

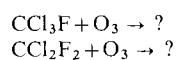
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

89/ 8  
1977

## Inhalt - Aufsätze

**Zerstören Chlorfluormethane die Ozonhülle der Erde**, wie es Rowland und Molina 1974 postulierten? Was haben die intensiven Forschungen inzwischen ergeben, und welche Konsequenzen bis hin zum Produktionsstop sind möglicherweise zu ziehen?

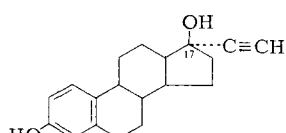


J. P. Jesson

Angew. Chem. 89, 507 ...513 (1977)

Die Chlorfluorkohlenwasserstoff/Ozon-Theorie. Ein wissenschaftlicher Lagebericht

**Die Entwicklung hormonaler Kontrazeptiva** ist einer der größten wissenschaftlichen Erfolge unseres Jahrhunderts. Allerdings wird von „der Pille“ und anderen Möglichkeiten zur Empfängnisverhütung noch lange nicht genug Gebrauch gemacht: Die Weltbevölkerung nimmt immer noch zu.

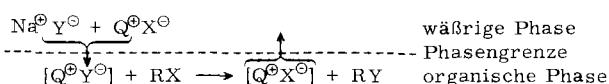


R. Wiechert

Angew. Chem. 89, 513 ...520 (1977)

Fertilitätskontrolle als Beitrag zum Überleben der Menschheit

**Die Anwendung von Kronenethern und die Einführung der Fest-Flüssig-Variante** zählen zu den bemerkenswertesten Neuerungen auf dem rasch expandierenden Gebiet der Phasentransfer-Katalyse.

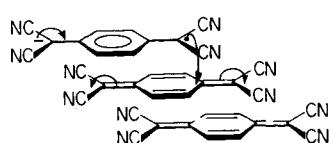


E. V. Dehmlow

Angew. Chem. 89, 521 ...533 (1977)

Fortschritte der Phasentransfer-Katalyse  
[Neue synthetische Methoden (20)]

**Das Konzept, daß bestimmte organische Feststoffe die elektrischen Eigenschaften eines Metalls haben können**, läßt sich nicht nur mit theoretischen Modellen erklären, sondern auch anhand chemischer Merkmale, die für die Synthese solcher Stoffe als Richtschnur brauchbar erscheinen.



J. H. Perlstein

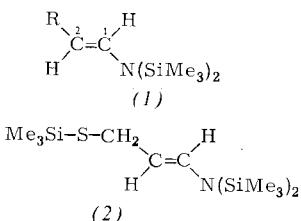
Angew. Chem. 89, 534 ...549 (1977)

„Organische Metalle“ – Die intermolekulare Wanderung der Aromatizität

Karten für den Informationsabruft am Schluß des Heftes

## Inhalt - Zuschriften

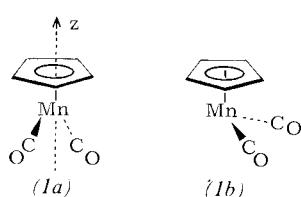
**Maskierte Enamine vom Typ (1) und (2)** sind jetzt erstmals zugänglich geworden. Sie sollten u. a. als Zwischenstufen für Synthesen von Interesse sein.



W. Walter und H.-W. Lüke  
Angew. Chem. 89, 550 ... 551 (1977)

*N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine – stereoselektive Synthese aus *N,N*-Bis(trimethylsilyl)thioformamid

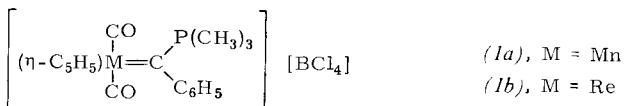
„Halbsandwich“-Molekülfragmente vom Typ ( $C_nH_n$ )ML<sub>2</sub> mit nur 16 Elektronen in der Valenzschale sind wichtige Zwischenstufen. Am Modellsystem CpMn(CO)<sub>2</sub> wurden u. a. die Fragen nach „planarer“ (1a) oder „pyramidaler“ (1b) Grundzustandsgeometrie und nach Energiebarrieren untersucht.



P. Hofmann  
Angew. Chem. 89, 551 ... 553 (1977)

Ungesättigte Organometall-Zwischenstufen: Elektronenstruktur und Strukturdynamik von ( $\eta^5-C_5H_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>

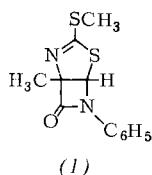
Bei den kationischen übergangsmetall-substituierten Phosphorylidien (1a) und (1b) – aus den Carbonyl-Carbinkomplexen und Trimethylphosphan entstanden – sollte nach spektroskopischen Befunden die unten gezeigte Grenzstruktur überwiegen. Dies wurde jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse von (1b) bestätigt.



F. R. Kreißl und P. Friedrich  
Angew. Chem. 89, 553 (1977)

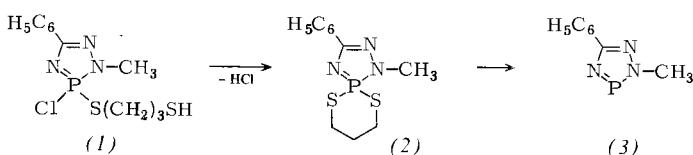
Molekülstruktur von  $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2-Re=C(C_6H_5)P(CH_3)_3][BCl_4]$

Für die Synthese von Penicillinen und Cephalosporinen sind Bicyclen vom Typ (1) von Nutzen. (1) selbst konnte jetzt in nur zwei Stufen aus einem Thiazolinon dargestellt werden.



E. Raude und D. Hoppe  
Angew. Chem. 89, 553 ... 554 (1977)  
Ein neuer *cis*-stereospezifischer  $\beta$ -Lactam-Ringschluß

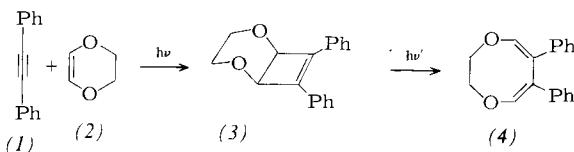
Reduktive Eliminierungen vom vierfach zum zweifach gebundenen Phosphor waren bisher nur bei Phosphabenzolen bekannt. Der erste andere Fall wurde im 1,2,4,3-Triazaphospholsystem beobachtet, z. B. bei der Reaktionsfolge (1) → (2) → (3).



A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz  
Angew. Chem. 89, 554 ... 555 (1977)

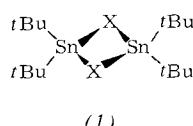
1,2,4,3 $\lambda^3$ -Triazaphosphole durch reduktive ( $\sigma^4 \rightarrow \sigma^2$ )-Eliminierung am Phosphor

Der seltene Fall der  $\beta$ -Spaltung bei einer Cyclobutenphotolyse ermöglicht eine einfache Synthese des 1,4-Dioxocinderivats (4). Normalerweise bilden Diphenylcyclobutene bei der Photolyse Diphenylacetylen ( $\alpha$ -Spaltung) oder Cyclobuta[*I*]-phenanthrene.



G. Kaupp und M. Stark  
Angew. Chem. 89, 555 ... 556 (1977)  
6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin

**Viergliedrige ebene Ringe** sind in den Diorganylzinn-chalkogeniden (1), X=S, Se, Te enthalten. In den bisher untersuchten analogen Sn—S-Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{SnS}$  und  $\text{Me}_2\text{SnS}$  liegen sechsgliedrige gewellte Ringe vor.

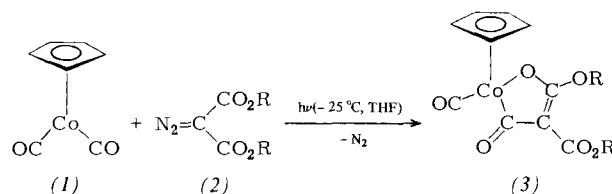


H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer

Angew. Chem. 89, 556 ... 557 (1977)

Struktur der ersten viergliedrigen cyclischen Diorganylzinn-chalkogenide

**Die erste [2 + 3]-Carben-Addition in der Organometallchemie** führt zum Metalla-cyclus (3). Carben-Additionen an Übergangsmetallkomplexe ohne Eliminierung von Liganden waren bisher unbekannt.

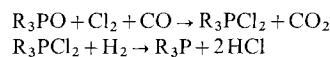


M. L. Ziegler, K. Weidenhammer und W. A. Herrmann

Angew. Chem. 89, 557 ... 558 (1977)

Carben-Addition an Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt

**Die Wiedergewinnung von  $\text{R}_3\text{P}$  aus  $\text{R}_3\text{PO}$**  erforderte bisher einen unverhältnismäßig hohen Aufwand. Schlüsselschritt eines neuen Verfahrens ist die Reduktion des Dichlorphosphorans mit Wasserstoff unter Druck.

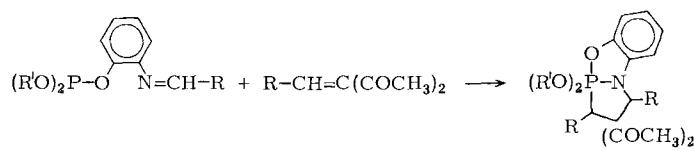


M. Masaki und N. Kakeya

Angew. Chem. 89, 558 (1977)

Hydrogenolyse von trisubstituierten Dichlorphosphorans – eine neue Methode zur Desoxygenierung von Oxophosphoraten

**Das Prinzip der Intramolekularität** vergrößert das synthetische Potential von Cycloadditionen. Neue Beispiele stammen aus der Organophosphorchemie.

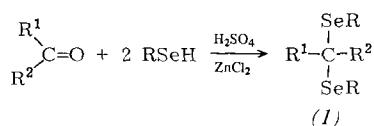


A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier und E. Glaser

Angew. Chem. 89, 558 ... 559 (1977)

Doppelringschluß-Additionen an *o*-(Methylenamino)phenylphosphite

**Vorstufen für hochsubstituierte Epoxide** und andere wertvolle Stoffe sind die Diselenoacetale (1), die jetzt nach zwei neuen Methoden (mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit  $\text{ZnCl}_2$ ) in Ausbeuten um 80 % erhalten werden können.

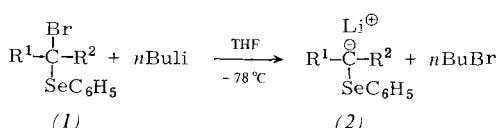


W. Dumont und A. Krief

Angew. Chem. 89, 559 ... 561 (1977)

Synthesen von Diselenoacetalen und *O*-(Trimethylsilyl)monoselenoacetalen

**Epoxide und Olefine auf dem „Selenweg“**, die nicht durch Butyl(phenyl)selenid verunreinigt sind, können über das Anion (2) und Carbonylverbindungen erhalten werden. Die Ausgangsstoffe (1) sind nach einer neuen Synthese jetzt gut zugänglich.



W. Dumont, M. Sevrin und A. Krief

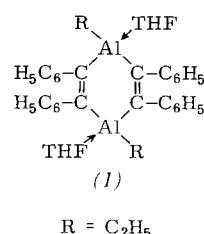
Angew. Chem. 89, 561 ... 562 (1977)

( $\alpha$ -Halogenalkyl)selenide und  $\alpha$ -(Phenylseleno)alkanid-Anionen

**Weil zwei Liganden gleichzeitig wandern**, zählt die Umlagerung von Nitriloxyden (1) in Isocyanate (2) zu den interessantesten in der organischen Chemie. Die Anwendung der thermischen Reaktion (1) → (2) ist jedoch durch die konkurrierende Dimerisierung wesentlich eingeschränkt. Mit SO<sub>2</sub> als Katalysator gelingt die Umlagerung mit ausgezeichneten Ausbeuten.



Die cyclische Organoaluminiumverbindung (1) entsteht unter milden Bedingungen aus dem at-Komplex  $\text{Na}_2[\text{cis-Ph}(\text{Et}_3\text{Al})\text{C}=\text{C}(\text{AlEt}_3)\text{-Ph}]$  und Elektrophilen. Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab, besteht zwischen den beiden Al-Atomen keine Bindungsbeziehung. Mit Li kann (1) unter *ortho*-Metallierung der vier Phenylgruppen reagieren.

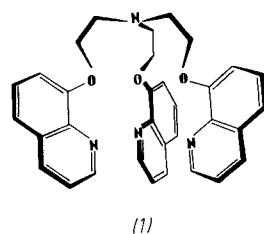


G. Trickes und H. Meier

Angew. Chem. 89, 562 ... 563 (1977)

## Katalysierte Umlagerung der Nitriloxide in Isocyanate

**Neuartige, kräftig komplexierende Neutralliganden** für Alkalimetall- und Erdalkalimetallionen bestehen wie (1) aus dreiarmligen Gerüsten mit günstigen Endgruppen. Offensichtlich schließt der dritte Arm das Gastion käfigartig mit ein.

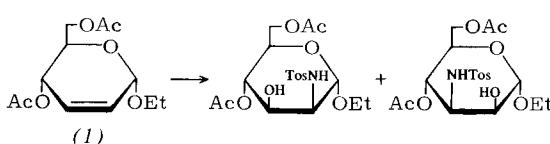


F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner und  
E. Buhleier

Angew. Chem. 89, 564 ... 565 (1977)

### Nichtcyclische Cryptate

**Ein nützliches Verfahren zur Synthese zahlreicher Aminozucker** ergibt sich durch Übertragung der *cis*-Oxyaminierung von Olefinen auf ungesättigte Zuckerderivate wie (1). Reagens ist Chloramin-T, Katalysator OsO<sub>4</sub>.

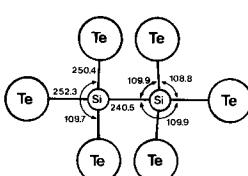


I. Dyong, Q. Lam-Chi, G. Schulte, B. Fraser-Reid und J. L. Primeau

Angew. Chem. 89, 565 ... 566 (1977)

## Aminozucker und N-Glykoside durch Oxyaminierung ungesättigter Kohlenhydrat-Derivate

**Isolierte  $[\text{Te}_3\text{Si}—\text{SiTe}_3]$ -Einheiten** liegen in  $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$  vor, das durch Zusammenschmelzen von K, Si und Te (3 : 1 : 3) dargestellt wurde.  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  enthält ebenfalls  $\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Einheiten, doch sind sie zweidimensional zu einer unendlichen Doppelschicht vernetzt.



G. Dittmar

Angew. Chem. 89 566 567 (1977)

## K<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>] – Synthese und Struktur des ersten Tellurodisilicats

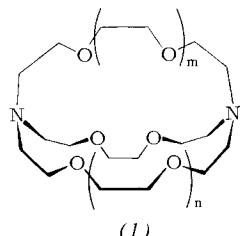
**Die Existenz des Anions  $\text{NO}_4^{3-}$**  konnte jetzt erstmals nachgewiesen werden, und zwar anhand der Raman-Spektren. Versuche zur Röntgen-Strukturanalyse scheiterten bisher daran, daß sich vom extrem feuchtigkeits- und  $\text{CO}_2$ -empfindlichen  $\text{Na}_3\text{NO}_4$  keine Einkristalle züchten ließen.

M. Jansen

Angew. Chem. 89, 567 (1977)

## Schwingungsspektroskopischer Nachweis eines Orthonitrats: $\text{Na}_3[\text{NO}_4]$

**Die Geschwindigkeitskonstanten für Assoziation und Dissoziation von Cryptatkomplexen** wurden jetzt am Beispiel der bicyclischen Cryptanden (1) ( $m=n=0$ ;  $m=1$ ,  $n=0$ ;  $m=n=1$ ) und der Ionen  $K^+$  und  $Na^+$  mit dem Temperatursprungrelaxationsverfahren gemessen.

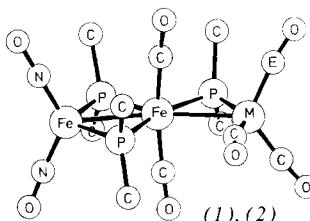


K. Henco, B. Tümmler und G. Maass

Angew. Chem. 89, 567 ... 568 (1977)

Kinetik der Alkalimetall-Komplexbildung bei bicyclischen Cryptaten

**Metalcluster vom Typ (1),  $M=Co$ ,  $E=C$ , und (2),  $M=Fe$ ,  $E=N$** , entstanden überraschenderweise neben mehreren einfachen Komplexen bei der Reaktion von  $CO(NO)_3Fe-PMe_2H$  mit  $\eta-C_3H_5Co(CO)_3$ . Die kristallographischen Daten und Moleküldimensionen von (1) und (2) sind fast gleich.

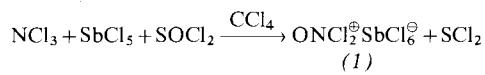


E. Keller und H. Vahrenkamp

Angew. Chem. 89, 568 ... 569 (1977)

Phosphorverbrückte Dreikernkomplexe mit sequentiellen Metall-Metall-Bindungen

**Die erste  $NCl_2$ -Spezies mit fünfwertigem Stickstoff**, das mit Phosgen isoelektronische Dichloronitronium-Ion, wurde jetzt in Form des Salzes (1) dargestellt und u. a. durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

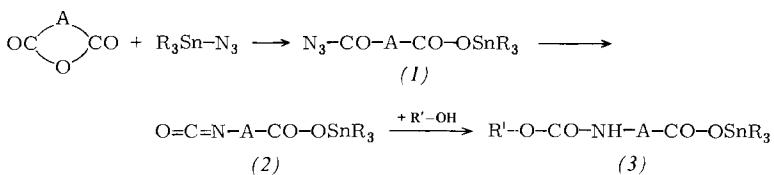


K. Dehnicke, H. Aeissen, M. Kölmel und J. Strähle

Angew. Chem. 89, 569 ... 570 (1977)

Dichloronitronium-hexachloroantimonat,  $ONCl_2^+ SbCl_6^-$

**Tri-n-butylstannylazid statt Boc-Azid** wird bei einer neuen Synthese von  $N$ -Boc- $\omega$ -Aminosäuren (und anderen  $N$ -geschützten  $\omega$ -Aminosäuren) verwendet. Die Reaktion einschließlich der Hydrolyse von (3) gelingt im Eintopfverfahren.



H. R. Kricheldorf, G. Schwarz und J. Kaschig

Angew. Chem. 89, 570 ... 572 (1977)

Synthese  $N$ -geschützter  $\omega$ -Aminosäuren mit Hilfe von Stannylaziden

**Neue Geräte und Chemikalien** A-152

**Rundschau** 572

**Bezugsquellen** B-57

**Neue Bücher** 573

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.