spektroskopische Untersuchungen sein.

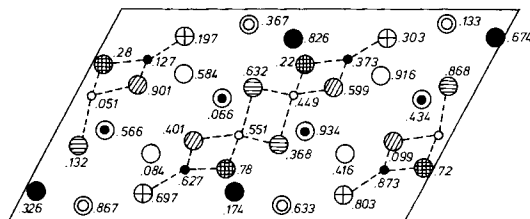


Ch. Elschenbroich und J. Heck

Angew. Chem. 89, **497** ... 498 (1977)

μ-(η-Biphenyl)-bis[(η-benzol)chrom(0)], das Aren-Chrom-Analogon von Biferrocen

Anionen mit ungewöhnlicher Struktur liegen in zwei Oxozincaten vor: In ihnen hat Zink gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl 3. Im ersten Oligooxozincat  $[\text{Zn}_4\text{O}_8]^{8-}$  ist Zn je zur Hälfte tetraedrisch (○) und trigonal-planar (●) von O umgeben.

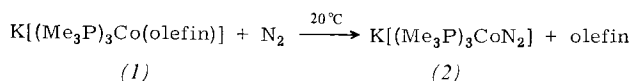


K.-R. Wambach und R. Hoppe

Angew. Chem. 89, **498** ... 499 (1977)

Koordinationszahl 3 bei Oxozincaten:  $\text{Rb}_8[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$  und  $\text{K}_2[\text{Zn}_6\text{O}_7]$

Ein Bimetall-Distickstoff-Komplex (2), dessen Grundgerüst ein aus je sechs K-Atomen und  $\text{N}_2$ -Gruppen aufgebauter Doppelwürfel ist, entsteht überraschend aus Ether-Lösungen von (1) unter 1 bar  $\text{N}_2$ . Der Komplex kristallisiert ohne Ether- oder Alkoxid-Donorliganden (olefin = Propen, Cyclopenten).

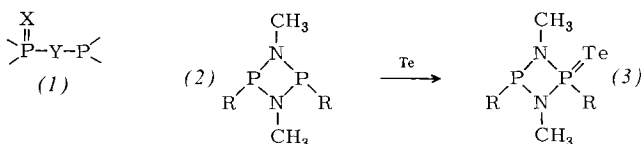


R. Hammer, H.-F. Klein, P. Friedrich und G. Huttner

Angew. Chem. 89, **499** ... 500 (1977)

Hexameres  $\text{KN}_2\text{Co}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$  – ein neuartiger Kalium-Distickstoff-Cluster

Eine fluktuierende Phosphor-Chalkogen-Verbindung vom Typ (1), der ungewöhnlich stabile tellursubstituierte Vierring (3), ist jetzt durch Te-Addition an (2) synthetisiert worden. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beweisen den intramolekularen reversiblen Platzwechsel von Te.

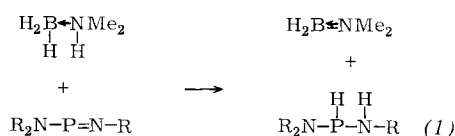


O. J. Scherer und G. Schnabl

Angew. Chem. 89, **500** ... 501 (1977)

cis-2-Telluro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>3</sup>-diazadiphosphetidin – ein fluktuierendes Redoxsystem

Sekundäre Aminophosphane ohne Komplex-Stabilisierung galten bisher als nicht existenzfähig. Jetzt gelang die Synthese von (1),  $\text{R}=\text{SiMe}_3$ , auf dem unten skizzierten Weg.

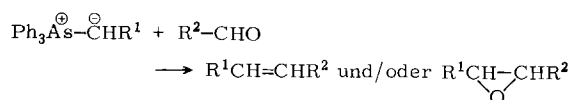


E. Niecke und G. Ringel

Angew. Chem. 89, **501** ... 502 (1977)

Synthese eines sekundären Aminophosphans

Alkene und/oder Epoxide entstehen bei der Reaktion von Arsonium-yliden mit Aldehyden. Das Produktverhältnis läßt sich durch Variation der Substituenten steuern. Phosphonium-ylide ergeben nur Alkene, Sulfonium-ylide nur Epoxide.

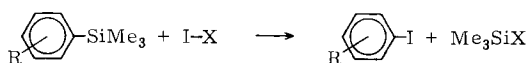


I. Gosney, T. J. Lillie und D. Lloyd

Angew. Chem. 89, **502** (1977)

Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen – Einfluß der Substituenten am Arsenatom

Der Austausch von Trimethylsilyl-Gruppen gegen Iod-Atome hat sich zur Synthese von mono- und polyiodierten Benzol-Derivaten bewährt. Orientierend wirkende Substituenten haben kaum einen Einfluß auf das Reaktionsergebnis.



G. Félix, J. Dunoguès, F. Pesciotti und R. Calas

Angew. Chem. 89, **502** ... 504 (1977)

Regiospezifische Synthese von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols