


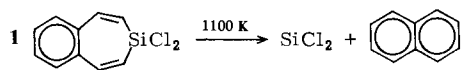
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker



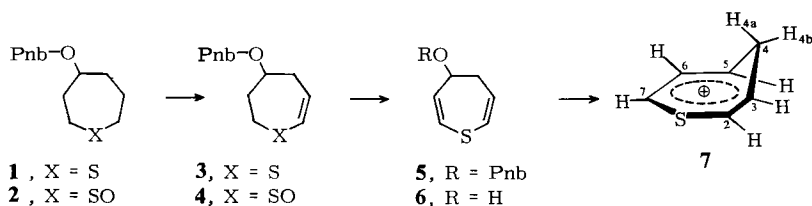
A-59

Zuschriften

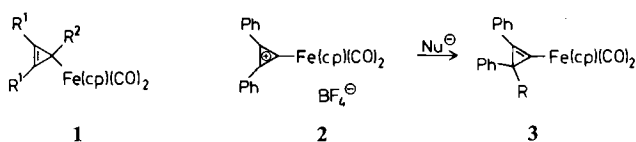
SiCl₂ ist auf mehreren Wegen zugänglich: Durch Hochtemperaturreaktion von Siliciumchloriden mit Silicium oder durch Thermolyse organischer Vorläufer wie **1**. Durch photoelektronenspektroskopische on-line-Gasanalytik mit digitaler Aufzeichnung konnten derartige Synthesen optimiert werden.



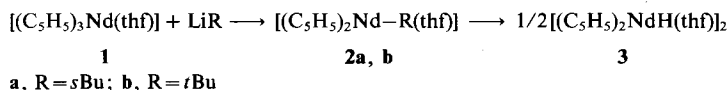
Eine heterocyclische, homoaromatische Spezies mit delokalisierte positiver Ladung liegt im Homothiopyrylium-Ion **7** vor. Seine Synthese gelang aus **1** durch Oxidation zum Sulfoxid **2**, das mit Acetanhydrid zu **3** umgesetzt wurde. Oxidation von **3** ergab das Sulfoxid **4**, eine modifizierte Pummerer-Reaktion das Thiopinol **5**. Dessen Hydrolyse führte zu **6**, von dem die Hydroxygruppe im letzten Schritt abgespalten wurde. Pnb = *para*-Nitrobenzoyl.



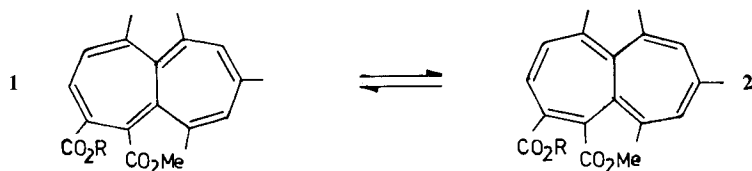
Die neuartigen Titelverbindungen 3 – stabilere Isomere der bekannten Komplexe 1, R¹ = Ph, *t*Bu, R² = H, Me, Ph – wurden wie unten skizziert aus dem Salz **2** und Nucleophilen erhalten. Der Vergleich von **1** und **3**, R = H, OMe, CN, weist die Komplexe **1** einmal mehr als Derivate des antiaromatischen Cyclopropenid-Ions aus.



Bis(cyclopentadienyl)neodymyd 3 ist ein vorzüglicher Hydrierungskatalysator für Alkine. Austausch eines C₅H₅-Liganden in **1** gegen *sec*- oder *tert*-Butyl (nicht gegen *n*-Butyl) bei –78°C ergibt **2a** bzw. **2b**, die ersten Alkylbis(cyclopentadienyl)neodym-Komplexe. **2a** zerfällt bei –30°C in **3** und Buten, **2b** läßt sich bei Raumtemperatur zu **3** und Isobutan hydrieren.



Die enantiomerenreinen Valenzisomere (+)- und (–)-1 sowie (+)- und (–)-2 konnten als erste ihrer Art isoliert werden. Diese Verbindungen mit nichtplanarem, cyclisch konjugierten π-Elektronensystem und lokalisierten π-Bindungen im Grundzustand stehen miteinander im dynamischen Gleichgewicht. Die kinetischen Daten der dynamischen Prozesse – Ringinversion und Doppelbindungsverschiebung – wurden ebenfalls bestimmt (R = H, Me).



H. Bock*, B. Solouki, G. Maier

Angew. Chem. 97 (1985) **205**...206

SiCl₂: Photoelektronenspektroskopische Optimierung verschiedener Synthesen

K. Yamamoto, S. Yamazaki, I. Murata*

Angew. Chem. 97 (1985) **206**...207

Das Homothiopyrylium-Ion; Erzeugung und Charakterisierung

R. Gompfer, E. Bartmann*

Angew. Chem. 97 (1985) **207**...208

Dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienyl(1-cyclopropenyl)eisen-Komplexe – eine neue Klasse von σ-Cyclopropenylkomplexen

H. Schumann*, G. Jeske

Angew. Chem. 97 (1985) **208**...209

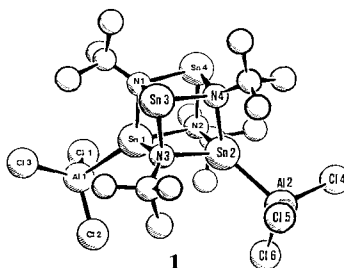
Spaltung von Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexen mit Alkylolithiumverbindungen – ein neuer Weg zu Alkylbis(cyclopentadienyl)lanthanoiden

K. Hafner*, G. L. Knaup, H. J. Lindner, H.-C. Flöter

Angew. Chem. 97 (1985) **209**...213

Synthese und dynamische Eigenschaften chiraler Heptalene

Ein Käfigmolekül mit gerichteten Bindungen liegt im Addukt $(t\text{BuNSn})_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ **1** vor. Die Bildung von **1** beweist erstmals, daß niederwertige Elemente wie Zinn(II) in Lewis-Säure-Base-Addukten als Donoren fungieren können. Gegenüber unkoordiniertem $(\text{Sn}t\text{Bu})_4$ hat **1** einen verringerten Sn...Sn-Abstand und einen größeren N-Sn-N-Winkel.

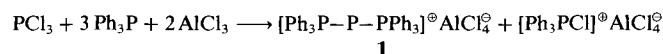


M. Veith*, W. Frank

Angew. Chem. 97 (1985) **213**...214

Zur „stereochemischen Aktivität“ einsamer Elektronenpaare an niederwertigen Elementen der 4. Hauptgruppe: $(\text{Ge}t\text{Bu})_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ und $(\text{Sn}t\text{Bu})_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$

Als Triphenylphosphankomplex des Phosphors kann das Triphenylphosphonium-Ion in **1** aufgefaßt werden. **1** entsteht durch gemeinsame Einwirkung von Ph_3P und AlCl_3 auf PCl_3 . Das zentrale P-Atom in **1** läßt sich erstaunlicherweise protonieren; mit stärker basischen Phosphanen können die „Liganden“ sukzessive ausgetauscht werden, so daß auch unsymmetrische Triphosphonium-Ionen zugänglich sind. Die Länge der PP-Bindung in **1** liegt zwischen der einer PP-Einfach- und -Doppelbindung.

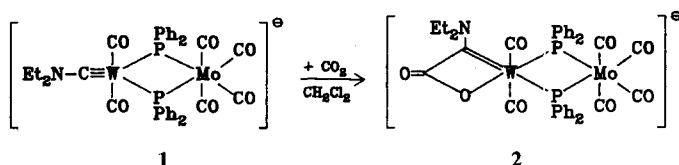


A. Schmidpeter*, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick

Angew. Chem. 97 (1985) **214**...215

Symmetrische und unsymmetrische Triphosphonium-Ionen

Ein spirocyclischer heteronuclearer Zweikernkomplex, das Oxawolframacyclobutenon **2**, entsteht bei der Reaktion von CO_2 mit **1**, dem ersten Carbinmetall-Komplexanion. Für die Struktur von **1** sprechen neben dieser Reaktion spektroskopische Befunde.

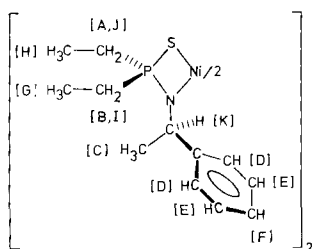


E. O. Fischer*, A. C. Filippou, H. G. Alt, U. Thewalt

Angew. Chem. 97 (1985) **215**...217

Darstellung von $[\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^-$, des ersten anionischen Carbinmetall-Komplexes; Addition von CO_2 an die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindung

Auch paramagnetische Komplexe können 2D-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Interpretation der Spektren wird durch diese Technik entscheidend erleichtert. Die Titelverbindung **1** ist der erste Übergangsmetallkomplex mit einem Thio-phosphinsäureamidoliganden.

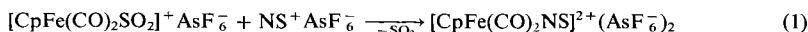


W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen*

Angew. Chem. 97 (1985) **217**...218

Erstmalige Anwendung der 2D-NMR-Technik zur Spektrenanalyse eines paramagnetischen Komplexes; Beispiel: Bis[R-(+)-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-α-methylbenzylamido]nickel(II)

Eine Fülle neuer Thionitrosyl-Komplexe sollte auf einem recht allgemein anwendbaren Weg erhältlich sein: der Umsetzung von kationischen CO- oder SO_2 -Komplexen mit $\text{NS}^+ \text{AsF}_6^-$. Gleichung (1) zeigt exemplarisch eine Reaktion, die quantitativ verläuft.

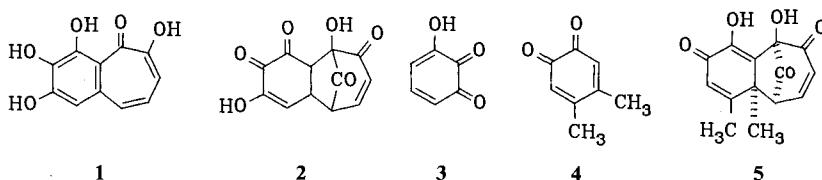


G. Hartmann, R. Mews*

Angew. Chem. 97 (1985) **218**...219

Kationische Thionitrosyl- und Nitrosyl-Komplexe

Als Zwischenstufe bei der Bildung von Purpurogallin 1 aus Pyrogallol wurde seit langem das Addukt **2** postuliert. Das aus den o-Benzochinonen **3** und **4** entstehende Addukt **5** weist eine weitgehende Strukturanalogie zu **2** auf und stützt somit die Vorstellungen zum Ablauf der Purpurogallinbildung.

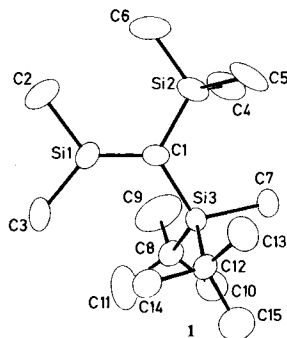


W. Dürckheimer*, E. F. Paulus

Angew. Chem. 97 (1985) **219**...220

Zum Mechanismus der Purpurogallinbildung: Ein Addukt aus 3-Hydroxy-o-benzoquinon und 4,5-Dimethyl-o-benzoquinon

Die Länge der Si=C-Bindung war und ist Gegenstand erheblicher Kontroversen. Im stabilen Molekül **1**, das kristallin isoliert werden konnte, ist die Si=C-Bindung 1.702(5) Å lang. Dieser Wert stimmt überraschend gut mit dem von ab-initio-Berechnungen vorhergesagten (1.69–1.71 Å) überein. Aus der ähnlichen Struktur von Silaethenen und Ethenen wird auf ähnliche Bindungsverhältnisse geschlossen.

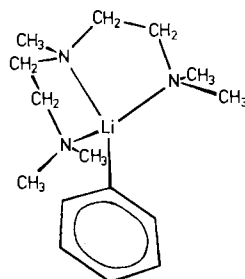


N. Wiberg*, G. Wagner, G. Müller

Angew. Chem. 97 (1985) **220**...222

Isolierung und Struktur eines stabilen Moleküls mit Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung

Der Assoziationsgrad von Phenyllithium wird entscheidend durch Solvation beeinflusst. Mit Ether und Tetramethylethylen-diamin als Liganden war es bisher als Dimer und Tetramer bekannt. Nunmehr gelang die Stabilisierung von monomerem Phenyllithium mit dem dreizähligen Ligand Pentamethyldiethylentriamin.

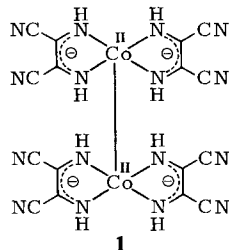


U. Schumann, J. Kopf, E. Weiss*

Angew. Chem. 97 (1985) **222**

Pentamethyldiethylentriamin(phenyl)lithium, eine monomere Organolithiumverbindung

Der blaue Zweikernkomplex 1, der aus Diaminomaleonitril mit $\text{Co}(\text{OAc})_2$, gefolgt von einer Oxidation mit O_2 , erhalten werden kann, weist eine starke Co–Co- σ -Bindung und eine δ -Bindung zwischen den beiden parallelen Semidiiminosuccinonitril-Liganden auf. Aufgrund dieser Bindungsverhältnisse kommt es zu einer Lokalisierung der Doppelbindungen im Liganden.

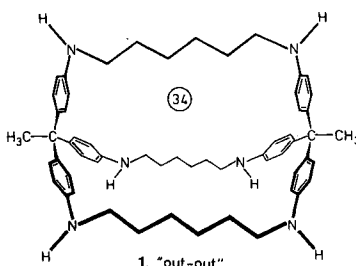


S.-M. Peng*, D.-S. Liaw, Y. Wang, A. Simon*

Angew. Chem. 97 (1985) **223**...224

Ein Diiminosuccinonitril-Komplex mit coplanarer Ligandenanordnung und Co^{II} – Co^{II} -Bindung und seine Reduktion zum monomeren Co^{I} -Komplex

Das Wirtsmolekül 1 hat einen maßgeschneiderten Hohlraum für kugelförmige organische Verbindungen wie Adamantan; so gelang es mit **1** erstmals, Adamantan in wässrigem Medium durch Komplexbildung zu lösen. Die isomere „out-in“-Verbindung mit kleinerem Hohlraum ist dazu nicht in der Lage.

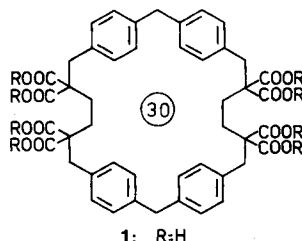


J. Franke, F. Vögtle*

Angew. Chem. 97 (1985) **224**...225

„In-out“-isomere Großhohlräume und ihre unterschiedliche Gastselektivität

Das erste Wirtsmolekül ohne Heteroatome im Gerüst, 1, ist als Anion in Wasser löslich; es hat gegenüber Heterocyclen den Vorteil, chemisch stabiler und bei Umwandlungen der Seitenketten variabler zu sein. Verbindungen vom Typ **1** sind Komplexbildner für quartäre Ammoniumsalze und für Metallkationen, wenn sich die Carboxygruppen nach innen wenden.

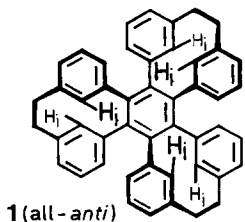


F. Vögtle*, T. Merz, H. Wirtz

Angew. Chem. 97 (1985) **226**...227

Carbocyclische Großhohlräume zum selektiven Einschluß organischer Gastmoleküle in wässriger Lösung

Hohe Drehwerte und ungewöhnlich hohe optische Stabilität zeichnen den helical-chiralen Kohlenwasserstoff **1** aus. Seine Synthese gelang ausgehend von Stilben über ein Hexaphenylbenzol-Derivat durch Erhitzen der bei der Cyclisierung gebildeten *syn-syn-anti*- und *syn-anti-anti*-Konformere und anschließende Racemattrennung.

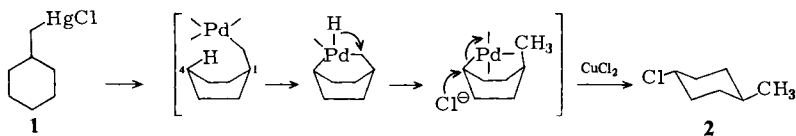


W. Kißener, F. Vögtle*

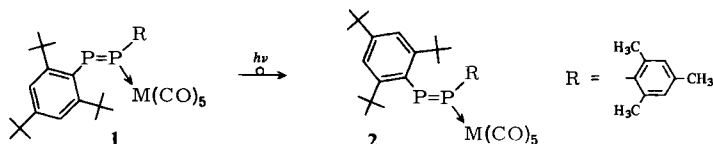
Angew. Chem. 97 (1985) **227**...228

Ein dreizähliger Propeller aus sieben verklammerten Benzolringen

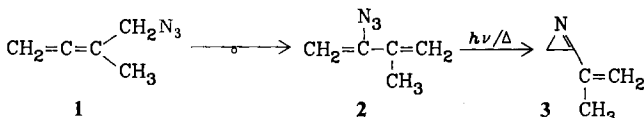
Die hohe Regio- und Stereoselektivität der Reaktion 1 → 2 deutet auf einen Mechanismus mit einer transanularen 1,5-Wasserstoffwanderung; die C–H-Aktivierung verläuft wahrscheinlich über einen cyclischen, siebengliedrigen Übergangszustand. Dies ergab die detaillierte mechanistische Untersuchung der Pd-Cu-katalysierten Funktionalisierung von C–H-Gruppen, eine Reaktion, die sich eventuell auch auf Steroide übertragen läßt.



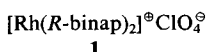
Durch Komplexbildung wird die Rotationsbarriere in Diphosphenen erniedrigt. So führt die Bestrahlung der Komplexe 1, M = Cr, Mo, W, zur E → Z-Isomerisierung des Diphosphenliganden. 2 ist das erste Beispiel eines (Z)-Diphosphens als Ligand in einem einkernigen Carbonylmetallkomplex.



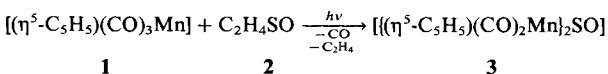
Die Verknüpfung eines Allensystems mit einer Azidgruppe über ein Kohlenstoffatom gelang erstmals bei der Synthese von 1. 1 lagert sich schon bei Raumtemperatur zum Isomer 2 um. Bei der photolytischen Zersetzung erweist sich 1 als typisches Azid mit Allylstruktur, während das Vinylazid 2 in guter Ausbeute zum Azirin 3 führt.



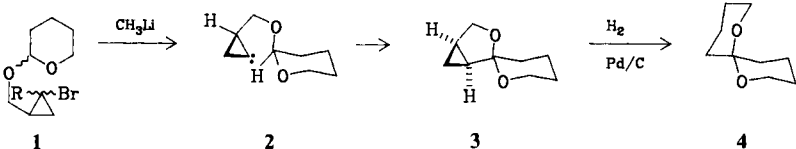
Der Abspaltung eines R-binap-Liganden wird die hohe katalytische Aktivität von 1 bei der asymmetrischen Isomerisierung von Allylaminen zugeschrieben. Von 1, das aus [Rh(R-binap)(cod)]⁺ClO₄[−] durch Austausch von Cyclooctadien (cod) gegen R-binap in Form tiefroter Kristalle herstellbar ist, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (binap = P,P'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphan)).



Der tiefviolette, kristalline zweikernige Mangankomplex 3 entsteht in ca. 30% Ausbeute bei Bestrahlung eines Gemischs aus dem Tricarbonylkomplex 1 und Thiiran-S-oxid 2. Die Mn-S-Abstände sind kurz (ca. 212 pm), und die S=O-Bindung ist kaum länger (150.4 pm) als im freien SO. Zwischen den beiden Mn-Atomen besteht keine bindende Wechselwirkung. 3 kann wegen der Isolobalbeziehung zwischen O und [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mn] als SO₃-Derivat angesehen werden.



Die intramolekulare Einschlebung eines Cyclopropylidens in eine tertiäre C–H-Bindung ist der Schlüsselschritt einer neuen Strategie zur Synthese von Spiroacetalen. Bei Umsetzung des Dibromids 1, R = Br, mit Methylolithium in Ether bei −75°C entsteht via 2 als Hauptprodukt der Tricyclus 3. Die selektive Öffnung des Dreiringes führt dann zu 4, dem Hauptbestandteil des Sexuallockstoffs der weiblichen Olivenfliege.



A. Heumann*, J.-E. Bäckvall

Angew. Chem. 97 (1985) **228**...230

Methylwanderung und transanuläre 1,5-Hydridverschiebung bei der oxidativen Spaltung von C–Pd-Bindungen mit CuCl₂

M. Yoshifuji*, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu*, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase*

Angew. Chem. 97 (1985) **230**...231

E → Z-Photoisomerisierung von metallkomplexierten Diphosphenen

K. Banert*

Angew. Chem. 97 (1985) **231**...232

Synthese und Reaktionen von 4-Azido-3-methyl-1,2-butadien

K. Tani*, T. Yamagata, Y. Tatsuno, Y. Yamagata, K. Tomita, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, S. Otsuka*

Angew. Chem. 97 (1985) **232**...234

Bis[(R)-(+)binap]rhodium(1)-perchlorat, ein hochwirksamer Katalysator für die asymmetrische Isomerisierung von Allylaminen

I.-P. Lorenz*, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug

Angew. Chem. 97 (1985) **234**...235

Schwefelmonoxid als 4-Elektronen-Brückenligand im Komplex [(η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mn]₂SO

U. H. Brinker*, A. Haghani, K. Gomann

Angew. Chem. 97 (1985) **235**...236

Spiroacetalbildung durch Carben(oid)-Einschiebungsreaktion: Synthese der Hauptkomponente des Sexuallockstoffs der Olivenfliege (*Dacus oleae*)

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Kristallstruktur und chemische Bindung

A. Weiss, H. Witte

New Pathways for Organic Synthesis.

Practical Applications of Transition Metals

H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg

Einführung in die Photochemie

H. G. O. Becker

Sources and Applications of Ultraviolet Radiation

R. Phillips

Über die Erhaltung der Kraft

H. Helmholtz

Amorphe und glasartige Festkörper

A. Feltz

H. G. von Schnering
Angew. Chem. 97 (1985) **236**

T. Kauffmann
Angew. Chem. 97 (1985) **237**

H. Rau
Angew. Chem. 97 (1985) **237**

B. Nickel
Angew. Chem. 97 (1985) **238**

H. Hartmann
Angew. Chem. 97 (1985) **239**

H. G. von Schnering
Angew. Chem. 97 (1985) **239**

Neue Geräte und Chemikalien A-68

Bezugsquellen A-81

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

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

M. Lahav, L. Leiserowitz et al.:

Steuerung von Wachstum und Auflösung organischer Kristalle durch maßgeschneiderte Additive

H. Betz:

Glycinrezeptor aus Ratten Rückenmark: Untersuchungen zum Wirkort des Pflanzenalkaloids Strychnin

T. J. White et al.:

Immobilisierung von radioaktivem Abfall im Festkörper durch strukturelle Modifizierung der Matrix

ANGEWANDTE
CHEMIE
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck,
H. Harnisch, H. Pommer, C. Rüchardt, H. Schmidbaur,
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, C. Tomuschat
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Preise:

Bezug durch den Verlag jährlich DM 453.00
Einzelheft DM 39.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Ordentliche persönliche Mitglieder DM 220.00

Studentische Mitglieder DM 87.00

Institutionelle Mitglieder DM 348.00

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

In allen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Versandkosten werden extra berechnet.

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.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 299.00 including postage and handling charges. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Phone (305) 428-5566. - Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.