

# ANGEWANDTE CHEMIE

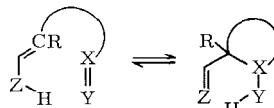
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**90/ 7**  
**1978**

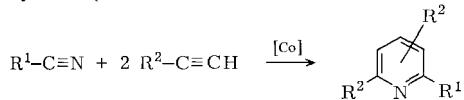
## Inhalt - Aufsätze

**Beim Nachsinnen über die Entwicklung der organischen Synthese** werden Assoziationen erweckt, welche die Bedeutung der Synthese für die Chemie als Wissenschaft und Industriezweig sowie ihre Rolle bei der geistesgeschichtlichen Evolution der vergangenen 150 Jahre ins Spiel bringen.

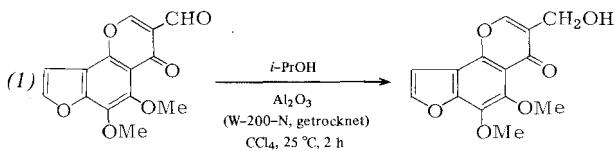
**Thermische Cyclisierungen von Dienen, Eninen, Enonen und ähnlichen ungesättigten Systemen** illustrieren das präparative Potential der intramolekularen En-Reaktion. Eine Fülle substituierter, anellierter und überbrückter Ringsysteme sind auf diesem Weg – regio- und stereo-selektiv – zugänglich.



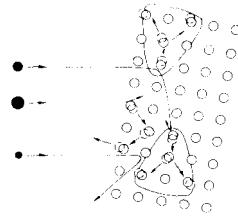
**Lösliche Organocobalt-Katalysatoren** ermöglichen den selektiven Aufbau von substituierten Pyridinen unter milden Bedingungen in einer Stufe: Aus Nitrilen und Alkinen werden wahlweise mono-, di- und trisubstituierte sowie mehrkernige Pyridine erhalten.



**Additionen, Reduktionen, Oxidationen, Substitutionen, Eliminierungen** und andere Reaktionen kann  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an adsorbierten organischen Molekülen – meist unter sehr milden Bedingungen – bewirken. Ein Beispiel ist die selektive Reduktion der Formylgruppe im Chromon-Derivat (1).



**Die präzise Dotierung von festen Körpern**, z. B. für die Herstellung von Halbleiter-Bauelementen, gelingt durch Einschießen beschleunigter Ionen des Dopmaterials in das Grundmaterial. Beispiele sind die Implantation von Bor oder Phosphor in Silicium oder von Selen im Galliumarsenid. Technisch interessant ist das Laser-Ausheilen des Strahlungsschadens.



G. Quinkert  
Angew. Chem. 90, **503** ... 506 (1978)  
Gedanken zu einem Jubiläumsjahr der chemischen Synthese

W. Oppolzer und V. Snieckus  
Angew. Chem. 90, **506** ... 516 (1978)  
Intramolekulare En-Reaktionen in der organischen Synthese [Neue synthetische Methoden (22)]

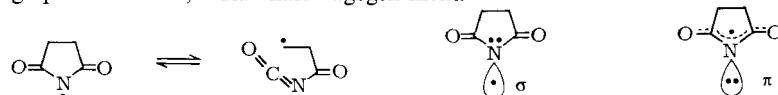
H. Bönnemann  
Angew. Chem. 90, **517** ... 526 (1978)  
Cobalt-katalysierte Pyridin-Synthesen aus Alkinen und Nitrilen [Neue synthetische Methoden (23)]

G. H. Posner  
Angew. Chem. 90, **527** ... 536 (1978)  
Organische Reaktionen an Aluminium-oxid-Oberflächen [Neue synthetische Methoden (24)]

C. Fritzsche  
Angew. Chem. 90, **537** ... 546 (1978)  
Ionenimplantation in Halbleiter

# Inhalt - Zuschriften

Mit neuen Vorstellungen über die Reaktionen der *N*-Halogensuccinimide lässt sich eine Fülle scheinbar widersprüchlicher Beobachtungen ordnen und erklären. Kernstück ist die Hypothese, daß  $\sigma$ -Succinimidyl-Radikale schnell und reversibel gespalten werden,  $\pi$ -Radikale dagegen nicht.

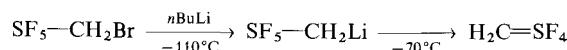


P. S. Skell, J. C. Day und J. P. Slanga

Angew. Chem. 90, 546 ... 547 (1978)

Neues über  $\pi$ - und  $\sigma$ -Succinimidyl-Radikale: Ringöffnungsreaktionen

Die neue pentakoordinierte Spezies  $H_2C=SF_4$ , ein bis mindestens  $100^\circ C$  stabiles Gas, ist kein Ylid, sondern zeigt einige carbenanaloge Reaktionen.  $^{19}F$ - und  $^1H$ -NMR-Spektrum sind mit einer Berry-Pseudorotation in Einklang.

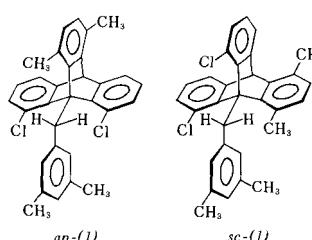


G. Kleemann und K. Seppelt

Angew. Chem. 90, 547 ... 549 (1978)

Methylenschwefeltetrafluorid,  $H_2C=SF_4$

Atropisomerie an der Bindung zwischen Triptycen-Brückenkopf und Benzylgruppe wurde in Verbindung (1) beobachtet, die zwei Cl- und einen  $CH_3$ -Substituenten in *peri*-Stellung enthält. Bei  $80^\circ C$  stellt sich ein 1 : 2-Gleichgewicht zwischen *ap*-(1) und *sc*-(1) ein; die Rotationsbarriere beträgt 27 kcal/mol. Analoge 9-Benzyltriptycene mit einem oder mit zwei *peri*-Substituenten haben Rotationsbarrieren von ca. 13 bzw. ca. 18 kcal/mol.

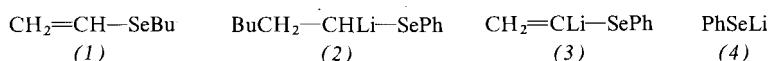


G. Yamamoto und M. Ōki

Angew. Chem. 90, 549 ... 550 (1978)

8,13-Dichlor-1,4-dimethyl-9-(3,5-dimethylbenzyl)triptycen: Atropisomerie an einer  $C_{sp^3}-CH_2$ -Bindung

Vier Reaktionsmöglichkeiten von Phenyl(vinyl)selenid ( $CH_2=CH-SePh$ ) wurden bei Umsetzungen mit Nucleophilen oder Basen gefunden: Se—C-Spaltung, Addition, Metallierung, Eliminierung. Der Reaktionsweg hängt stark vom Lösungsmittel und von den Bedingungen ab. Mit *n*BuLi können primär die Spezies (1), (2) und/oder (3) entstehen, mit LiN(iPr)<sub>2</sub> (3) und/oder (4) (+ Acetylen).

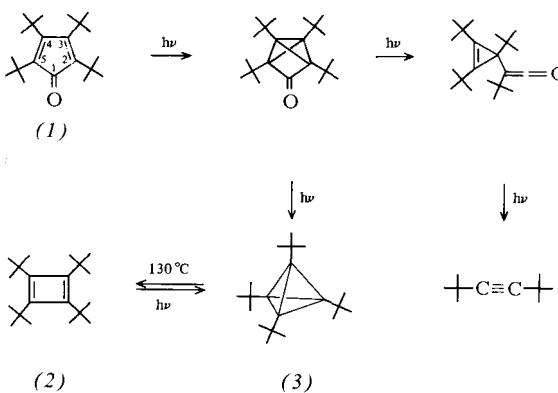


M. Sevrin, J. N. Denis und A. Krief

Angew. Chem. 90, 550 ... 551 (1978)

Reaktivität von Phenyl(vinyl)selenid gegenüber Nucleophilen und Basen

Das stabile Tetrahedran-Derivat (3) – das erste alkylsubstituierte Tetrahedran überhaupt – wurde jetzt photochemisch aus dem Cyclopentadienon (1) synthetisiert.  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie die reversible Isomerisierung zu (2) sind mit der Tetrahedranstruktur in Einklang. Die völlig unerwartete Stabilität wird auf die Substitution aller vier Ecken des Gerüstes mit sperrigen Gruppen zurückgeführt. – Das ebenfalls neue Edukt (1) ließ sich nur unter „verbotenen Bedingungen“ herstellen.



G. Maier und S. Pfriem

Angew. Chem. 90, 551 ... 552 (1978)

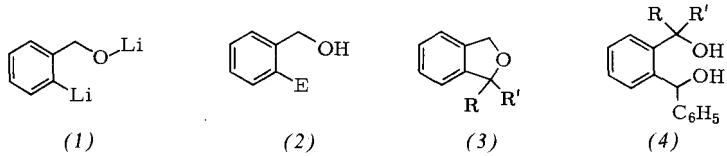
Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon

G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch

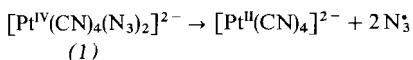
Angew. Chem. 90, 552 ... 553 (1978)

Tetra-*tert*-butyltetrahedran

**Ein neues Lithiumreagens**, Lithium-*o*-lithiobenzylalkoholat (1), ermöglicht einen einfachen Zugang zu Verbindungen vom Typ (2) und (3). Substituierte Benzylalcole setzen sich nach Umwandlung in ein analoges Reagens mit Benzaldehyd zu Verbindungen vom Typ (4) um. Die Produkte (2) bis (4) können aus Phthaläsäurederivaten nicht synthetisiert werden.



**Die erste lichtinduzierte reduktive *trans*-Eliminierung** ließ sich am Beispiel des *trans*-konfigurierten Pt<sup>IV</sup>-Komplexes (1) beobachten. Im photochemischen Primärzschritt bilden sich durch gleichzeitige Zweielektronenreduktion unter Umhüngung einer Pt<sup>III</sup>-Zwischenstufe zwei N<sub>3</sub>-Radikale, die noch bei tiefen Temperaturen in N<sub>2</sub> und N-Atome zerfallen.



N. Meyer und D. Seebach

Angew. Chem. 90, 553 ...554 (1978)

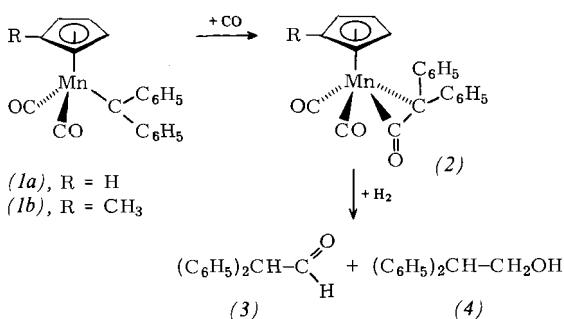
Lithium-*ortho*-lithiobenzylalkoholate

A. Vogler, A. Kern und J. Hüttermann

Angew. Chem. 90, 554 ...555 (1978)

Photochemische reduktive *trans*-Eliminierung bei *trans*-Diazidotetracyanoplatinat(IV)

**Als Modellsystem für einen Teilschritt der Fischer-Tropsch-Synthese** ist die erstmals gelungene Hochdruckcarbonylierung der Carben-Komplexe (1) zu den Keten-Komplexen (2) von Bedeutung. Die Hydrogenolyse von (2) ist ebenfalls neu.

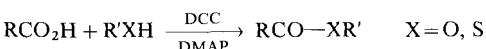


W. A. Herrmann und J. Plank

Angew. Chem. 90, 555 ...556 (1978)

Hochdruckcarbonylierung metallkoordinierter Carbene und Hydrogenolyse der Keten-Komplexe

**Ein Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) beschleunigt die durch Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) aktivierte Veresterung von Carbonsäuren** so stark, daß Nebenreaktionen ausbleiben und selbst empfindliche Säuren wie 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure glatt den *tert*-Butylester ergeben. DMAP ist bis jetzt vor allem als Acylierungskatalysator hervorgetreten.



B. Neises und W. Steglich

Angew. Chem. 90, 556 ...557 (1978)

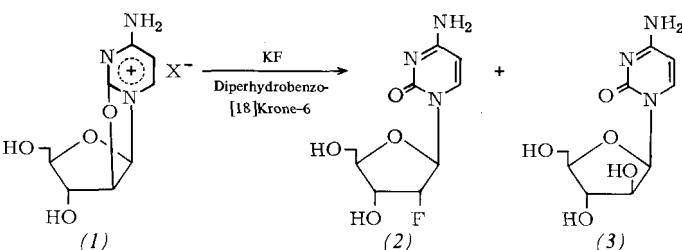
Einfaches Verfahren zur Veresterung von Carbonsäuren

R. Mengel und W. Guschlbauer

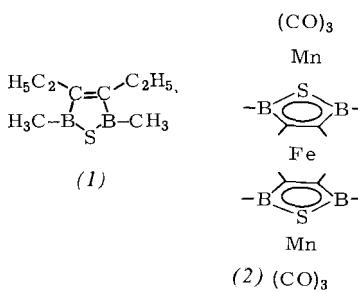
Angew. Chem. 90, 557 ...558 (1978)

Einfache Umwandlung von 2,2'-Anhydrocytidin in 2'-Desoxy-2'-fluorocytidin durch nucleophile Substitution mit Kaliumfluorid/Kronenether

**Die Fluorierung des Anhydrocytidins (1) zum Desoxyfluorocytidin (2), einer Vorstufe pharmakologisch interessanter Verbindungen, gelingt mit DMF/KF/Kronenether bei rigorosem Feuchtigkeitsausschluß. Wasserspuren überführen (1) in (3).**



**Im ersten Tetradecker-Komplex (2)** werden vier Ligandenebenen (zwei  $C_2B_2S$ -Ringe als  $\pi^6$ - und zwei  $(CO)_3$ -Gruppen als  $\sigma^6$ -Elektro-nendonoren) durch drei  $d^6$ -Metallionen zusammengehalten. Zur Synthese von (2) wird (1) mit  $Mn_2(CO)_{10}$  und  $[CpFe(CO)_2]_2$  simultan erhitzt und der resultierende Tripeldecker-Komplex unter Ligandenaustausch in das Salz  $[(C_6H_6)Fe \cdot (1) \cdot Mn(CO)_3]^+ AlCl_4^-$  überführt. Die Thermolyse des Salzes ergibt das orangefarbene (2).

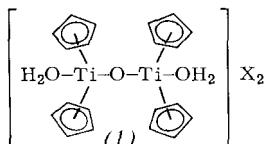


W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger und Y.-H. Tsay

Angew. Chem. 90, 558 ...559 (1978)

Synthese und Struktur des Tetradecker-Komplexes Bis(tricarbonylmangan- $\mu$ , $\eta$ -thiadiborolen)eisen

**Der erste Organotitankomplex mit  $H_2O$  als Ligand der inneren Sphäre** konnte jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden. (1),  $2X=\text{Dithionat}$ , entsteht aus  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  und  $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$  in Wasser.

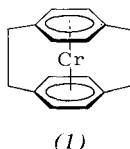


U. Thewalt und G. Schleußner

Angew. Chem. 90, 559 ...560 (1978)

Ein Organometallkomplex mit koordinativ gebundenem Wasser:  $[(\eta-C_5H_5)_2Ti(H_2O)]_2O]S_2O_6$

**Das Einschieben eines Chromatoms zwischen die Benzolringe von [2.2]Paracyclophan gelang** durch Cokondensation dieses Liganden mit Chromatomen bei  $-196^\circ\text{C}$ . Neben (1) entsteht u. a. Bis( $\eta^6$ -[2.2]paracyclophan)chrom(0). Der neuartige Komplex (1) lässt sich sublimieren und verträgt achttägiges Stehen in HCl.

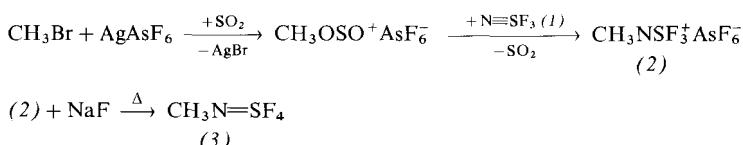


C. Elschenbroich, R. Möckel und U. Zenneck

Angew. Chem. 90, 560 ...561 (1978)

$(\eta^{12}\text{-}[2.2]\text{Paracyclophan})\text{chrom}(0)$

**Die stufenweise Addition polarer Reagentien  $R-\overset{\delta+}{F}^{-}$  an  $N\equiv SF_3$  (1)** blieb bisher undurchführbar. Sie gelang jetzt im Falle von „Methylfluorid“; das Salz (2) und das Tetrafluorid (3) sind stabile Verbindungen.

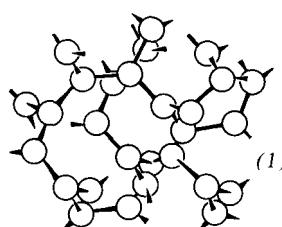


R. Mews

Angew. Chem. 90, 561 ...562 (1978)

Synthese von  $N$ -Methyliminoschwefel-tetrafluorid,  $\text{CH}_3\text{N}\equiv\text{SF}_4$ , aus dem Kation  $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+$

**Ein Raumnetzverband aus dreibindigen Si-Atomen** liegt in einer neuen, kubischen Hochdruckphase von  $\text{BaSi}_2$  vor. Die isolierten  $\text{Si}_4$ -Tetraeder der Normaldruckphase können bei Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung nicht nur zu den bekannten gewellten Si-Schichten, sondern auch zur regelmäßigen dreidimensionalen Struktur (1) polymerisieren.



J. Evers, G. Oehlinger und Armin Weiss

Angew. Chem. 90, 562 ...563 (1978)

Eine neue Hochdruckphase von Bariumdisilicid

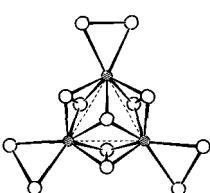
**Rauscharme und gut reproduzierbare UV/VIS-Spektren bis zur 7. Ableitung** können mit einer neuartigen Analogrecheneinheit erstmals on-line geschrieben werden. In den meisten Fällen wird mit Ableitungen bis zur 4. Ordnung optimale Auflösung erreicht: Es sind in der Regel alle Schultern, Terrassen- und Wendepunkte der unipolaren Signale in bipolare Signale umgewandelt worden. – Die Zahl der möglichen Anwendungen ist Legion.

G. Talsky, L. Mayring und H. Kreuzer

Angew. Chem. 90, 563 ...564 (1978)

Derivativspektrophotometrie höherer Ordnung zur Feinauflösung von UV/VIS-Spektren

**Übergangsmetall-Schwefel-Cluster**, als Modellverbindungen für die bioanorganische Chemie von Interesse, konnten bisher meist nur durch ungewöhnliche Reaktionen und in oft niedrigen Ausbeuten erhalten werden. Jetzt gelang die Synthese von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in wässriger Lösung aus  $\text{MoCl}_4(\text{py})_2$  und Ammoniumpolysulfid.

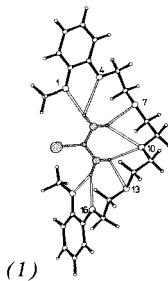


A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl und M. Dartmann

Angew. Chem. 90, 564 ...565 (1978)

Gezielte Synthese von  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ , einem isolierten Cluster mit Schwefelatomen in drei verschiedenen Bindungszuständen

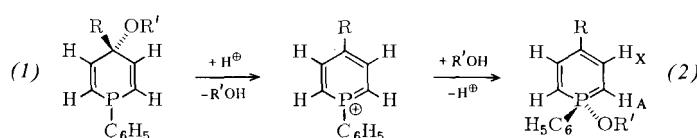
Die Wasserstoffbrücken im Polyether-Thioharnstoff-Komplex (1) gehören einem sehr seltenen Typ an: Jedes H-Atom des Gastmoleküls Thioharnstoff ist mit zwei O-Atomen des Polyethers verbunden; die resultierenden, von NH ausgehenden Brückenbindungen erinnern in ihrer Form an zweizinkige Gabeln.



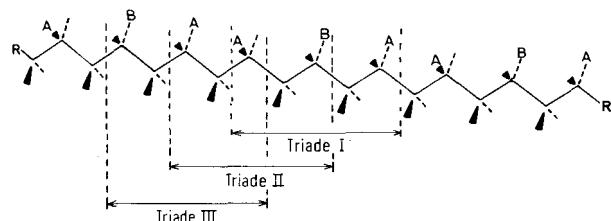
I.-H. Suh und W. Saenger  
Angew. Chem. 90, 565 ... 566 (1978)

Komplex-Stabilisierung durch zweigegabelte Wasserstoffbrückenbindungen:  
Bis[2-(o-methoxyphenoxy)ethoxyethyl]-  
ether-Thioharnstoff

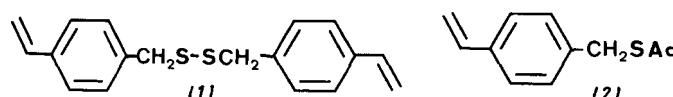
Einen Zugang zu C-monosubstituierten  $\lambda^5$ -Phosphorinen (2) eröffnet die Umlagerung der Phosphacyclohexadiene (1). Die (1) entsprechenden Arsenverbindungen bilden unter analogen Bedingungen  $\lambda^3$ -Arsenine.



Lineare Polymerketten mit chiralen Bereichen entstehen bei der radikalischen Polymerisation von p-Vinylphenylboronsäure, die an D-Mannit als Matrize gebunden ist, mit Methylmethacrylat. Nach Abspaltung der Matrize enthält das optisch aktive Copolymer asymmetrische Triaden wie I.



Ein polymeres Modellsystem, das nur auf den Abstand der funktionellen Gruppen reagiert, wird durch Copolymerisation von (1) mit Styrol und/oder Divinylbenzol erhalten. Der Schwefel liegt nach Reduktion weitgehend in Form von SH-Gruppen vor, die sich fast vollständig zu —S—S-Brücken reoxidieren lassen. Bei Vergleichsversuchen mit (2) gelang eine sehr starke Vereinzelung der SH-Gruppen (<5% Reoxidation).



Neue Geräte und Chemikalien A-136

Bezugsquellen B-55

Rundschau 570

Neue Bücher 573

G. Märkl, R. Liebl und A. Hüttner  
Angew. Chem. 90, 566 ... 567 (1978)

4-Alkoxy-1-phenyl-phosphacyclohexadien → 1-Alkoxy-1-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-Umlagerung

G. Wulff, K. Zabrocki und J. Hohn  
Angew. Chem. 90, 567 ... 568 (1978)

Optisch aktive Polyvinylverbindungen mit Chiralität in der Hauptkette

G. Wulff und I. Schulze  
Angew. Chem. 90, 568 ... 570 (1978)

Gezielte Kooperativität sowie Vereinzelung von Mercaptogruppen in synthetischen Polymeren

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