

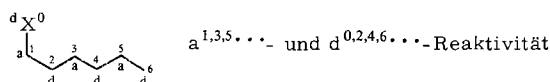
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**91/ 4**  
**1979**

## Inhalt - Aufsätze

**Die Aufstellung eines Synthesepfades für ein organisches Molekül** wird durch die Unterscheidung von Reagentien normaler und umgepolter Reaktivität bedeutend erleichtert. In diesem systematischen Überblick über Umpolungsmethoden ist die normale Reaktivität durch grünen, die umgepolte durch roten Druck gekennzeichnet.

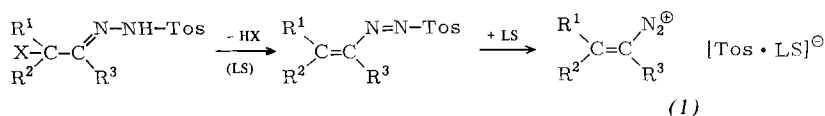


D. Seebach

Angew. Chem. 91, **259** ...278 (1979)

Methoden der Reaktivitätsumpolung

**Alkylendiazoniumsalze (1)** wurden vor wenigen Jahren noch für nicht isolierbar gehalten. Inzwischen sind viele Salze dieser Art synthetisiert und isoliert worden; ein allgemeiner Syntheseweg ist unten skizziert (LS = Lewis-Säure).

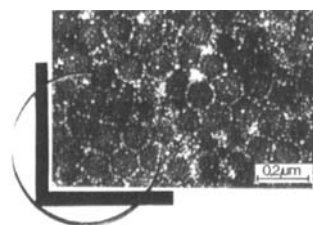


K. Bott

Angew. Chem. 91, **279** ...285 (1979)

Alkylendiazoniumsalze, ein neues Kapitel der klassischen Organischen Chemie

**Die Forderung nach neuen Eigenschaften polymerer Werkstoffe** wird zunehmend durch den Verbund („Legierung“) vorhandener Polymere erfüllt. So ergibt z.B. ein Polybutadienlatex in einer Polystyrolmatrix glasklare Zweiphasensysteme.



B. J. Schmitt

Angew. Chem. 91, **286** ...309 (1979)

Polymerlegierungen – Struktur, Morphologie, Eigenschaften

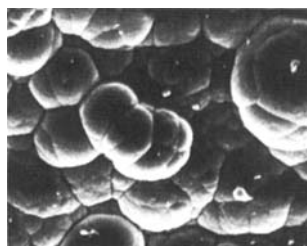
**Drei gekoppelte Vorgänge sind bei der Sorption und umgekehrt Desorption in Zeolithen (Molekularsieben)** zu berücksichtigen: Diffusion in den Kristallen, Transport in den Kornzwischenräumen und Wärmeübertragung zwischen Sorbens und Umgebung.

H.-J. Doelle und L. Riekert

Angew. Chem. 91, **309** ...316 (1979)

Kinetik der Sorption, Desorption und Diffusion in Zeolithen

**Reines SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in kompakter, porenfreier Form** haben wertvolle Eigenschaften – nur war es bisher kaum möglich, sie technisch zu nutzen. Durch chemische Gasphasenabscheidung lassen sich die Poren in Formkörpern aus diesen beiden Stoffen füllen.



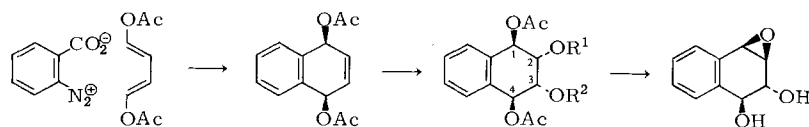
E. Fitzer und D. Hegen

Angew. Chem. 91, **316** ...325 (1979)

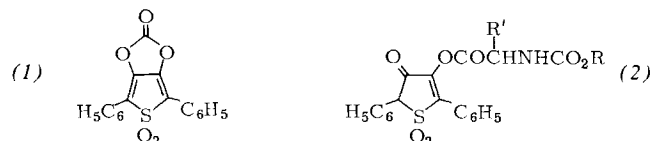
Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid – Ein Beitrag der Chemie zur Entwicklung moderner Siliciumkeramik

# Inhalt - Zuschriften

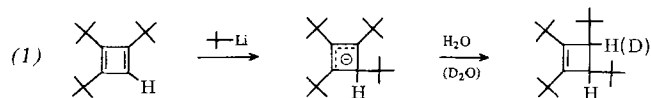
**Eine einfache Synthese von Epoxydiolen und Diepoxiden** von Arenen verläuft über Dehydroarene und sollte daher eine große Anwendungsbreite haben. Die Produkte interessieren als carcinogene Metaboliten aromatischer Kohlenwasserstoffe.



**Aktivierte Boc-Aminosäureester (2)** – u. a. für Peptidsynthesen geeignet – können durch zweimalige Anwendung des Reagens (1) besonders wirtschaftlich aus *tert*-Butanol und Aminosäuren hergestellt werden.

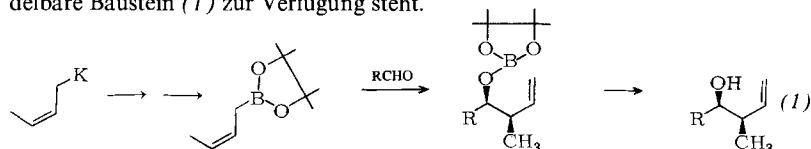


**Die chemische „Omnipotenz“ des Cyclobutadien-Derivats (1)** wird durch die Entdeckung seiner überraschenden elektrophilen Eigenschaften bestätigt. Dieser Befund kann als chemischer Beweis eines Jahn-Teller-Effekts gelten.

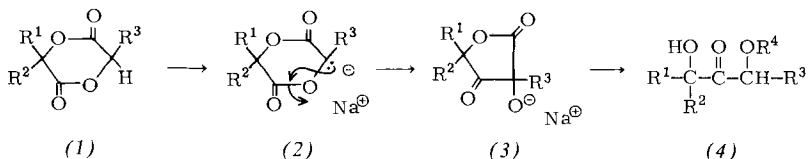


**GC/MS-Untersuchungen an Blutplasma** ergaben, daß in der Dicarbonsäure-Fraktion auch Formyl- und Oxocarbonsäuren vorkommen. Molekülonen treten im Massenspektrum nicht auf; das Molekulargewicht wurde aus den *M*–OCH<sub>3</sub>-Fragmenten der Ester ermittelt.

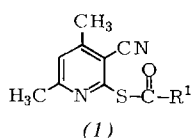
**Makrolid-Antibiotica sowie andere Natur- und Wirkstoffe** enthalten  $\beta$ -Methylalkanol-Struktureinheiten, für deren diastereoselektive Synthese jetzt der abwandbare Baustein (1) zur Verfügung steht.



**Hydroxyketone und Dihydroxyketone (4)**, R<sup>4</sup>=Alkyl bzw. H, sind vielseitig verwendbare Synthone. Schlüsselschritt ihres Aufbaus aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren und  $\alpha$ -Bromcarbonsäurechloriden via (1) ist die Kontraktion (2)  $\rightarrow$  (3).



**Die Umwandlung langkettiger  $\omega$ -Hydroxysäuren in das Makrolacton** gelingt mit der Titelverbindung. Das von ihr abgeleitete Disulfid wird mit der Säure zu (1) verestert; (1) bildet beim Erhitzen das Lacton. Die Thioester (1) sind billiger und leichter zugänglich als vergleichbar reaktive Lactonvorstufen.



R. R. Schmidt und R. Angerbauer

Angew. Chem. 91, **325** ...326 (1979)

Ein neuer Weg zu Naphthalinoxiden

G. Schnorrenberg und W. Steglich

Angew. Chem. 91, **326** ...327 (1979)

Ökonomische Synthese von aktivierten *N*-*tert*-Butyloxycarbonylaminosäureestern

G. Maier und F. Köhler

Angew. Chem. 91, **327** ...328 (1979)

Elektrophiles Verhalten von Tri-*tert*-butylcyclobutadien

J. Pfordt und G. Spiteller

Angew. Chem. 91, **328** ...329 (1979)

$\omega$ -Formyl- und 4-Oxocarbonsäuren im Blutplasma

R. W. Hoffmann und H.-J. Zeiß

Angew. Chem. 91, **329** (1979)

Diastereoselektive Synthese von  $\beta$ -Methylhomoallylalkoholen

U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Sprotte und W. Jung

Angew. Chem. 91, **329** ...330 (1979)

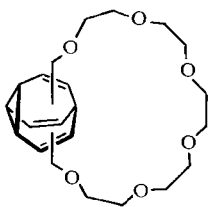
Lactidkontraktion, eine Methode zur Synthese von  $\alpha,\alpha'$ -Dihydroxyketonen aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren

U. Schmidt und D. Heermann

Angew. Chem. 91, **330** ...331 (1979)

Ester- und Lactonbildung mit dem Agens 1,2-Dihydro-4,6-dimethyl-2-thioxo-3-pyridincarbonitril

**Neuartige Verbindungen variabler Ringgröße** sind durch Kombination von Strukturelementen des Bullvalens und der Kronenether erhalten worden. Bei Zufuhr thermischer Energie ( $E_a < 20 \text{ kcal/mol}$ ) kann sich der makrocyclische Teil reversibel erweitern oder verengen.

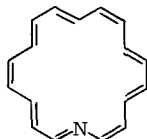


G. Schröder und W. Witt

Angew. Chem. 91, **331** ...332 (1979)

Kronenether mit fluktuierender Ringgröße („Atmende Kronenether“)

**Das erste monocyclische Vinyloge des Pyridins mit  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen** – also ein „aromatisches“ Aza[18]annulen – wurde in vielstufiger Synthese als schwarzgrüne Kristalle erhalten. Der Stickstoff besetzt eine interne Position.



W. Gilb und G. Schröder

Angew. Chem. 91, **332** ...333 (1979)

Aza[18]annulene

**Die Bildung von Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )** aus  $\text{SO}_2$  und Natriumformiat in einem dreiphasigen System verläuft über das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ , das jetzt in kristalliner Form (siehe rechts) isoliert werden konnte.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Küpfenfärberei und Bleicherei.

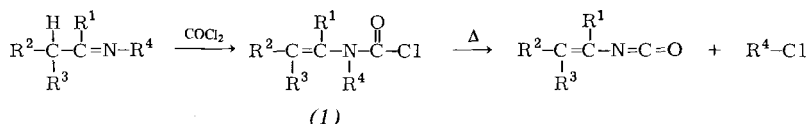


G. Ertl, V. Kiener, W. Ostertag und G. Wunsch

Angew. Chem. 91, **333** ...334 (1979)

Das Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$  als Zwischenprodukt der Natriumdithionitbildung bei der Reduktion von  $\text{SO}_2$  mit Natriumformiat

**Vinylisocyanate in Kilogramm-Mengen** können auf einem neuen, sicherheitstechnisch unbedenklichen Weg hergestellt werden. Schlüsselschritt ist die Thermolyse von (1).



K.-H. König, Ch. Reitel, D. Mangold, K.-H. Feuerherd und H.-G. Oeser

Angew. Chem. 91, **334** ...335 (1979)

$\alpha, \beta$ -ungesättigte Isocyanate durch Thermolyse von *N*-(1-Alkenyl)-*N*-alkylcarbamoylchloriden

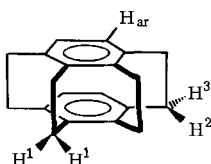
**Der erste photolumineszierende Distickstoffkomplex  $\text{trans}-(\text{N}_2)_2\text{W}(\text{diphos})_2$  (1)** zeigt auch als erste Übergangsmetall(0)-Verbindung ein strukturiertes Emissionsspektrum. Diese Befunde sind für die photochemische Reduktion von komplexiertem  $\text{N}_2$  von großer Bedeutung.

A. Caruana und H. Kisch

Angew. Chem. 91, **335** ...336 (1979)

Photochemisches Verhalten von  $\text{N}_2$ -Komplexen: Photolumineszenz von  $\text{trans}-(\text{N}_2)_2\text{W}(\text{diphos})_2$  und  $\text{trans}-(\text{CO})_2\text{W}(\text{diphos})_2$

**Das erste Phan mit vier aufeinanderfolgenden Ethanobrücken** wurde aus einem Paracyclophanderivat synthetisiert. Damit ist die Reihe der isomeren [2.2.2.2]Cyclophane komplett.

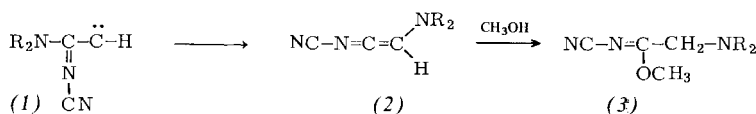


J. Kleinschroth und H. Hopf

Angew. Chem. 91, **336** ...337 (1979)

[2.2.2.2](1,2,3,4)Cyclophan

**Bei  $\alpha$ -Iminocarbenen (1)** – auf einem neuen Weg gut zugänglich geworden – wurde eine neuartige Umlagerung zu den noch nicht bekannten Aminoketenimininen (2) beobachtet. Diese reagieren mit Methanol zu (3) weiter. Ein Teil von (1) stabilisiert sich „normal“ unter Methanoladdition ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

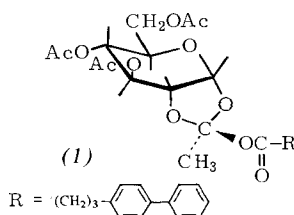


B. Arnold und M. Regitz

Angew. Chem. 91, **337** (1979)

Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung

**Acylorthoester** wie (1) – als Zwischenstufen bei Nachbargruppenreaktionen postuliert – sind durch gezielte Synthese erstmals zugänglich geworden. Diese sehr reaktiven Verbindungen könnten sich zur Herstellung von 1,2-*trans*-Glycosiden eignen.

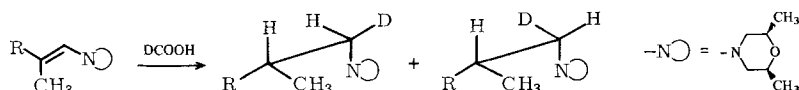


G. Wulff, U. Schröder und W. Schmidt

Angew. Chem. 91, **337** ...341 (1979)

Gezielte Synthese von Acylorthoestern

**Selektive Isotopenmarkierung** ist für die Metabolitenauflärung von Wirkstoffen von großer Bedeutung. Sie gelingt sehr gut bei der Reduktion eines Enamins ( $R = 4\text{-tert-Butylbenzyl}$ ) mit  $\text{HCOOD}$ ,  $\text{DCOOD}$  oder  $\text{DCOOH}$ , z. B.



W. Himmele, W. Bremser und H. Siegel

Angew. Chem. 91, **341** (1979)

Selektive Deuterierungen von Enaminen mit deuterierten Ameisensäuren

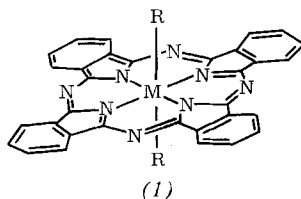
**Der Abbau von Polymeren in Lösung** wird durch lange Seitenketten erheblich beeinflusst. Aus der Molekulargewichtsverteilung der Produkte lassen sich anhand mathematischer Simulationen quantitative Aussagen u. a. über die Zahl der Verzweigungen und die Länge der Seitenketten gewinnen.

K. H. Ebert, H. J. Ederer und A. M. Basedow

Angew. Chem. 91, **341** ...343 (1979)

Einfluß von Langkettenverzweigungen auf die Abbaukinetik von Polymeren

**Modellsubstanzen für neue polymere Strukturen**, die nach EHMO-Berechnungen ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit haben sollten, sind die neuen monomeren Phthalocyaninderivate vom Typ (1) mit  $R = 1\text{-Alkynyl}$  (z. B.  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CMe}$ ) und  $M = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ .



M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L. R. Subramanian

Angew. Chem. 91, **343** (1979)

*trans*-Bis(1-alkynyl)-4B-metallphthalocyanine

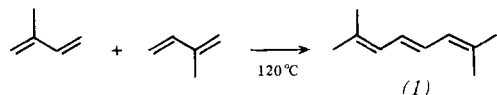
**Die Entdeckung zweier neuer Titanhalogenide** ist eine Überraschung. Die isotypen Verbindungen  $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$  und  $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$  werden durch chemischen Transport (über Gaskomplexe) erzeugt; sie enthalten laut Röntgen-Strukturanalyse Ti—Ti-Bindungen.

H. Schäfer, R. Laumanns, B. Krebs und G. Henkel

Angew. Chem. 91, **343** ...344 (1979)

Neue Titanhalogenide mit Metall-Metall-Bindung:  $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$  und  $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$

**Die Schwanz-Schwanz-Dimerisierung von Isopren** zu (1) gelingt mit 80 % Ausbeute an einem 1,4-Diaza-1,3-dien-modifizierten Chrom(0)-Katalysator. Aus dem Fehlen anderer Isoprendimere wird auf starke sterische Wechselwirkung während der ersten CC-Verknüpfung geschlossen.

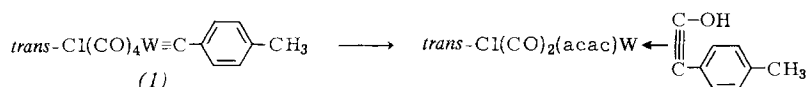


H. tom Dieck und A. Kinzel

Angew. Chem. 91, **344** ...345 (1979)

Homogenkatalytische Isoprendimerisierung zu 2,7-Dimethyl-2,*trans*-4,6-octatrien am Chromkatalysator

Ein „Acetylenalkohol“, durch Koordination an ein Übergangsmetallatom stabilisiert, entsteht bei der photochemischen Reaktion des Carbinkomplexes (1) mit Acetylaceton. Laut Kristallstrukturanalyse sind die Acetylen-C-Atome symmetrisch an das W-Atom gebunden.

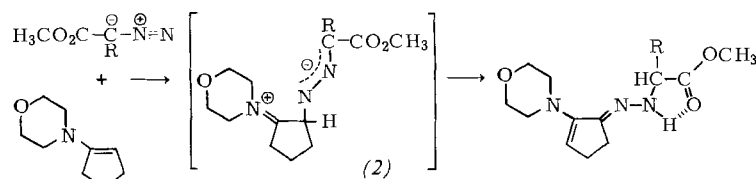
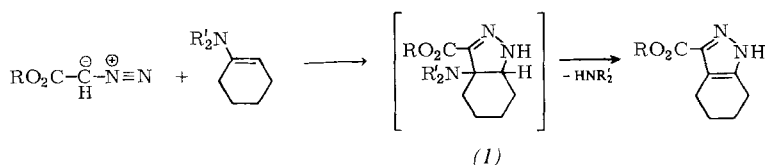


E. O. Fischer und P. Friedrich

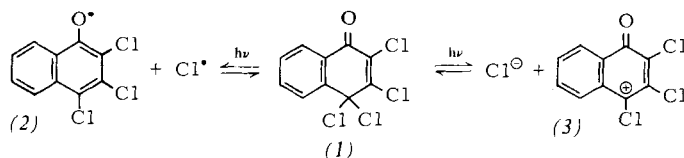
Angew. Chem. 91, **345** ...346 (1979)

Komplexstabilisiertes Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen durch Reaktion von *trans*-Chlorotetracarbonyl(tolylcarbin)wolfram mit Acetylaceton

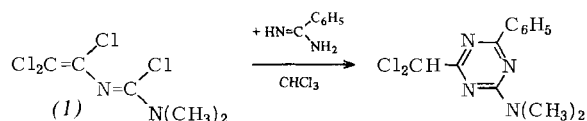
**Carbonyl-aktivierte Diazoverbindungen und Enamine** (offenkettig oder mit Sechsring) reagieren unter 1,3-dipolarer Cycloaddition. Bedeutsam ist die stets gleiche Orientierung der Reaktionspartner: Es entstehen primär 4-Aminopyrazoline wie (1). Enamine mit Fünfring bilden dagegen als Primärprodukte unter Azokuppung (teilweise isolierbare) Zwitterionen wie (2).



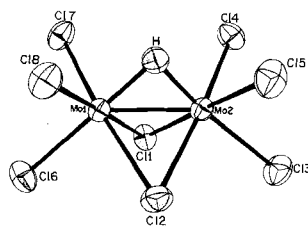
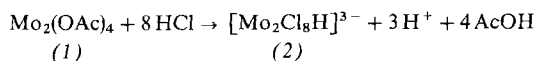
**Die Photolyse von (1) in KBr und in CCl<sub>4</sub>** führt zu unterschiedlichen Produkten, wie das hier erstmals von transienten Photoprodukten erhaltene, zeitlich hochaufgelöste Raman-Spektrum ergab. Demnach entsteht in KBr das Radikal (2) und in CCl<sub>4</sub> möglicherweise das Kation (3).



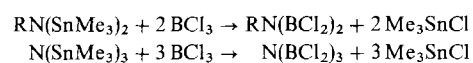
**Wertvolle difunktionelle Reagentien für Heterocyclisierungen** sind Trichlorvinylamidine wie (1). Sie können aus Trichlorvinylisocyanat synthetisiert werden.



**Oxidative Addition an eine M≡M-Bindung** wurde am Beispiel der Molybdänverbindung (1) erstmals direkt durch Röntgen-Strukturanalyse des Anions (2) bestätigt. (2) enthält ein symmetrisch überbrückendes H-Atom mit merklichem Hydridcharakter.



**Die ersten B-perhalogenierten Di- und Triborylamine** wurden aus RN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> synthetisiert. Cl<sub>3</sub>SiN(BCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und N(BCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> enthalten die bisher schwächsten B—N-Bindungen.



R. Huisgen und H.-U. Reißig

Angew. Chem. 91, **346** ...347 (1979)

Cycloadditionen von α-Diazocarbonylverbindungen an Enamine

R. Huisgen, W. Bihlmaier und H.-U. Reißig

Angew. Chem. 91, **347** ...348 (1979)

Azokupplung von α-Diazocarbonylverbindungen mit N-(1-Cyclopentenyl)aminen

W. Hub, S. Schneider und F. Dörr

Angew. Chem. 91, **348** ...355 (1979)

Charakterisierung kurzlebiger Photoprodukte durch Impuls-Raman-Spektroskopie

D. Van Broeck, Z. Janousek, R. Merényi und H. G. Viehe

Angew. Chem. 91, **355** ...356 (1979)

N<sup>2</sup>-(Trichlorvinyl)amidine – neue 1,3-bis-elektrophile Reagentien

A. Bino und F. A. Cotton

Angew. Chem. 91, **356** ...357 (1979)

Röntgenographischer Beweis der oxidativen Addition an eine Metall-Metall-Vierfachbindung durch vollständige Strukturanalyse von [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>H]<sup>3-</sup>

T. Gasparis, H. Nöth und W. Storch

Angew. Chem. 91, **357** ...358 (1979)

Bis(dichlorboryl)silylamine und Tris(dichlorboryl)amin

**Neue Geräte und Chemikalien** A-62

**Bezugsquellen** B-31

**Neue Bücher** 358

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

## Konkordanz (März-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den März-Heften 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. 91(1979)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18(1979)	Angew. Chem. 91(1979)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18(1979)
185 M. T. Reetz	173	240 W. Kirmse und Th. Engbert	228
192 G. Schwedt	180	241 M. Herberhold, R. Klein und P. D. Smith	220
199 K. Seppelt	186	242 J. Thiem, P. Ossowski und J. Schwentner	222
215 M. Nakagawa	202	243 H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann und B. Dederer	223
227 M. Hanke und Ch. Jutz	214	243 J. J. Stezowski, C. Bürvenich und W. Voelter	225
228 A. Jofczyk	217	244 J. von Seyerl und G. Huttner	233
228 G. Boche, F. Heidenhain und B. Staudigl	218	251 K. Müllen, J. F. M. Oth, H.-W. Engels und E. Vogel	229
230 E. Weber	219	253 B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, N. Noltemeyer und G. M. Sheldrick	231
231 F.-M. Tesky, R. Mews und B. Krebs	235	254 W. Grimme, W. Mauer und G. Reinhardt	224
232 G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf	215	255 P. M. Worster, C. R. McArthur und C. C. Leznoff	221
234 G. Weber, W. Saenger, F. Vögtle und H. Sieger	226		
237 G. Weber und W. Saenger	227		
238 O. J. Scherer und A. Nahrstedt	234		
239 M. Schneider und A. Rau	231		

# 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. Weissmermel

### Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse  
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 140 36 Telex 465 516 vchwh d

### Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Telephon (06201) 140 31 Telex 465 516 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) 791 71. 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 paid 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