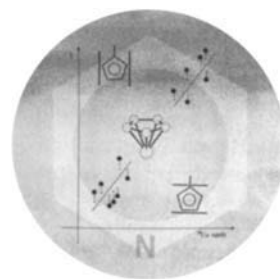


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

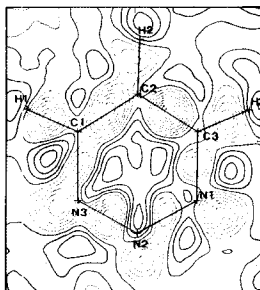
97 (1985) 4

Das Titelbild zeigt beispielhaft das Hauptarbeitsgebiet des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim: Synthese und Strukturaufklärung metallorganischer Verbindungen sowie Erforschung von deren katalytischer Wirkung. Aktivität und Selektivität von  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{cod})$ -Katalysatoren in der Pyridinsynthese werden vom Rest R gesteuert: Ist R ein Donor, so werden die  $^{59}\text{Co}$ -NMR-Signale hochfeldverschoben, und die katalytische Aktivität sinkt; die R-C-Bindung steht orthogonal zu den schematisch skizzierten Doppelbindungen des COD-Liganden (schwarze Struktur und Meßpunkte, rechts). Ist R ein Acceptor, wird Co entschirmt und die katalytische Aktivität erhöht; die R-C-Bindung ist parallel zu den COD-Doppelbindungen (rote Struktur und Meßpunkte, links). Mehr über Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei Cobaltkomplexen in der Homogenkatalyse berichtet H. Bönnemann in einem Aufsatz auf S. 264 ff.



## Aufsätze

Die Ermittlung der Elektronenverteilung in Molekülen wird heute durch die hohe Meßgenauigkeit röntgenographischer Methoden ermöglicht. So kann die Elektronendichte, die sich durch Deformation der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung als Folge der Bildung chemischer Bindungen ergibt, dargestellt werden (Beispiel rechts: 1,2,3-Triazin).

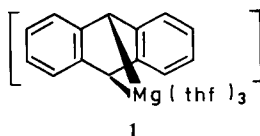


K. Angermund, K. H. Claus,  
R. Goddard, C. Krüger\*

Angew. Chem. 97 (1985) **241** ... 252

Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse – eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Bindungen

Als Hochtemperatur-Wasserstoffspeicher eignet sich katalytisch erzeugtes Magnesiumhydrid. Als Homogenkatalysator dient ein System aus „Magnesiumanthracen“ **1** und einem Übergangsmetallhalogenid.

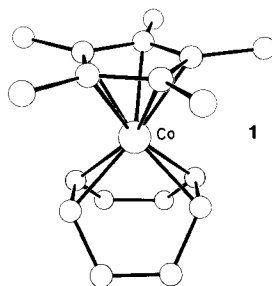


B. Bogdanović\*

Angew. Chem. 97 (1985) **253** ... 264

Katalytische Synthese von Organolithium- und -magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden – Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher

**Die Optimierung der Eigenschaften eines Katalysators** vom Typ [YCoL] zur Pyridinsynthese aus Alkinen und Nitrilen gelingt durch Variation der Liganden Y und L. Bei Y und L kann es sich, wie in **1**, um Pentamethylcyclooctadienyl und Cyclooctadien handeln.

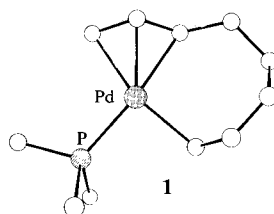


H. Bönemann\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **264**...279

Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese – ein Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der Homogenkatalyse

**Die bestmögliche Nutzung von Palladium in Homogenkatalysatoren** erfordert ein gründliches Studium der Chemie der Pd–C-Bindung. Untersuchungen an  $\eta^3$ -Allylpalladium-Verbindungen wie **1** ermöglichten detaillierte Einblicke in den Ablauf Pd-katalysierter Umwandlungen von Dienen.

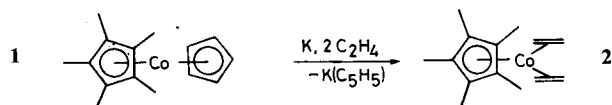


P. W. Jolly\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **279**...291

$\eta^3$ -Allylpalladium-Verbindungen

**Der Teil- oder Totalabbau von Metallocenen, z. B. 1, und ähnlichen Verbindungen** eröffnet einen effizienten Zugang zu Organoubergangsmetall-Komplexen wie **2**. Diese wiederum lassen sich vielfältig für Synthesen nutzen.

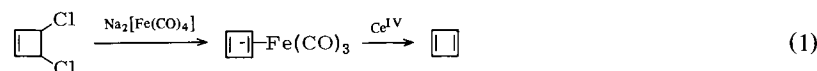


K. Jonas\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **292**...307

Reaktive Organometall-Verbindungen aus Metallocenen und verwandten Verbindungen

**Wesentlicher Schritt „metallunterstützter Synthesen“** wie Reaktion (1) ist die Oxidation der Komplexe, bei der das Produkt freigesetzt wird. Daneben ist die Charakterisierung der oft kurzlebigen Primärprodukte und die Aufklärung der Rolle, welche die Oxidation von Organometallverbindungen bei katalytischen Oxidationen – seien es biologische oder technische Prozesse – spielt, von Interesse.



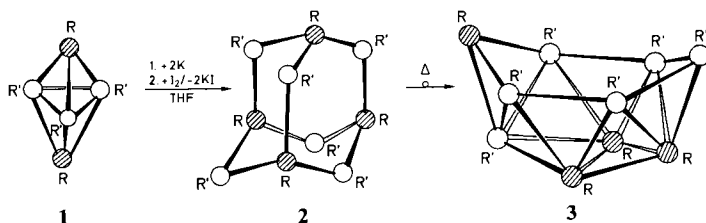
J. Halpern\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **308**...316

Oxidation von Organometallverbindungen

## Zuschriften

**Zur Konkurrenz klassischer und nicht-klassischer Strukturen bei Verbindungen des Typs  $C_4B_nR_{n+4}$**  gibt es jetzt erstmals experimentelle Befunde. Ob die Dimerisation von **1** zum  $C_4B_6$ -Adamantan-Derivat **2** oder zum  $C_4B_6$ -nido-Carbaboran(10) **3** führt, wird demnach von den Substituenten an den C-Atomen beeinflusst ( $\odot = C$ ,  $\circ = B$ ,  $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ ).

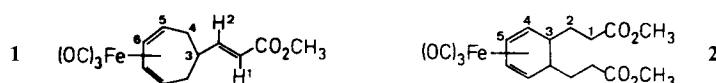


R. Köster\*, G. Seidel, B. Wrackmeyer

*Angew. Chem.* 97 (1985) **317**...318

Dimerisation eines  $C_2B_3$ -closo-Carbaborans(5) zum  $C_4B_6$ -Adamantan und dessen 2z/3z-Valenzisomerisierung zum  $C_4B_6$ -nido-Carbaboran(10)

**Die Herstellung  $Fe(CO)_3$ -komplexierter cyclischer Polyene mit  $C_3$ -Seitenketten** gelang auf folgendem Weg: Die Polyene wurden photochemisch mit  $[(\eta^2\text{-Acrylsäureester})Fe(CO)_4]$  oder im Dunkeln mit  $[(\eta^2\text{-Acrylsäureester})_2Fe(CO)_3]$  umgesetzt. Der CC-Verknüpfung kann sich eine H-Verschiebung von der Seitenkette zum Ring (Cycloheptatrien  $\rightarrow$  **1**) oder umgekehrt (1,3-Cyclohexadien  $\rightarrow$  **2**) anschließen.

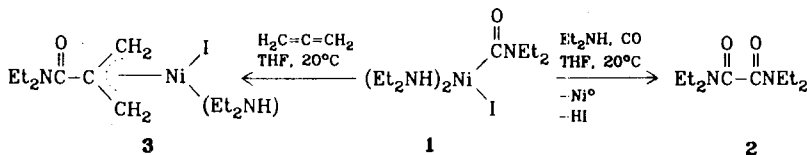


R. Goddard, F.-W. Grevels\*, R. Schrader

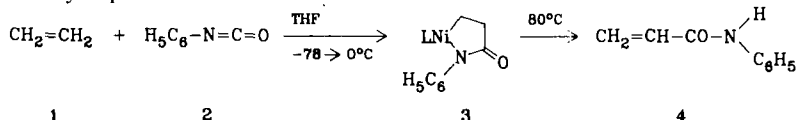
*Angew. Chem.* 97 (1985) **318**...320

Carbonylisen-assistierte Verknüpfung von Cyclopolyenen mit Acrylsäuremethylester

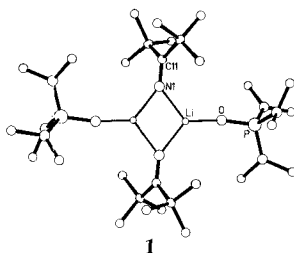
Für CC-Verknüpfungen hervorragend geeignet ist das neue  $\sigma$ -Carbamoylnickeliodid **1**, das als Zwischenstufe bei Nickel-induzierten Carbonylierungen bisher nur postuliert, aber nicht isoliert worden war. **1** zeigt hohe Carbonylierungsaktivität bei der Reaktion mit CO und  $\text{Et}_2\text{NH}$  zu dem Oxalsäurederivat **2**; die Ni—C- $\sigma$ -Bindung in **1** ist gegenüber CC-Mehrfachbindungssystemen additionsfähig: Aus **1** und Allen entsteht der Allylkomplex **3**.



Die erste metallinduzierte Synthese eines Acrylsäurederivates aus einem nicht aktivierten Alken und einem Isocyanat gelang bei der Umsetzung von **1** mit **2**. Die Reaktion verläuft zunächst über die CC-Kupplung zu einem Azanikelacyclopentanon **3**. Aus **3** entsteht beim Erhitzen unmittelbar **4**.

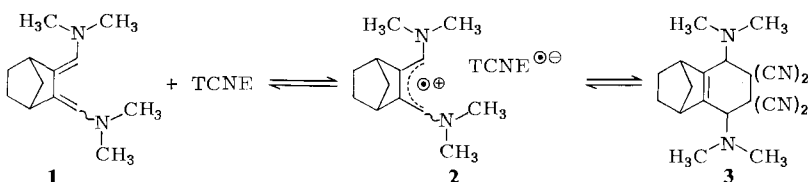


Das erste dimere Lithiumalkylidenamid mit  $\mu_2$ -Stickstoffligand und folglich  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Ring ist die solvensstabilisierte Titelverbindung **1**. Der Ring ist exakt planar. In aromatischen Lösungsmitteln existiert neben dem Dimer **1** auch das Monomer, wie durch kryoskopische  $M_r$ -Bestimmungen in Kombination mit Hochfeld- $^1\text{H}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Messungen festgestellt wurde.

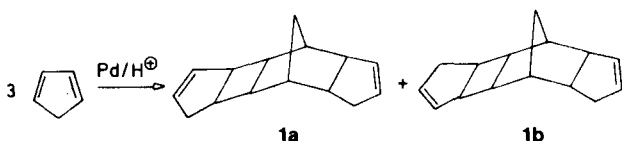


Bei Patentstreitigkeiten um den Ziegler-Katalysator spielten Veröffentlichungen von Max Fischer sowie von Hall und Nash eine bedeutende Rolle. So wurde behauptet, daß die Polymerisation von Ethylen unter den dort angegebenen Bedingungen durch einen Ziegler-Katalysator bewirkt wird. Es ist nun gelungen, diese Behauptung experimentell zu widerlegen: Beim Arbeiten nach Fischer bildet sich kein  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ; diese Katalyse ist demnach von anderer Art als die von Ziegler beschriebene. Als Zwischenprodukte konnten die neuen Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$  und  $(\text{Cl}_2\text{Al})_2\text{CH}-\text{CH}_3$  nachgewiesen und synthetisiert werden.

Die als Zwischenstufen bei Diels-Alder-Reaktionen postulierten Radikationen konnten spektroskopisch bei der Umsetzung des Diens **1** mit Tetracyanethylen (TCNE) nachgewiesen werden. Das Radikationenpaar **2** entsteht auch, wenn das Addukt **3**, das als farbloser Niederschlag aus einer tieffarbigem Lösung ausfällt, erneut in Tetrahydrofuran gelöst wird.



Fast vollständige Unterdrückung der Dimerisierung und selektive Trimerisierung von Cyclopentadien bewirkt ein neuartiger Mischkatalysator aus einem Palladiumkomplex, einem Phosphan und einer Carbonsäure. Bei den Trimeren **1a**, **b** befindet sich der am Norbornansystem gebundene Cyclopentenring in *endo*-Stellung.



H. Hoberg\*, F. J. Fañanás

Angew. Chem. 97 (1985) 320...321

Der erste isolierte carbonylierungsaktive  $\sigma$ -Carbamoylnickel-Komplex

H. Hoberg\*, K. Sümmernann, A. Milchereit

Angew. Chem. 97 (1985) 321

CC-Verknüpfung von Alkenen mit Isocyanaten an  $\text{Ni}^0$ -Komplexen – eine neue Synthese von Acrylsäureamiden

D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith\*

Angew. Chem. 97 (1985) 322...323

Struktur von  $[\text{tBu}_2\text{C}=\text{NLi}\cdot\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_n$  im Kristall und in Lösung

H. Martin\*, H. Bretinger, F. Fürbach

Angew. Chem. 97 (1985) 323...324

Bildung von Organoaluminiumverbindungen in der Mischung  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , Al und  $\text{C}_2\text{H}_4$

M. Dern, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann\*

Angew. Chem. 97 (1985) 324...326

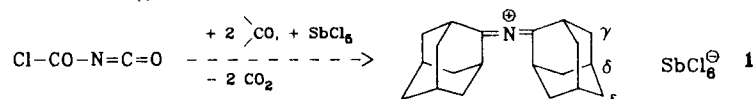
Zur Rolle von Radikationenpaaren bei [4+2]-Cycloadditionen

A. Behr, W. Keim\*

Angew. Chem. 97 (1985) 326...327

Neuartige Trimerisierung von Cyclopentadien mit einem homogenen bifunktionalen Palladium-Säure-Katalysatorsystem

In einer doppelten Isocyanatreaktion entsteht die Titelverbindung **1**, das erste rein alicyclisch substituierte 2-Aza-allenium-Salz. Von **1** wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt. 2-Aza-allenium-Salze sind als Zwischenstufen bei  $S_N1$ -Reaktionen diskutiert worden.

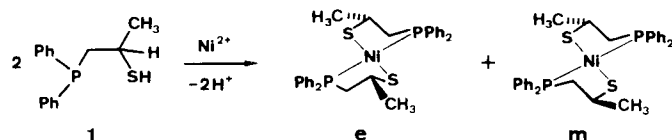


E.-U. Würthwein\*, R. Kupfer,  
P. H. M. Budzelaar, C. Strobel,  
H. P. Beck

*Angew. Chem.* 97 (1985) **327**...328

Ein neuer, einfacher Weg zu 2-Aza-allenium-Salzen – Bis(2-adamantyliden)ammoniumhexachloroantimonat

Meßbare „diastereomere Wechselwirkungen“ zwischen Enantiomeren in einer Probe können zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses *ee* genutzt werden. Aus dem Verhältnis der NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomere *m* und *e*, die aus dem zweizähligen Liganden **1** und einem Nickelsalz entstehen, läßt sich *ee* von **1** berechnen.

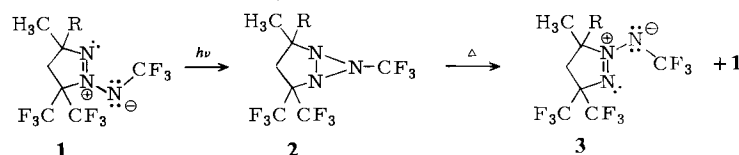


M. L. Pasquier, W. Marty\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **328**...329

Neue Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses, bei der die Probe zugleich als Standard dient

Durch Bestrahlung der Azimine **1** können die bis 80 °C stabilen, destillierbaren Triaziridine **2** erhalten werden. Ihre Stabilität ermöglicht physikalische Untersuchungen an diesem interessanten Kleinringssystem. Oberhalb 100 °C zersetzen sich die Triaziridine **2** zu den Aziminen **1** und **3**.



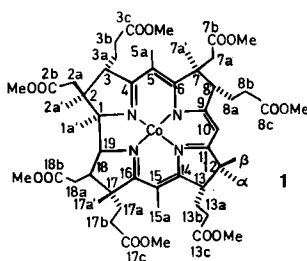
**a**, R = CH<sub>3</sub>; **b**, R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>; **c**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

G. Kaupp\*, O. Dengler, K. Burger\*,  
S. Rottegger

*Angew. Chem.* 97 (1985) **329**...330

Stabile Triaziridine

Die Strukturaufklärung von Corrinoiden durch zweidimensionale NMR-Techniken ist schnell und zuverlässig. So ließen sich beim Cobyrynsäureheptamethylester **1** die NMR-Signale aller 52 inäquivalenten Kohlenstoffatome zuordnen. Diese Resonanzen sind über einen Bereich von mehr als 17 kHz verteilt; die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(C,C) liegen zwischen 30 und 80 Hz.

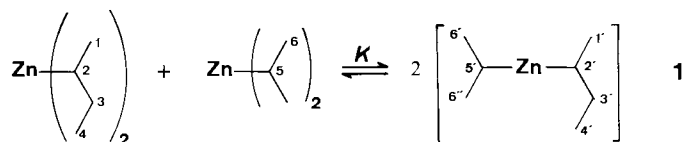


R. Benn\*, R. Mynott

*Angew. Chem.* 97 (1985) **330**...332

Vollständige <sup>13</sup>C-NMR-Signalzuordnung und Strukturbestimmung von Corrinoiden durch 2D-INADEQUATE und 2D-<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungskorrelationen über <sup>n</sup>J(C,H)

Die umstrittene Existenz von Dialkylzinkverbindungen mit zwei verschiedenen Alkylgruppen konnte jetzt am Beispiel von **1** gesichert werden. Eine 1:1-Mischung von *s*Bu<sub>2</sub>Zn und *i*Pr<sub>2</sub>Zn zeigte zusätzliche <sup>13</sup>C-NMR-Signale. Die unterschiedlichen Signale für C6' und C6'' von **1** beweisen, daß die Gruppe *i*PrZn an einen chiralen Rest gebunden ist.

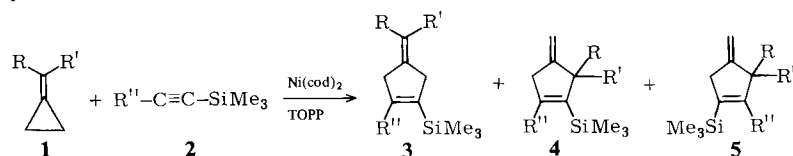


R. Mynott\*, B. Gabor, H. Lehmkuhl,  
I. Döring

*Angew. Chem.* 97 (1985) **332**...333

<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie gemischter Dialkylzinkverbindungen mit prochiralen Alkylresten

[3+2]Cycloadditionen zwischen Methylencyclopropanen **1** und substituierten Alkinen **2** gelingen an einem Triarylphosphit („TOPP“)-haltigen Nickel(0)-Katalysator. Mit **1**, R und/oder R' ≠ H, können die drei 4-Methylen-1-cyclopentene **3–5** entstehen.

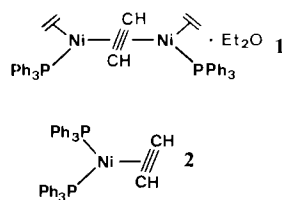


P. Binger\*, Q.-H. Lü, P. Wedemann

*Angew. Chem.* 97 (1985) **333**...334

4-Methylen-1-cyclopentene aus Methylencyclopropanen und Alkynyl-trimethylsilanen

Als erster Ethin-Komplex von Nickel(0), der bei Raumtemperatur beständig ist, wurde die Titelverbindung **2** synthetisiert. Die Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  mit Ethin ergibt den rotbraunen Komplex **1**, der mit weiterem Ethin und  $\text{PPh}_3$  zum gelben **2** reagiert.

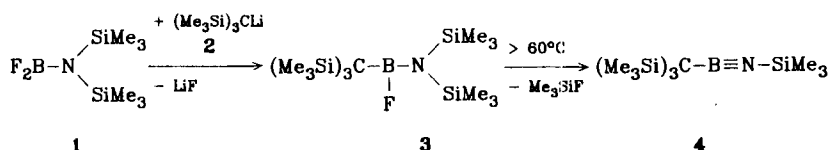


K. R. Pörschke\*, Y.-H. Tsay, C. Krüger

*Angew. Chem.* 97 (1985) **334**...335

Ethinbis(triphenylphosphan)nickel(0)

Die  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Gruppe bewirkt, daß das Iminoboran **4** monatelang bei Raumtemperatur stabil ist. Die Synthese von **4** gelingt aus dem Aminoboran **1** mit Tris(trimethylsilyl)methylolithium **2**; das Substitutionsprodukt **3** spaltet oberhalb  $60^\circ\text{C}$   $\text{Me}_3\text{SiF}$  ab; das entstehende **4** ist laut NMR-Spektrum polar.

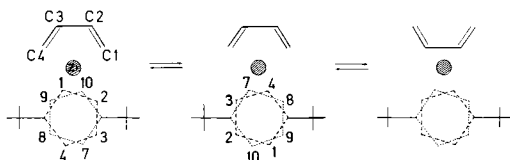


M. Haase, U. Klingebiel\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **335**...336

Einfache Synthese stabiler Iminoborane

Drei Isomere der Titelverbindung, eines Butadien-zirconocens mit *tert*-Butyl-Substituenten, konnten NMR-spektroskopisch bei 310 K nachgewiesen werden. Anders als bei Metallocenen mit unsubstituierten Cyclopentadienylgruppen ist die Rotation der *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Gruppen energetisch aufwendig.

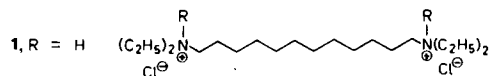


G. Erker\*, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffinaka, Y.-H. Tsay, C. Krüger

*Angew. Chem.* 97 (1985) **336**...337

Metallocen-Torsionsisomerie: Die gehinderte Cp-Rotation in (*s-cis*- $\eta$ -Butadien)bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)-zirconium

Ein geschlossenes Gefäß molekularer Dimension, das durch Ansäuern geöffnet werden kann, besteht aus einer synthetischen Vesikel, deren Poren reversibel mit einem „Stopfen“ aus **1** verschlossen werden können. Eine Voraussetzung für das Verschließen war die Verwendung einer Membran aus einem ungeladenen Bola-Amphiphil und dem Kanalbildner Monensinpyromellitat.

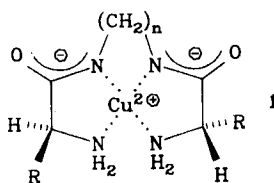


J.-H. Fuhrhop\*, U. Liman, H. H. David

*Angew. Chem.* 97 (1985) **337**...338

Versiegelung und Öffnung porenhaltiger Monoschicht-Vesikelmembranen

Einblick in die Natur der Wechselwirkungen, die bei der chiralen Erkennung wichtig sind, gewähren die Liganden im Kupfer(II)-Komplex **1** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $n = 2, 3$ ). Die Liganden wurden synthetisiert, um Struktur und Stabilität ihrer Kupfer(II)-Komplexe mit der Fähigkeit zur Trennung von DL-Dansyl-Aminosäuren korrelieren zu können.

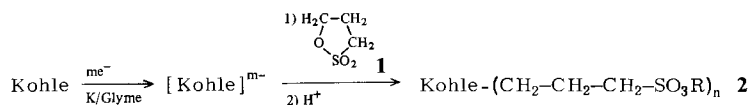


R. Marchelli\*, A. Dossena, G. Casnati, F. Dallavalle, S. Weinstein

*Angew. Chem.* 97 (1985) **339**...340

Chirale Kupfer(II)-Komplexe für die Enantiomerentrennung von DL-Dansyl-Aminosäuren durch HPLC

Weitgehend wasserlösliche Kohle-Derivate **2**,  $\text{R} = \text{H}$  oder Na, wurden wie unten angegeben hergestellt. In **2** ist die ursprüngliche Struktur der Kohle zum großen Teil erhalten geblieben; wahrscheinlich sind vor allem benzyliche C-Atome alkyliert worden.

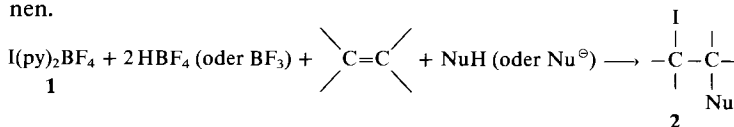


M. W. Haanel\*, U.-B. Richter, H. Hiller

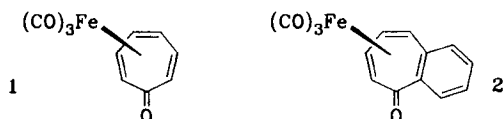
*Angew. Chem.* 97 (1985) **340**...341

Reduktive Alkylierung von Steinkohle: Kohle-Propansulfonsäuren mit bemerkenswerten Löslichkeiten

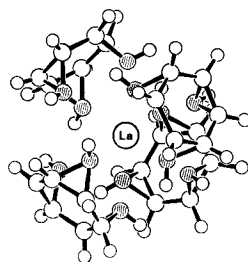
**Viele geladene und nichtgeladene Nucleophile (Nu)** können mit Hilfe der Titelverbindung **1** an Olefine addiert werden. Es entstehen die 1,2-funktionalisierten Verbindungen **2**, die als Synthesebausteine Verwendung finden können.



Nach HPLC-Trennung der Enantiomere von **1** und **2** wurde über Circular dichroismus-Messungen die Aktivierungsenergie der Racemisierung von **1** zu 25.8 kcal/mol bestimmt. **2** racemisiert unter den gleichen Bedingungen nicht, da hier ein intermolekularer Prozeß notwendig wäre.



Ein  $\text{LaN}_{12}$ -Koordinationspolyeder enthält die Titelverbindung, in der „cis-Benzoltriamin“ als dreizähliger Ligand fungiert. Die Iminowasserstoffatome sind nach außen gerichtet. –  $\text{MN}_{12}$ -Komplexe sind auch mit kleinen anorganischen Liganden sehr selten.



J. Barluenga\*, J. M. González,  
P. J. Campos, G. Asensio

*Angew. Chem.* 97 (1985) **341** ... 342

$\text{I(py)}_2\text{BF}_4$ , ein neues Reagens: allgemeine Methode für die 1,2-Iodfunktionalisierung von Olefinen

A. Tajiri\*, N. Morita, T. Asao,  
M. Hatano

*Angew. Chem.* 97 (1985) **342** ... 344

Aktivierungsenergie der Racemisierung optisch aktiver Tricarbonyl(tropon)eißen-Komplexe

R. Schwesinger, K. Piontek,  
W. Littke, H. Prinzbach\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **344** ... 345

cis-Triaza-tris-σ-homobenzol als dreizähliger Ligand;  
[ $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{ClO}_4)_3$ ], ein ikosaedrisch koordinierter  $\text{LaN}_{12}$ -Komplex

Eine unerwartet schnelle Cyclodimerisation wurde bei den Titelverbindungen **1** und **2** beobachtet. Mit  $\text{Ni}^0$ -Katalysatoren reagieren sie ausschließlich zu substituierten 4-Vinylcyclohexenen. Die Struktur der Produkte konnte durch die 2D-INADEQUATE-Technik aufgeklärt werden. – Überraschenderweise blockiert  $\text{PPh}_3$  die Reaktion.



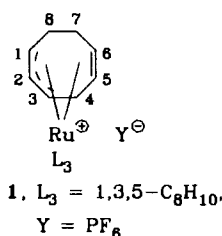
- 1**, R = CMe<sub>3</sub>  
**2**, R = SiMe<sub>3</sub>

T. Bartik, P. Heimbach\*, T. Himmler,  
R. Mynott

*Angew. Chem.* 97 (1985) **345** ... 346

Nickelkatalysierte Cyclodimerisation von 2-tert-Butyl- und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien

Als Präkatalysator für die Di- und Polymerisation ungesättigter Substrate eignet sich der kationische Rutheniumkomplex **1**; daneben katalysiert er die Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen. Der Mechanismus der Bildung von **1** konnte geklärt werden, wobei ein Allylgruppenaustausch der wichtigste Schritt ist.

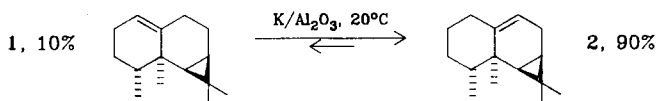


F. Bouachir, B. Chaudret,  
D. Neibecker, I. Tkatchenko\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **347** ... 348

Kationische Allylruthenium-Komplexe durch Allylgruppenaustausch

Selektive Reaktionen cyclischer Sesquiterpene wie (+)-Calaren **1** gelingen mit Katalysatoren, die aus 2–10% Kalium oder Natrium und basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen. Außer Isomerisierungen, z. B. zu (–)-Aristolen **2**, können die Katalysatoren auch Dehydrierungen bewirken.

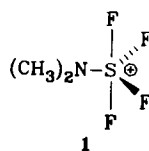


R. Rienäcker\*, J. Graefe

*Angew. Chem.* 97 (1985) **348** ... 349

Katalytische Umwandlung von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen an Alkalimetall/Aluminiumoxid-Kontakten

Die Verwandtschaft zwischen Schwefel(vi)-Kationen und den isoelektronischen Phosphoranen gibt sich durch weitgehend ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse zu erkennen. Im Kation **1** der erstmals synthetisierten Titelverbindung ist Schwefel wie erwartet trigonal-bipyramidal koordiniert.

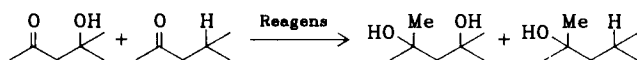


T. Meier, R. Mews\*

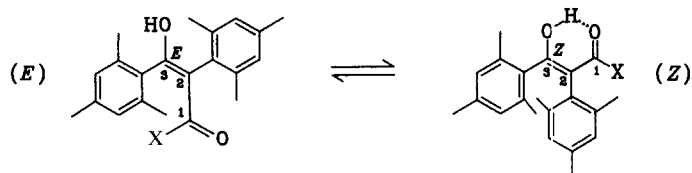
*Angew. Chem.* 97 (1985) **349** ... 351

Das Salz  $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_5^+\text{AsF}_6^-$  – Synthese und Stabilität eines einfachen pentakordinierten Schwefel(vi)-Kations

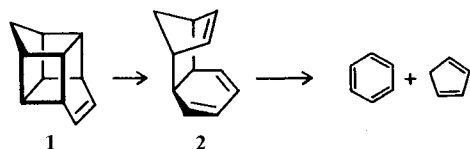
**Zwischen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Hydroxyketonen und „normalen“ Ketonen unterscheiden** können die Reagentien  $\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{CH}_3$ ,  $(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{CH}_3$  und  $\text{ClMo}(\text{O})=\text{CH}_2$ . Wie Konkurrenzversuche ergaben, werden die Hydroxyketone wesentlich schneller methyliert oder olefiniert als die Ketone ohne Hydroxygruppe.



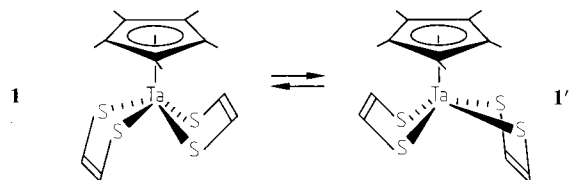
**Als erste (*E*)-Enole von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen** konnten der Methylester,  $\text{X}=\text{OMe}$ , und das Morpholid,  $\text{X}=\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ , isoliert werden. Ihre Schmelzpunkte sowie IR- und NMR-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der ebenfalls isolierten (*Z*)-Isomere.



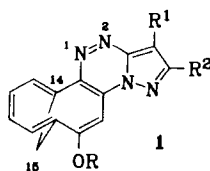
**Spannungsenergie der Edukte und Aromatizität der Produkte** sind die Triebkräfte für die  $[4+2]$ -Cycloreversion des Homobasketens **1**. Zwischenprodukt ist der Tricyclus **2**, der zu Benzol und Cyclopentadien zerfällt. Die Freie Aktivierungsenthalpie des Zerfalls von Basketen und seinen Homologen ist proportional zum Verlust an Spannungsenergie.



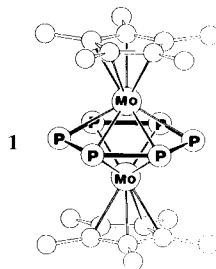
**Konformativ sehr beweglich ist der Tantalkomplex **1****; es findet eine Inversion des fünfgliedrigen  $\text{TaS}_2\text{C}_2$ -Chelattrings statt. Die Struktur von **1** läßt sich anhand von MO-Betrachtungen erklären. Übergangsmetallthiolatkomplexe sind wegen ihrer biologischen und katalytischen Bedeutung von Interesse.



**Die Funktionalisierung von 1,6-Methano[10]annulenen** gelingt durch Umsetzung mit diazonium-substituierten Heterocyclen. Unter milden Bedingungen werden aus den Titelverbindungen Azofarbstoffe erhalten, die sich oxidativ zu **1** cyclisieren lassen.



**Das langgesuchte Hexaphosphabenzol  $\text{P}_6$**  konnte, komplexchemisch stabilisiert, erstmals erhalten werden. Der Tripeldecker-Sandwichkomplex **1** bildet luftstabile, bernsteinfarbene Kristalle. Laut einer Röntgen-Strukturanalyse ist der aromatische  $\text{P}_6$ -Ring planar und parallel zu den beiden Fünfringen angeordnet.



T. Kauffmann\*, T. Möller,  
H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek

*Angew. Chem.* 97 (1985) **351** ... 352

Stark bevorzugte Alkylierung und Carbonylolefinierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxycarbonylverbindungen durch Organoubergangsmetallreagentien in Konkurrenzversuchen mit entsprechenden OH-freien Verbindungen

H. Meier\*, W. Lauer, F. U. Scholter

*Angew. Chem.* 97 (1985) **352** ... 353

Isolierung der (*E*)-Enole von  $\beta$ -Ketocarbonsäurederivaten

W. Grimme\*, W. Mauer, C. Sarter

*Angew. Chem.* 97 (1985) **354** ... 355

Intramolekulare  $[4+2]$ -Cycloreversion zweier symmetrischer Homobasketene

K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi,  
M. Kohsaka, A. Nakamura\*

*Angew. Chem.* 97 (1985) **355** ... 356

Eine neue Klasse von Tantal(v)-dithiolat-Komplexen: Synthese und Charakterisierung von  
[Ta( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R)(SCH=CHS)<sub>2</sub>] (R = Me, Et) und [Ta( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]

R. Neidlein\*, U. Jäschke, A. Gieren,  
G. Weber, T. Hübner

*Angew. Chem.* 97 (1985) **356** ... 357

Kupplung von 3-Diazo-3*H*-pyrazolen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen und oxidative Cyclisierung zu Pyrazolotriazinen

O. J. Scherer\*, H. Sitzmann,  
G. Wolmershäuser

*Angew. Chem.* 97 (1985) **358** ... 359

Hexaphosphabenzol als Komplexligand

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Methods of Enzymatic Analysis.

Vol. 2: Samples, Reagents, Assessment of Results

H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl

### Hydrazine and its Derivatives.

Preparation, Properties, Applications

E. W. Schmidt

### Principles of Peptide Synthesis

M. Bodanszky

### Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions

D. Fengel, G. Wegener

### Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds

D. Lloyd

### Selenium in Natural Products Synthesis

K. C. Nicolaou, N. A. Petasis

G. M. Whitesides

*Angew. Chem.* 97 (1985) **359**

R. Schliebs

*Angew. Chem.* 97 (1985) **360**

C. Birr

*Angew. Chem.* 97 (1985) **360**

K. Garves

*Angew. Chem.* 97 (1985) **361**

K. Müllen

*Angew. Chem.* 97 (1985) **361**

M. Braun

*Angew. Chem.* 97 (1985) **362**

## Neue Geräte und Chemikalien A-102

## Bezugsquellen A-113

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.

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

### Kuratorium:

J. Thiesing, 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. Göllitz, G. Kruse, C. Tomuschat  
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 6023 15

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328

### Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328

### Erscheinungsweise: Monatlich.

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

**Adressänderungen 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.