

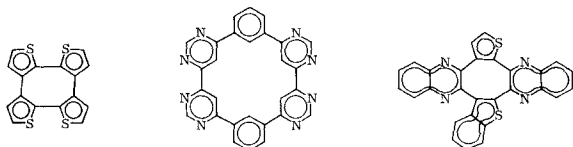
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

91/ 1
1979

Inhalt - Aufsätze

Als „Ringe aus Ringen“ können die Heterocyclopolyaromaten charakterisiert werden, genauer als cyclische Verbindungen mit Heteroaromaten und eventuell Aromaten als Ringgliedern. Diese Kombinationen eröffnen in ihrer Vielfalt reizvolle Möglichkeiten.



Th. Kauffmann

Angew. Chem. 91, **1** ...19 (1979)

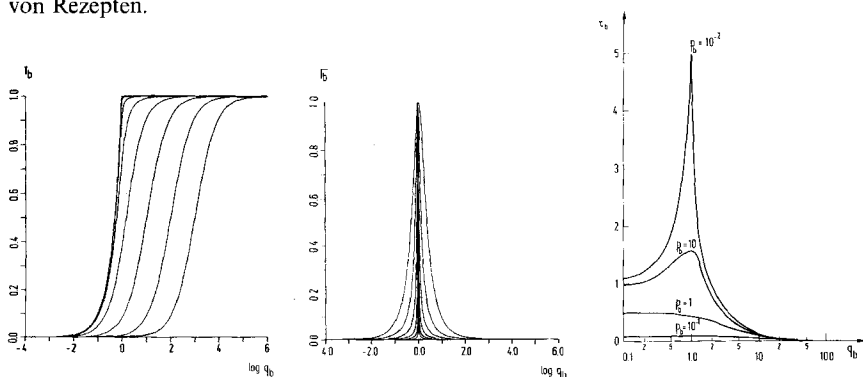
Vom Arenoanalogie-Prinzip zu den Heterocyclopolyaromaten

Die Titration ist keine Routineangelegenheit, wie der Chemiker aus seiner Laborerfahrung weiß, sondern es muß für jedes Problem die optimale Verfahrensweise gefunden werden. Daher ist das Verständnis der physikalischen Grundlagen eine notwendige Voraussetzung. Die Kunst des Titrierens erschöpft sich ebenso wenig wie die Kunst des Kochens in einer bloßen und schematischen Befolgung von Rezepten.

R. Winkler-Oswatitsch und M. Eigen

Angew. Chem. 91, **20** ...51 (1979)

Die Kunst zu Titrieren

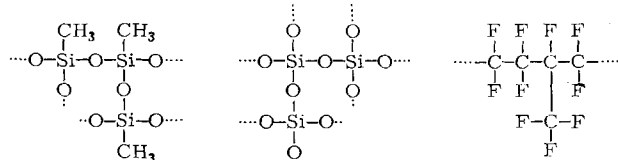


Für die Nutzanwendung von „organischen“ Kunststoffen in der Optik kennt man schon viele Beispiele. So bestehen UV-Lichtleiter aus Quarzglas mit Kunststoffmantel; ein Glas mit hinreichend niedrigem Brechwert gibt es nicht. Linsen für Sonnenbrillen und Schutzbrillen sind aus Kunststoff billiger herzustellen als aus Glas.

H. Dislich

Angew. Chem. 91, **52** ...61 (1979)

Kunststoffe in der Optik



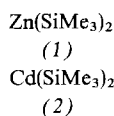
Monomethyl-
polysiloxan

Quarzglas

Teflon FEP

Inhalt - Zuschriften

Die erste Alkylsilylzinkverbindung (1) und ihr Cadmium-Analogon (2) konnten aus ZnX_2 bzw. CdX_2 und $\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4$ synthetisiert werden. Beide „Silaorganometallverbindungen“ sind thermisch wenig beständig. Die Spektren deuten auf lineare Si-M-Si -Anordnung und schnellen Austausch der Me_3Si -Gruppen in (2).

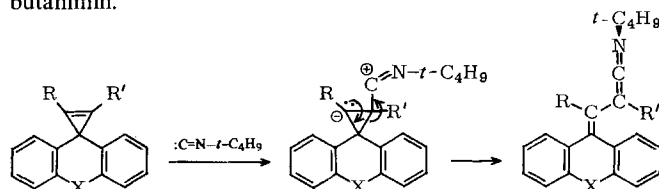


L. Rösch und G. Altnau

Angew. Chem. 91, **62** (1979)

Bis(trimethylsilyl)zink und -cadmium

Die Klasse der Vinylketenimine war bis auf ein Beispiel unbekannt. Jetzt ist ein neuer Zugang eröffnet worden. Die Reaktion verläuft nicht über ein Bicyclobutanimin.

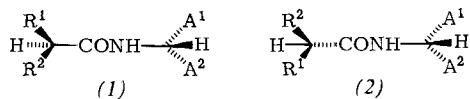


G. Ege und K. Gilbert

Angew. Chem. 91, **62** ...63 (1979)

Vinylketenimine durch nucleophile Ringspaltung von Cyclopropenen mit *tert*-Butylisocyanid

Routineverfahren zur Enantiomerentrennung sind möglicherweise bald keine Utopie mehr. Aus chromatographischen Daten wurden vier Postulate abgeleitet, die sich als Leitfaden zur Suche nach den für hohe Trennfaktoren α erforderlichen Strukturmerkmalen bei Amiden (1)/(2) nutzen lassen. Den Rekord halten (1)/(2), $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $\text{A}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^2 = \text{A}^2 = \text{Ph}$ mit $\alpha = 5.77$; dies gilt für Silicagel! Trennungen ab $\alpha \approx 2$ gelingen bereits auf primitiven Säulen.

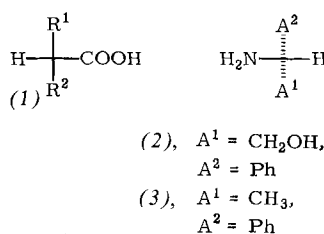


G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle und M. S. K. Youssef

Angew. Chem. 91, **64** ...65 (1979)

Extreme flüssigkeitschromatographische Trenneffekte bei diastereomeren Amiden mit polaren Substituenten

Zur Trennung enantiomerer Carbonsäuren (1) im präparativen Maßstab (1 mol) ist folgende Reaktionssequenz geeignet: Umwandlung von (1) mit optisch aktiven Aminen, z. B. (2), die polare Gruppen enthalten, in diastereomere Amide \rightarrow flüssigkeitschromatographische Trennung der Amide an Silicagelsäulen \rightarrow milde saure Hydrolyse. Für die Trennung von Lactonen genügen Amine wie (3) ohne zusätzliche polare Gruppen.

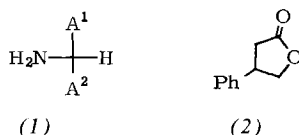


G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi und M. S. K. Youssef

Angew. Chem. 91, **65** ...66 (1979)

Gezielte präparative Trennung enantiomerer Carbonsäuren und Lactone via Flüssigkeitschromatographie und nachbargruppenunterstützte Hydrolyse diastereomerer Amide

Die Trennung enantiomerer Amine (1) im präparativen Maßstab kann nach dem gleichen Prinzip wie die Trennung enantiomerer Carbonsäuren durchgeführt werden. Allerdings gibt es keinen einfachen Weg zu Amiden, die im Säureteil α -substituiert sind – die entsprechenden 2-Alkylbutyrolactone racemisieren. Als geeignete Reagentien erwiesen sich 3-substituierte Butyrolactone wie (2).

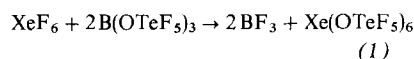


G. Helmchen und G. Nill

Angew. Chem. 91, **66** ...68 (1979)

Gezielte präparative Trennung enantiomerer Amine via Flüssigkeitschromatographie diastereomerer 4-Hydroxybutyramide

Die rotviolette Farbe von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ (1) muß auf den Bindungszustand des sechswertigen Xenons zurückgeführt werden, das ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt; $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ – ohne dieses Elektronenpaar – ist farblos. Das sehr lichtempfindliche (1) dürfte als monomeres Molekül mit kovalenten Bindungen vorliegen.



D. Lentz und K. Seppelt

Angew. Chem. 91, **68** ...71 (1979)

$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$, eine tieffarbige Edelgasverbindung, und $\text{O}=\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ – Zur Existenz von $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$

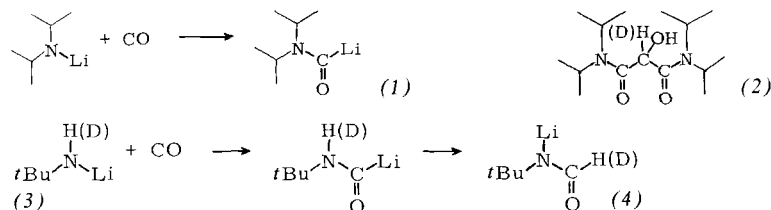
Als erste Verbindung mit Cobalt in trigonal-planarer Umgebung wurde jetzt $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ in Form roter Einkristalle durch Tempern von Na_2O und „aktivem“ CoO in Cobaltbömbchen erhalten. Das extrem feuchtigkeitsempfindliche Oxid ist zugleich das erste Oxocobaltat(II).

W. Burow und R. Hoppe

Angew. Chem. 91, **71** ...72 (1979)

Koordinationszahl 3 bei Co^{II} :
 $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$, ein Oligooxocobalt(II)

„Echte“ Acyl-Anionen wären als Synthesereagentien erwünscht, sind aber nicht erhältlich. Einzig manche *N,N*-disubstituierte Carbamoyllithium-Verbindungen wie (1) mit vermutlich ionischen, gewinkelten Strukturen sind in Lösung persistent. Die weitere Carbonylierung von (1) ergibt interessante Folgeprodukte, z. B. das Hydroxymalonamid (2). *N*-Monosubstituierte Lithiumamide wie (3) lagern sich bei der Carbonylierung in *N*-Lithioformamide (4) um.



V. Rautenstrauch und M. Joyeux

Angew. Chem. 91, **72** ...73 (1979)

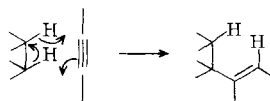
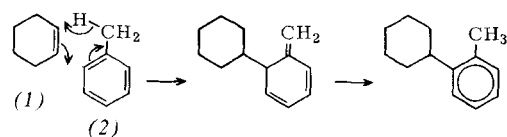
Carbonylierung von Lithium-dialkylamiden zu Carbamoyllithium-Derivaten

V. Rautenstrauch und M. Joyeux

Angew. Chem. 91, **73** ...74 (1979)

Carbonylierung von Lithium-monoalkylamiden zu *N*-Lithio(alkyl)formamiden

Eine einfache „HP-HT“-Apparatur schafft die vielzitierten „geeigneten Bedingungen“ für viele Umsetzungen, die sich auf andere Weise (noch) nicht realisieren lassen. Beispiele sind En-Reaktionen zwischen nichtaktivierten Komponenten wie (1) und (2) und pericyclische Reaktionen zwischen Alkinen und Alkanen („An-Reaktionen“).



J. Metzger und P. Köll

Angew. Chem. 91, **74** ...75 (1979)

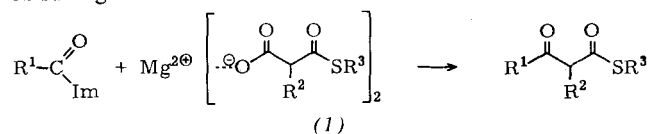
Intermolekulare En-Reaktionen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur

J. Metzger und P. Köll

Angew. Chem. 91, **75** ...76 (1979)

Thermische pericyclische Reaktion zwischen Alkinen und Alkanen

Acylierungen bei Naturstoffsynthesen müssen oft sehr schonend durchgeführt werden. Mit dem neutralen Mg-Salz eines Malonsäure-thiohalbesters vom Typ (1) lassen sich Säureimidazole (Im = 1-Imidazolyl) in praktisch neutraler Lösung acylieren. Zahlreiche säure- und baselabile Gruppen überstehen diese Behandlung.

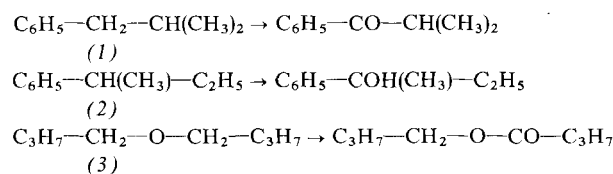


D. W. Brocks, L. D.-L. Lu und S. Masamune

Angew. Chem. 91, **76** ...77 (1979)

C-Acylierung unter praktisch neutralen Bedingungen

Die Oxidation von CH-Bindungen mit Permanganat in organischen Solventien wird durch Verwendung des Salzes Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat ermöglicht. Kohlenwasserstoffe wie (1) und (2) werden hauptsächlich zu Ketonen bzw. tertiären Alkoholen, Ether wie (3) zu Estern oxidiert.



H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 91, **77** (1979)

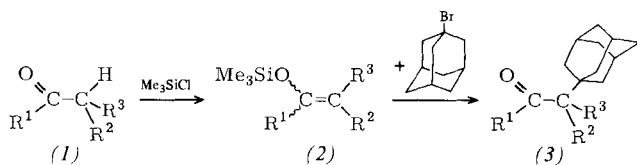
Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 91, **78** (1979)

Oxidation von Ethern mit Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Die antivirale Wirksamkeit einiger α -Adamantyl-carbonylverbindungen vom Typ (3) ist größer als diejenige von 1-Aminoadamantan. Synthesen wie die unten skizzierte sind daher von großem Interesse.

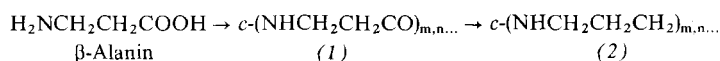


M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schwellnus und I. Chatziiosifidis

Angew. Chem. 91, **78** ...79 (1979)

Allgemeine Synthese potentiell antiviral wirksamer α -Adamantyl-carbonylverbindungen

Stickstoff-Analoga der Kronenether vom Typ (2) finden neuerdings vielseitiges Interesse. Die Reaktion β -Alanin \rightarrow (1) \rightarrow (2) eröffnet den bisher einfachsten Weg zu diesen Verbindungen. Am Beispiel β -Alanin \rightarrow (1) ließ sich die Bildungstendenz großer Ringe in Makrocyclisierungs-Gleichgewichten abschätzen.

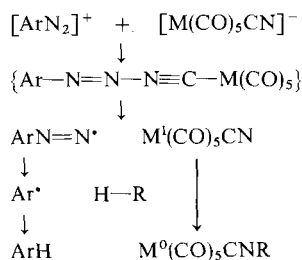


M. Rothe und D. Mühlhausen

Angew. Chem. 91, **79** ...80 (1979)

Cyclo-Oligokondensation von Aminosäuren: Hochgliedrige cyclische Amide des β -Alanins

Ein neuer Weg zu komplexgebundenen Isocyaniden – auch solchen mit stark elektronegativen Substituenten, die bisher nicht zugänglich waren, z. B. CNCCl_3 – geht aus dem nebenstehenden Reaktionsschema hervor. Das Arylradikal $\text{ArN}=\text{N}^\bullet$ oder Ar^\bullet reagiert mit dem Lösungsmittel $\text{H}-\text{R}$ unter H-Abstraktion, das entstehende R^\bullet vereinigt sich mit dem radikalischen Cyanokomplex.

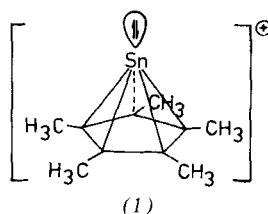


W. P. Fehlhammer und F. Degel

Angew. Chem. 91, **80** ...81 (1979)

Thermolyse von Arendiazonium-pentacarbonylciano-6A-metallaten und Reaktion mit dem Lösungsmittel: Ein Weg zu neuen α -funktionalisierten Isocyaniden

Das pentagonal-pyramidale η^5 -Cyclopentadienylzinn(II)-Kation (1), das bisher nur in Massenspektren beobachtet wurde, konnte als Tetrafluoroborat isoliert werden. Die Struktur dieses *nido*-Clusters ist durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

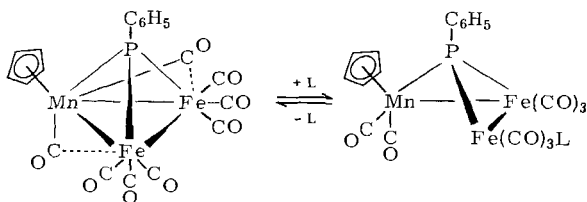


P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger

Angew. Chem. 91, **81** ...82 (1979)

Synthese und Struktur des *nido*-Clusters $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$

Über die Wirkungsweise von Metallclustern bei der homogenen Katalyse ist wenig bekannt. Jetzt gelang erstmals der Nachweis, daß Cluster unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen reversibel Substrate ($\text{L} = \text{CO}$, PPh_3) addieren können.



G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl und L. Wohlfahrt

Angew. Chem. 91, **82** ...83 (1979)

Reversible Öffnung eines dreikernigen Heterometallclusters

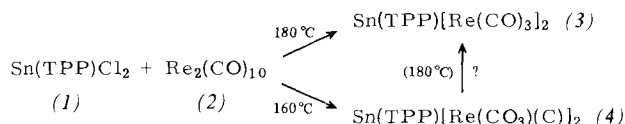
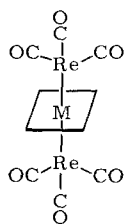
Mit der Synthese von Alkylbenzolen aus Benzol, CO und H_2 wurde erstmals wirkliches Fischer-Tropsch-Kettenwachstum an einem löslichen einkernigen Katalysator $[\text{W}(\text{CO})_6(+\text{AlCl}_3)]$ nachgewiesen. Man arbeitet bei 200°C unter Druck. Xylol entsteht dabei nicht.

G. Henrici-Olivé und S. Olivé

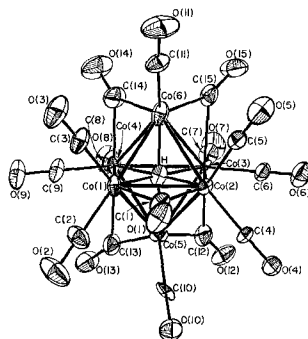
Angew. Chem. 91, **83** ...84 (1979)

Katalytische Alkylierung von Benzol mit CO und H_2 : Eine homogen katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Im μ -Carbido-Komplex (4), der wie unten skizziert erhalten wurde, ist das Zinnatom mit den Rheniumatomen über je ein Carbido-Kohlenstoffatom verknüpft, das carbinähnlich an das Rhenium gebunden ist (TPP bedeutet Tetraphenylporphyrin). Einen Eindruck von der räumlichen Anordnung der Komplexe vom Typ (3), die sich bei nur wenig höherer Temperatur als (4) bilden, vermittelt die nebenstehende Formel.



Ein Wasserstoffatom inmitten eines oktaedrischen Käfigs aus Cobaltatomen – das ist das außergewöhnliche Strukturmerkmal der Titelverbindung, die als erste ihrer Art durch Neutronenbeugung am Einkristall genau charakterisiert wurde. Bei kovalenten Komplexen gibt es nur wenige Beispiele für solche „Zwischengitter“-Hydridliganden. Der scheinbare Radius des H-Atoms beträgt 0,53 Å; es kann leicht in seinen „Metallkäfig“ hinein- und wieder herauskommen.



S. Kato, I. Noda, M. Mizuta und Y. Itoh
Angew. Chem. 91, **84** ...85 (1979)

Eine neue Reihe dreikerniger Metallophthalocyanine und -porphyrine

I. Noda, S. Kato, M. Mizuta, N. Yasuoka und N. Kasai

Angew. Chem. 91, **85** ...86 (1979)

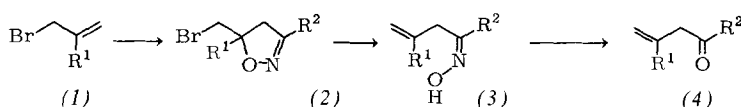
Ein Metalloporphyrin mit carbinähnlichem Carbido-Kohlenstoff: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato[bis(μ -carbido-tricarbonylrhenium)]zinn(IV)

D. W. Hart, R. G. Teller, C.-Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini und T. F. Koetzle

Angew. Chem. 91, **86** ...91 (1979)

Sechsfach koordinierender Wasserstoff: Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ durch Einkristall-Neutronenbeugung

Die reduktiv-eliminierende Ringöffnung der Isoxazoline (2) ist der Schlüsselschritt einer Sequenz zur kontrollierten γ -Substitution von Allylbromiden (1). Dabei können Oxime (3), Ketone (4) oder deren Folgeprodukte erhalten werden.

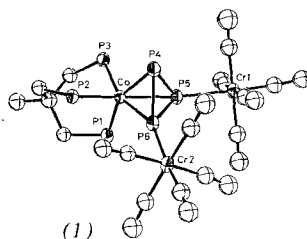


V. Jäger, H. Grund und W. Schwab

Angew. Chem. 91, **91** ...93 (1979)

Ringöffnung von 5-(Brommethyl)-2-isoxazolin zu β,γ -Enoximen – ein neues Prinzip zur γ -Substitution von Allylbromiden durch α -funktionalisierte Alkylgruppen

Die P-Atome des P_3 -Ringes im Komplex (triphos)Co(δ - P_3) besitzen noch Donoreigenschaften, daher kann dieser mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 zum zwei- bzw. zum dreikernigen Komplex (1) reagieren. Der ursprüngliche „Donorkomplex“ mit CoP_6 -Skelett bleibt bei der Bindung an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste fast unverändert.



S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi

Angew. Chem. 91, **93** (1979)

$[(\text{triphos})\text{Co}(\delta\text{-P}_3)\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$: Ein dreikerniger Heterometallkomplex mit *cyclo*-Triphosphor als μ_3 -Ligand

Neue Geräte und Chemikalien A-4

Bezugsquellen B-1

Neue Bücher 94

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Januar-Ausgabe der Zeitschrift „ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English“. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Februar-Heft 1979 der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

Konkordanz (Dezember-Hefte 1978)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Dezember-Heften 1978 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.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.		Angew. Chem.		Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
90 (1978)		17 (1978)		90 (1978)		17 (1978)
927	K. Deuchert und S. Hünig	875		997	H. Meier, T. Echter und H. Petersen	942
939	U. Schindewolf	887		998	H. Kalbacher und W. Voelter	944
954	I. Halász und K. Martin	901		999	J. Neumeister, H. Keul, M. P. Saxena und K. Griesbaum	939
962	G. A. Olah, D. G. Parker und N. Yoneda	909		1000	M. Braun	945
985	H. Bock, B. Solouki und J. Wittmann	932		1001	C. C. Leznoff und P. I. Svirskaya	947
986	H. Bock, B. Solouki und J. Wittmann	933		1002	J. Frank, W. Grimme und J. Lex	943
987	K.-H. Eichin, K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus und Ch. Rüchardt	934		1003	W. Winter	947
988	W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek und E. Vogel	956		1004	A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, J. Hüttermann und J. O. Besenhard	951
990	H. M. Deger, K. Müllen und E. Vogel	957		1011	A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely und J. Hüttermann	952
991	E. Francotte, R. Merényi und H. G. Viehe	936		1012	H. Lehner, S. E. Braslavsky und K. Schaffner	948
992	H. Finkelmann, J. Koldehoff und H. Ringsdorf	935		1013	H. Hoberg und S. Krause	949
993	V. Schurig, B. Koppenhöfer und W. Bürkle	937		1014	U. Griebisch und H. Hoberg	950
995	H. Puff, A. Bongartz, R. Sievers und R. Zimmer	939		1014	W. Adam und M. Balci	954
995	A. Mannschreck, P. Roza, H. Brockmann jr. und T. Kemmer	940		1015	F. A. Cotton, B. E. Hanson und G. W. Rice	953
				1016	K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und G. Henssen	953

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Rieckert, H. Schmidbaur, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissmerl

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
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: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 20a vom 1. 10. 1978.



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 286.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. In diesen Preisen sind 6% 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 richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den 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. For subscribers in the USA and Canada: \$ 155.00 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