

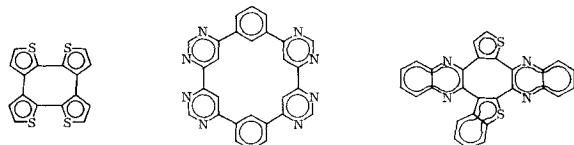
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

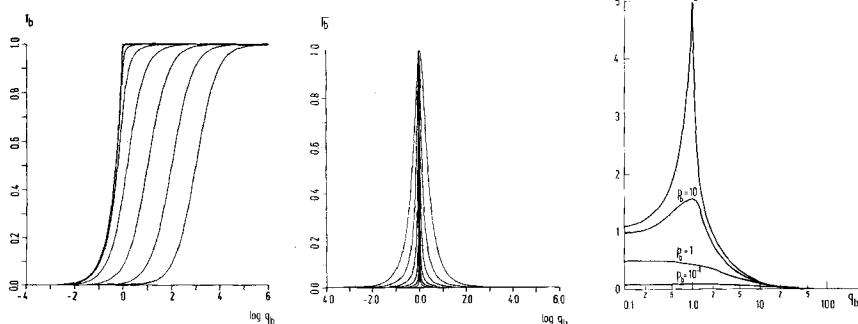
91/ 1  
1979

## Inhalt - Aufsätze

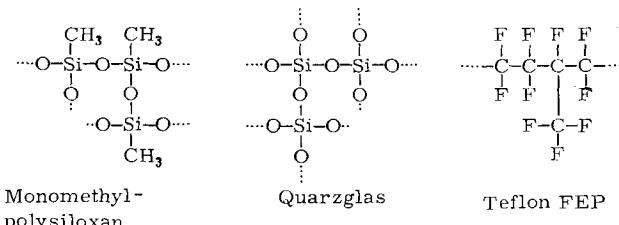
Als „Ringe aus Ringen“ können die Heterocyclopolyaromaten charakterisiert werden, genauer als cyclische Verbindungen mit Heteroaromaten und eventuell Aromaten als Ringgliedern. Diese Kombinationen eröffnen in ihrer Vielfalt reizvolle Möglichkeiten.



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 Befolgerung von Rezepten.



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.



Th. Kauffmann

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

Vom Arenoanalogie-Prinzip zu den Heterocyclopolyaromaten

R. Winkler-Oswatitsch und M. Eigen

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

Die Kunst zu Titrieren

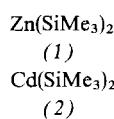
H. Dislich

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

Kunststoffe in der Optik

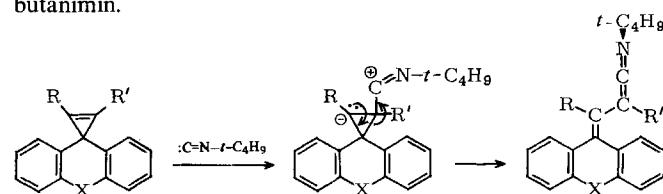
# Inhalt - Zuschriften

**Die erste Alkylsilylzinkverbindung (1) und ihr Cadmium-Analogon (2)** konnten aus  $ZnX_2$  bzw.  $CdX_2$  und  $LiAl(SiMe_3)_4$  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).

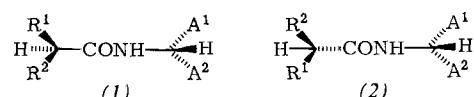


L. Rösch und G. Altnau  
Angew. Chem. 91, 62 (1979)  
Bis(trimethylsilyl)zink und -cadmium

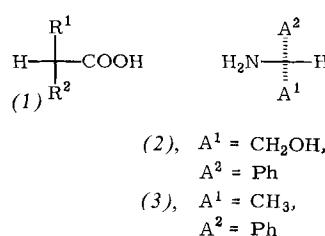
**Die Klasse der Vinylketenimine** war bis auf ein Beispiel unbekannt. Jetzt ist ein neuer Zugang eröffnet worden. Die Reaktion verläuft nicht über ein Bicyclobutanimin.



**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  $\alpha$  erforderlichen Strukturmerkmalen bei Amiden (1)/(2) nutzen lassen. Den Rekord halten (1)/(2),  $R^1 = (CH_2)_2OH$ ,  $A^1 = CH_2OH$ ,  $R^2 = A^2 = Ph$  mit  $\alpha = 5.77$ ; dies gilt für Silicagel! Trennungen ab  $\alpha \approx 2$  gelingen bereits auf primitiven Säulen.



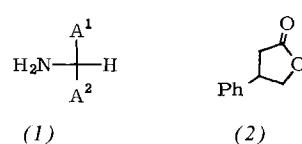
**Zur Trennung enantiomerer Carbonsäuren (1) im präparativen Maßstab** (1 mol) ist folgende Reaktionssequenz geeignet: Umwandlung von (1) mit optisch aktiven Aminen, z. B. (2), die polare Gruppen enthalten, in diastereomere Amide → flüssigkeitschromatographische Trennung der Amide an Silicagelsäulen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



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

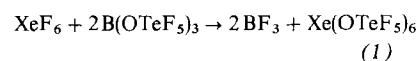
**Die Trennung enantiomerer Amine (1) im präparativen Maßstab** kann nach dem gleichen Prinzip wie die Trennung enantiomerer Carbonsäuren durchgeführt werden. Allerdings gibt es keinen einfachen Weg zu Amiden, die im Säureteil  $\alpha$ -substituiert sind – die entsprechenden 2-Alkylbutyrolactone racemisieren.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



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 rotviolette Farbe von  $Xe(OTeF_5)_6$  (1)** muß auf den Bindungszustand des sechswertigen Xenons zurückgeführt werden, das ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt;  $Te(OTeF_5)_6$  – 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)

$Xe(OTeF_5)_6$ , eine tieffarbige Edelgasverbindung, und  $O=Xe(OTeF_5)_4$  – Zur Existenz von  $Kr(OTeF_5)_2$

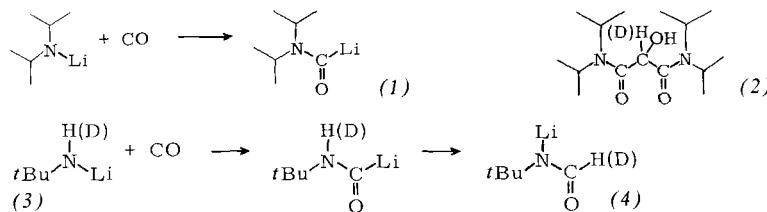
**Als erste Verbindung mit Cobalt in trigonal-planarer Umgebung** wurde jetzt  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  in Form roter Einkristalle durch Temperi von  $\text{Na}_2\text{O}$  und „aktivem“  $\text{CoO}$  in Cobaltbömbchen erhalten. Das extrem feuchtigkeitsempfindliche Oxid ist zugleich das erste Oxocobaltat(II).

W. Burow und R. Hoppe

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

Koordinationszahl 3 bei Co<sup>II</sup>:  
 $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ , 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)

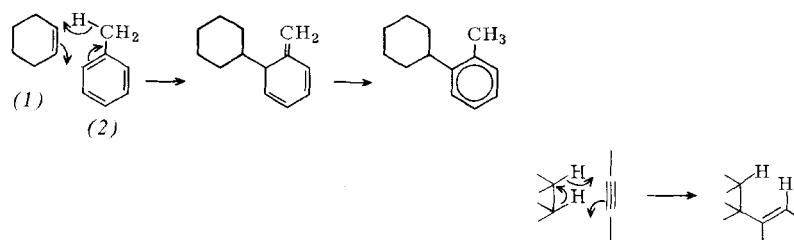
## Carbonylierung von Lithium-dialkylamiden zu Carbamoyllithium-Derivaten

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)

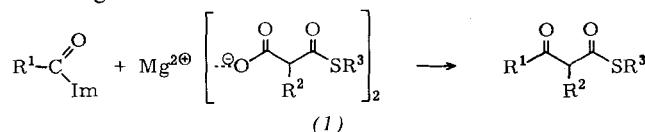
## Intermolekulare En-Reaktionen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur

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-thiolhalbesters vom Typ (1) lassen sich Säureimidazolide (Im = 1-Imidazolyl) in praktisch neutraler Lösung acylieren. Zahlreiche säure- und baselabile Gruppen überstehen diese Behandlung.

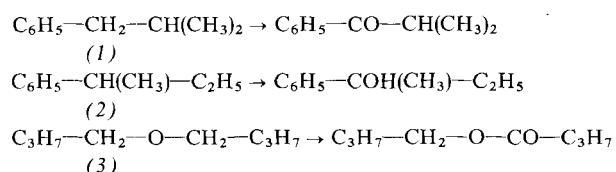


D. W. Brocks, L. D.-L. Lu und S. Masamune

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)

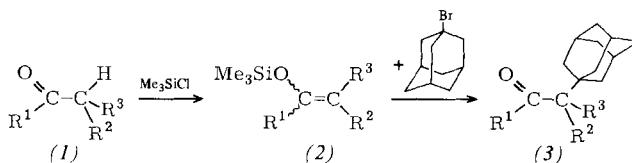
## Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Benzyl(triethyl)ammonium-permanaganat

H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer

Angew. Chem. 91, 78 (1979)

## Oxidation von Ethern mit Benzyl(triethyl)-ammonium-permanganat

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

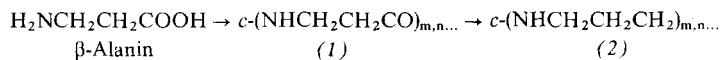


M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schwellnus  
und I. Chatzijiosifidis

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

Allgemeine Synthese potentiell antiviral wirksamer  $\alpha$ -Adamantyl-carbonylverbindungen

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

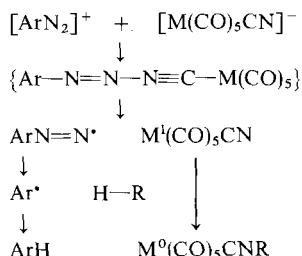


M. Rothe und D. Mühlhausen

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

## Cyclo-Oligokondensation von Aminosäuren: Hochgliedrige cyclische Amide des $\beta$ -Alanins

**Ein neuer Weg zu komplexgebundenen Isocyaniden** – auch solchen mit stark elektronegativen Substituenten, die bisher nicht zugänglich waren, z. B.  $\text{CNC}\text{Cl}_3$  – geht aus dem nebenstehenden Reaktionsschema hervor. Das Arylradikal  $\text{ArN}=\text{N}^\bullet$  oder  $\text{Ar}^\bullet$  reagiert mit dem Lösungsmittel  $\text{H}-\text{R}$  unter H-Abstraktion, das entstehende  $\text{R}^\bullet$  vereinigt sich mit dem radikalischen Cyanokomplex.

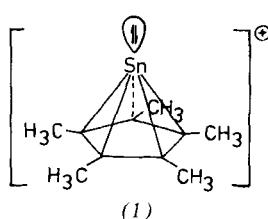


W. P. Fehlhammer und F. Degel

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

## Thermolyse von Arendiazonium-pentacarbonylcyanato-6A-metallaten und Reaktion mit dem Lösungsmittel: Ein Weg zu neuen $\alpha$ -funktionalisierten Isocyaniden

**Das pentagonal-pyramidalen  $\eta^5$ -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.

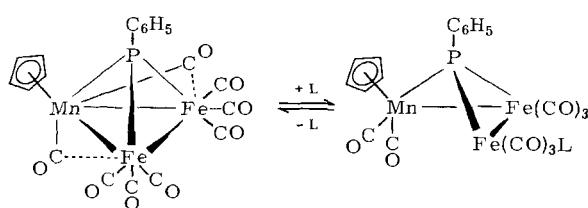


P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger

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 Metalclustern bei der homogenen Katalyse** ist wenig bekannt. Jetzt gelang erstmals der Nachweis, daß Cluster unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen reversibel Substrate ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) addieren können.

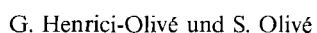


G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Severn und L. Wohlfahrt

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

## Reversible Öffnung eines dreikernigen Heterometallclusters

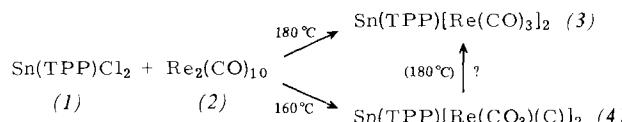
**Mit der Synthese von Alkylbenzolen aus Benzol, CO und H<sub>2</sub>** wurde erstmals wirkliches Fischer-Tropsch-Kettenwachstum an einem löslichen einkernigen Katalysator [W(CO)<sub>6</sub>(+AlCl<sub>3</sub>)] nachgewiesen. Man arbeitet bei 200°C unter Druck. Xylo entsteht dabei nicht.



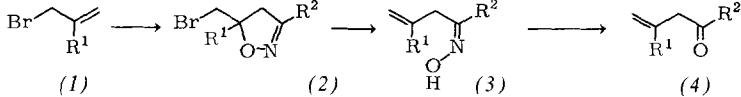
Angew. Chem. 91, 83 ...84 (1979)

## Katalytische Alkylierung von Benzol mit CO und H<sub>2</sub>: Eine homogen katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

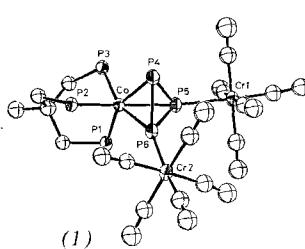
Im  $\mu$ -Carbido-Komplex (4), der wie unten skizziert erhalten wurde, ist das Zinnatom mit den Rheniumatomen über je ein Carbid-Kohlenstoffatom verknüpft, das carbinähnlich an das Rhenium gebunden ist (TPP bedeutet Tetraphenylporphyrin). Einen Eindruck von der räumlichen Anordnung der Komplexe vom 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 „Zwischen-  
gitter“-Hydridliganden. Der scheinbare Radius des H-Atoms beträgt 0.53 Å; es kann leicht in seinen „Metallkäfig“ hinein- und wieder herauskommen.



Die P-Atome des  $P_3$ -Ringes im Komplex (triphos)Co( $\delta$ - $P_3$ ) besitzen noch Donoreigenschaften, daher kann dieser mit Cr(CO)<sub>6</sub> im Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 zum zwei- bzw. zum dreikernigen Komplex (1) reagieren. Der ursprüngliche „Donorkomplex“ mit CoP<sub>6</sub>-Skelett bleibt bei der Bindung an die Cr(CO)<sub>5</sub>-Reste fast unverändert.



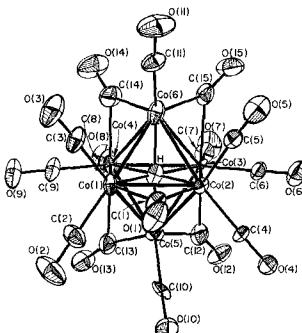
S. Kato, I. Noda, M. Mizuta und Y. Itoh  
 Angew. Chem. 91, **84** ...85 (1979)

## Eine neue Reihe dreikerniger Metallo-phthalocyanine und -porphyrine

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

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

Ein Metallporphyrin mit carbinähnlichem Carbid-Kohlenstoff: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato[bis( $\mu$ -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 Ein-kristall-Neutronenbeugung

V. Jäger, H. Grund und W. Schwab

Angew. Chem. 91, 93 (1979)

Ringöffnung von 5-(Brommethyl)-2-isoxazolin zu  $\beta,\gamma$ -Enoximen - ein neues Prinzip zur  $\gamma$ -Substitution von Allylbromiden durch  $\alpha$ -funktionalisierte Alkylgruppen

S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi

Angew. Chem. 91, 93 (1979)

## [(triphos)Co( $\delta$ -P<sub>3</sub>)Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]: Ein dreikerniger Heterometallkomplex mit *cyclo-Triphosphor* als $\mu_3$ -Ligand

## 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. Viche	936	1012 H. Lehner, S. E. Braslavsky und K. Schaffner	948
992 H. Finkelmann, J. Koldehoff und H. Rings- dorf	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. Riekert, H. Schmidbaur, J. Thesing,  
E. Vogel, K. Weissermel

### 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