

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

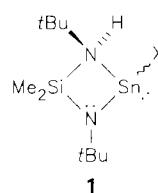
99 (1987) 1

Die Titelseite zeigt das mit einem Laserinterferometer durch ein Hologramm erhaltene Interferenzfeld mit synchron überlagertem Bild einer „tanzenden Flamme“. Hier wurde Laserlicht dazu verwendet, sich sehr rasch ändernde Strukturen in einer Flamme kontinuierlich wiederzugeben. Die speziellen Eigenschaften von Laserlicht (hohe Kohärenz und Monochromie) sind jedoch nicht nur für solche Untersuchungen wichtig, sondern lassen sich beispielsweise auch zur Anregung von Molekülen nur einer bestimmten Orientierung oder Isotopenzusammensetzung nutzen. Mehr über Anwendungen des Lasers in Chemie, Materialforschung und Medizin findet sich in dem Beitrag von J. Wolfrum und K. Kleinermanns auf den Seiten 38ff. (Aufnahme: A. Schönbucher, Stuttgart)



Aufsätze

Ungewöhnlich reaktive Verbindungen mit einer Art „Doppelbindung“ resultieren, wenn ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum direkt aneinander gebunden sind. Nur durch sperrige Liganden am Hauptgruppenmetallatom oder am Nichtmetallatom kann einer Oligomerisierung entgegengewirkt werden. Der Vierring $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^{\text{t}}\text{Bu})_2\text{Sn}$ sei als Beispiel genannt; er addiert $\text{H}-\text{X}$ unter Bildung von **1**.



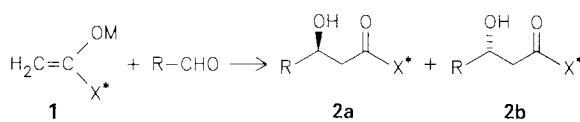
M. Veith*

Angew. Chem. 99 (1987) 1 ... 14

Ungesättigte Moleküle mit Hauptgruppenmetallen

Monosaccharide mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen kommen in Naturstoffen vor, die sehr verschiedene biologische Funktionen haben. Eine erfolgreiche Strategie zur Synthese dieser Monosaccharide wird durch drei Entwicklungen ermöglicht: 1. Hohe Regioselektivität und diastereofaciale Selektivität beim Aufbau pyranoider Systeme durch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen; 2. stereoselektive Reaktionen zur Funktionalisierung des pyranoiden Systems; 3. stereoselektive Reaktionen zur Übertragung der chiralen Information vom pyranoiden System auf neugebildete Chiralitätszentren in der Seitenkette.

Der Wunsch nach stereoselektiver CC-Verknüpfung lässt sich heute auch bei Aldolreaktionen der einfachsten Enolate erfüllen. Enolate des Typs **1** (X^* ist eine chirale Hilfsgruppe) können mit Aldehyden die begehrten β -Hydroxy-carbonylverbindungen **2** liefern. Dabei überwiegt eines der Diastereomere **2a** oder **2b** bei weitem. Reaktionen dieser Art interessieren z. B. für Synthesen von Polyether- und Makrolid-Antibiotica.



S. J. Danishefsky*, M. P. DeNinno

Angew. Chem. 99 (1987) 15 ... 23

Totalsynthesen höherer Monosaccharide
[Neue synthetische Methoden (63)]

M. Braun*

Angew. Chem. 99 (1987) 24 ... 37

Stereoselektive Aldolreaktionen mit α -unsubstituierten chiralen Enolaten
[Neue synthetische Methoden (64)]

Gut 25 Jahre nach der Entwicklung des ersten Lasers ist diese Lichtquelle aus der Chemie nicht mehr wegzudenken. Der Laser ist in der Physikalischen Chemie ein unentbehrliches Hilfsmittel, u. a. zur Beobachtung des Ablaufs chemischer Reaktionen. In der Organischen Chemie bedient man sich des Lasers vermehrt bei photochemischen Synthesen und in der Makromolekularen Chemie bei der Herstellung von Monomeren (Vinylchlorid) und Polymeren (Polyethylen). Die Trennung von Isotopen, die Herstellung von Katalysatoren sowie Oberflächenbehandlungen durch Abscheidung oder Abtragung von Material sind weitere Beispiele für erfolgreiche Anwendungen in Chemie und Materialforschung.

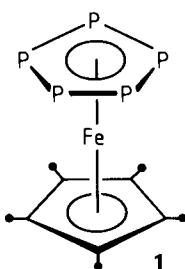
K. Kleinermanns, J. Wolfrum*

Angew. Chem. 99 (1987) 38 ... 58

Laser in der Chemie - wo stehen wir heute?

Zuschriften

cyclo-P₅²⁻ kann wie C₆H₅²⁻ als 6π-Elektronen-donor in Sandwichkomplexen fungieren: Aus [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂]₂ und P₄ entsteht **1**, das NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde. Gebildet wird cyclo-P₅²⁻ möglicherweise aus P₃²⁻ und P₂.

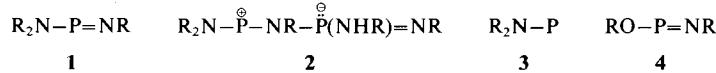


O. J. Scherer*, T. Brück

Angew. Chem. 99 (1987) 59

[(η⁵-P₅)Fe(η⁵-C₅Me₅)], ein Pentaphosphaphaferrocen-Derivat

Drei ungewöhnliche, in zwei- oder dreikernigen Clustern stabilisierte P-N-Verbindungen entstehen bei der Cothermolysen von [Fe₃(CO)₁₂] und **1**: der 6e-Donorligand **2**, das Phosphandiyl **3** und das substituierte Hydroxy(imino)phosphan **4** (R = SiMe₃).

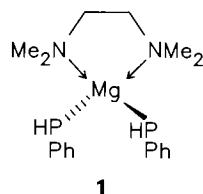


O. J. Scherer*, K. Göbel, J. Kaub

Angew. Chem. 99 (1987) 59 ... 61

(Me₃Si)₂N-P=NSiMe₃ als Edukt für elektronenreiche Phosphor-Stickstoff-Liganden

Anwendung als PR₂²⁻-Überträger könnten die neuen anorganischen Magnesium-Reagenzien [Mg(PPh₃)₂]_n und die kristalline, monomere Titelverbindung **1** finden. Sie wurde durch Monometallierung von PhPPh₂ mit dem vielfältig nutzbaren Reagens nBu₃BuMg und Zusatz von TMEDA in hoher Ausbeute hergestellt. In **1** sind die Mg-P-Abstände gleich, die Mg-P-C-Winkel aber nicht.



E. Hey, L. M. Engelhardt,
C. L. Raston*, A. H. White

Angew. Chem. 99 (1987) 61 ... 62

Magnesiumphosphide - Synthese und Struktur von [Mg(PPh₃)₂(tmada)]

Ein Lithiumnitronat, das zusammen mit Ethanol auskristallisiert, ist die Titelverbindung **2**. Ethanol fällt bei der unten skizzierten Herstellung von **2** aus **1** und Lithiummethanolat an, ist aber auch Lösungsmittel. Bemerkenswert an kristallinem **2** sind vor allem die Bindung von Li⁺ an Nitronat- und Ethanol-O-Atome und die O-H...O-Brücke von Ethanol zu einem Nitronat-O-Atom.



1

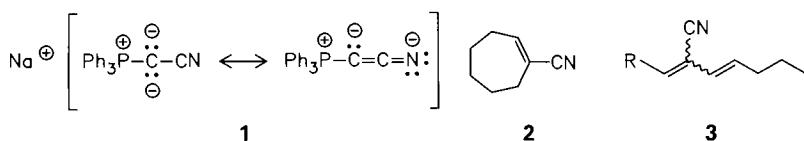
2

G. Klebe, K. H. Böhn,
M. Marsch, G. Boche*

Angew. Chem. 99 (1987) 62 ... 64

Kristallstruktur von [α-Nitrobenzyllithium · Ethanol]_n; eine Lithiumnitronat-Ethanol-Wechselwirkung

Einen günstigen Zugang zu Nitrilen mit außerordentlich unterschiedlicher Struktur eröffnet das als Natriumsalz isolierbare Ylidion **1**. Mit Alkylhalogeniden RX kann **1** zu cyclischen α,β-ungesättigten Nitrilen wie **2** umgesetzt werden; mit Aldehyden RCHO und Estern RCOOR' sind aus **1** die „Dienylcyanide“ **3** bzw. die Alkinylcyanide R-C≡C-CN erhältlich.

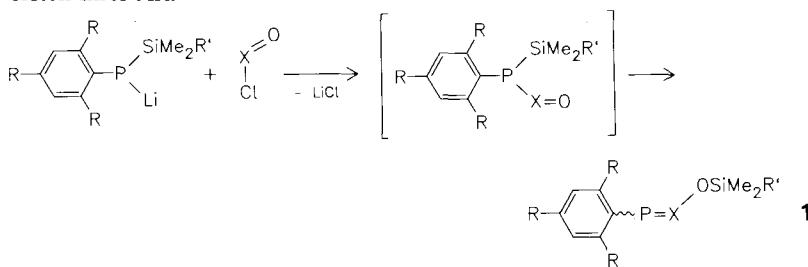


H. J. Bestmann*, M. Schmidt

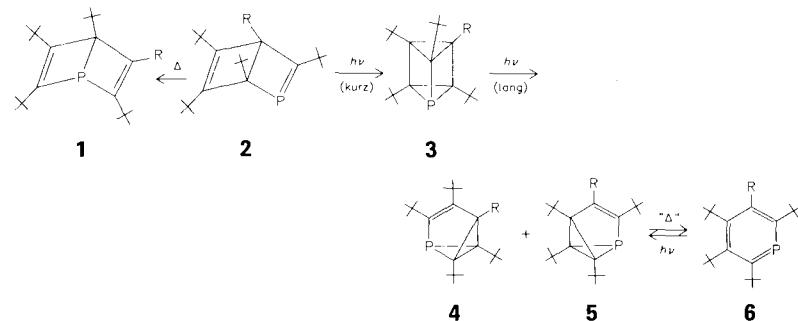
Angew. Chem. 99 (1987) 64 ... 65

Synthese von Nitrilen über das Ylidion von Natriumcyantriphenylphosphoranylidemethanid

Verbindungen mit λ^3 -Phosphor der Koordinationszahl zwei finden derzeit große Beachtung. Die Titelverbindungen **1**, $X=N, SR'', PR''R'''$, sind auf dem unten skizzierten Weg erhältlich. Die stabilen Schwefelderivate sind die ersten ihrer Art.



Statt vieler Worte ein großes Formelbild: Alle Verbindungstypen außer **2** und **6** sind neu! ($R=CO_2Me$).

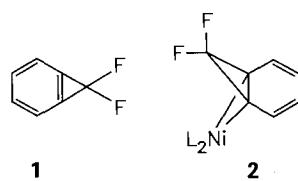


Die Fähigkeit von $AlCl_3$, Chlorid-Ionen aus $BiCl_3$ zu abstrahieren, ermöglichte die Synthese der Titelverbindungen in Gegenwart von Toluol bzw. Hexamethylbenzol. **1**, der Hexamethylbenzolkomplex, ist ein arenstabilisiertes, dimeres Dichlorobismut(III)-tetrachloroaluminat. Die Koordination von Bismut lässt sich als stark verzerrt oktaedrisch beschreiben: fünf Cl-Liganden (zwei kürzere, drei längere Bi-Cl-Abstände), ein Arenligand.

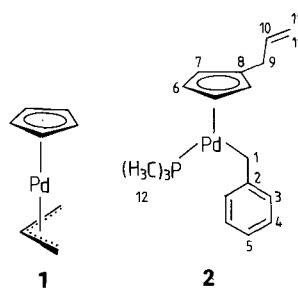


Aus einer Zintl-Phase mit einem Halbmetall eine Hochdruck-Phase herzustellen, bei der die Bindigkeit in der Halbmetall-Teilstruktur nicht mehr mit dem Zintl-Klemm-Konzept vereinbar ist, gelang erstmals bei LiGe. Bei Normaldruck ist LiGe noch den Zintl-Phasen zuzuordnen, LiSn dagegen nicht mehr. Die LiGe-Hochdruckphase kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit Schichten aus zwei- und vierbindigem Germanium, der enge Beziehungen zu den Strukturen in LiSn und LiPb zeigt.

Die Anlagerung von Nickel(0)-Komplexen an die Dreiringdoppelbindung von **1** ergibt unter Erhaltung des Dreirings und Aufhebung der Aromatizität Verbindungen des Typs **2**.



Daß die Substituenten eines Edukts die Gerüststruktur des Produkts bestimmen, wurde bei der Titelreaktion gefunden. Cyclopropabenzol, Difluor-cyclopropabenzol und Bis(trimethylsilyl)-cyclopropabenzol ergeben mit **1** und PM_3 drei verschiedeneartige Palladiumkomplexe: Den η^1 -Benzylkomplex **2**, ein Palladatricyclooctadien bzw. ein Palladacyclobutabenzol.



F. Zurmühlen, M. Regitz*

Angew. Chem. 99 (1987) **65** ... 67

Imino-, Phosphoranylidien- und Sulfuranylidienphosphane durch 1,3-Silylverschiebung

K. Blatter, W. Rösch,
U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz*

Angew. Chem. 99 (1987) **67** ... 68

Isomerisierungsreaktionen im System Dewar-Phosphinin/Phosphaprisman/
Phosphabenzvalen/Phosphinin

W. Frank*, J. Weber, E. Fuchs

Angew. Chem. 99 (1987) **68** ... 69

$[CH_3C_6H_5BiCl_2][AlCl_4]$ und
 $[(CH_3)_6C_6BiCl_2][AlCl_4]$ – Verbindungen mit η^6 -arenkomplexierten $BiCl_2^6$ -Einheiten

J. Evers*, G. Oehlinger,
G. Sextl, H.-O. Becker

Angew. Chem. 99 (1987) **69** ... 71

Hochdruck-LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germaniumatomen

H. Schwager, C. Krüger,
R. Neidlein, G. Wilke*

Angew. Chem. 99 (1987) **72** ... 73

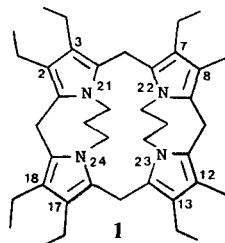
Nickelkomplexe mit Propellanzstruktur

H. Schwager, R. Benn, G. Wilke*

Angew. Chem. 99 (1987) **73** ... 74

Reaktionen von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$ mit Cyclopropabenzolen

Eine käfigartige Struktur und eine starke Deformation des Tetrapyrrolsystems zeichnen die Titelverbindung **1** aus. Ihre Synthese gelang durch dimerisierende Alkylierung von 3,4-Diethyl-2-formylpyrrol mit 1,3-Dibrompropan, Reduzierung des entstehenden Dialdehyds zum Dialkohol und *in-situ*-Cyclokkondensation.

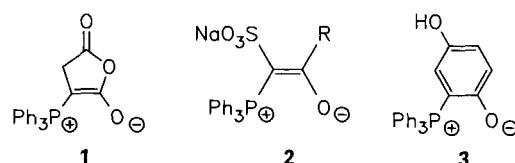


R. Timmermann, R. Mattes,
B. Franck*

Angew. Chem. 99 (1987) **74** ... 76

Biomimetische Synthese eines zweifach *N,N'*- und *N'',N'''*-überbrückten Porphyrinogens

Polyethen in praktisch allen Molekulargewichtsbereichen – von Polyethen-Wachsen und Hartwachsen über „high density“-Polyethen bis hin zum ultra-hochmolekularen Polyethen – ist mit neuen, sehr aktiven Bis(ylid)nickel-Katalysatoren zugänglich. Die Katalysatoren werden aus Bis(cyclooctadien)nickel(0), den carbonylstabilisierten Ylid-Liganden **1–3** und einem nichtstabilisierten Ylid hergestellt.

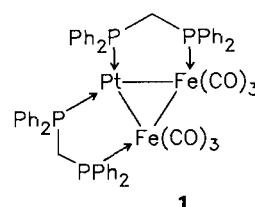


K. A. Ostoja Starzewski*, J. Witte

Angew. Chem. 99 (1987) **76** ... 77

Steuerung des Molekulargewichts von Polyethen bei der Synthese mit Bis(ylid)nickel-Katalysatoren

Ph₂PCH₂PPh₂ verbrückt die Metallzentren in den Heterometallclustern, die teilweise unter Ligandenwanderung aus der Titelverbindung und Carbonylmallatten wie [Mn(CO)₅]⁰ entstehen. Mit Na₂[Fe₂(CO)₈] wird unter anderem der Cluster **1** erhalten. Die Reaktionen belegen, daß die Labilität der Pt–P-Bindung zum Aufbau von Clustern ausreicht.

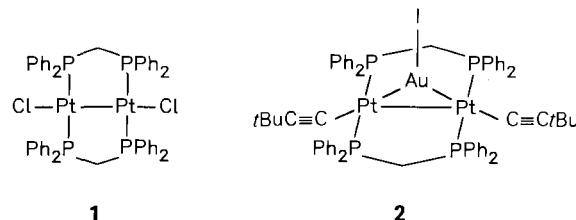


P. Braunstein*, N. Guarino,
C. de Méric de Bellefon, J.-L. Richert

Angew. Chem. 99 (1987) **77** ... 79

Heterometallcluster durch Carbonylmallat-induzierten Bruch einer Pt–P-Bindung in [PtCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)]

Elektrophile Goldreagentien addieren sich an die Pt–Pt-Bindung von **1 zu dreikernigen Clusterverbindungen. Bei **2** wird aus der Kristallstruktur auf eine 3z2e-Bindung für die Pt₂Au-Gruppe geschlossen. In analogen Reaktionen mit Silber- oder Kupfer-Elektrophilen wird nicht die Pt–Pt-Bindung, sondern die Ligandensphäre angegriffen.**



G. J. Arsenault, L. Manojlović-Muir*,
K. W. Muir, R. J. Puddephatt*,
I. Treurnicht

Angew. Chem. 99 (1987) **79** ... 80

Neue AuPt₂-„A-frame“-Cluster

Sterische Gründe verhindern die intramolekulare 1,2- oder 1,4-Addition bei der Rh^{II}-katalysierten Zersetzung von **1**, so daß **2** als Produkt der 1,6-Addition isoliert wird. **1** ist in fünf Stufen aus Cyclooctatetraen zugänglich.

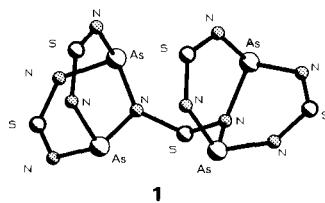


M. Birkhahn, E. V. Dehmlow*,
H. Böge

Angew. Chem. 99 (1987) **80** ... 81

Ungewöhnliche 1,6-Addition eines Carbeneoids

Eine unerwartete Redoxreaktion läuft bei der Umsetzung von K_2Sn mit AsX_3 ab. Man erhält für $X = Br$ in etwa 40% Ausbeute mäßig luftstabile, rote Kristalle von **1** statt der erwarteten Verbindung $As_2(NSN)_3$.

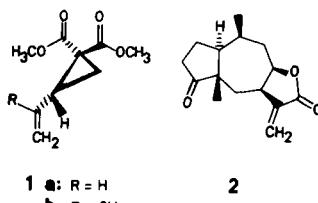


M. Herberhold*, K. Guldner,
A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner

Angew. Chem. 99 (1987) **81** ... 82

$As_4S_5N_{10}$ – ein Diaminosulfan-Derivat mit zwei Arsenoschweifeldiimid-Bicyclen

Als chiraler Synthesebaustein wurde das Methylderivat **1b** nach den bewährten Verbindungen **1a** und *ent*-**1a** getestet. **1b** verfügt über den korrekten Chiralitätssinn sowie über die erforderliche Funktionalität für die stereoselektive Erweiterung des Dreirings und Ankondensation des Siebenrings zu (+)-Confertin **2**. Die Totalsynthese von **2** ist die erste eines enantiomerenreinen Pseudoguaianolids.

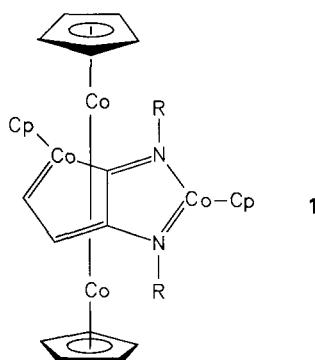


G. Quinkert*, H. G. Schmalz,
E. Walzer, T. Kowalczyk-Przewloka,
G. Dürner, J. W. Bats

Angew. Chem. 99 (1987) **82** ... 84

Totalsynthese des Pseudoguaianolids (+)-Confertin

Nicht vorhersehbar war die Entstehung des Tripeldeckers **1** aus $[CpCo(C_2H_4)_2]$ und Di-cyclohexylcarbodiimid. Die Co_4 -Verbindung **1** bildet rote Kristalle. Die Doppelbindungen im mittleren Ring, hier lokalisiert gezeichnet, könnten auch zum Teil delokalisiert sein ($R = Cyclohexyl$).

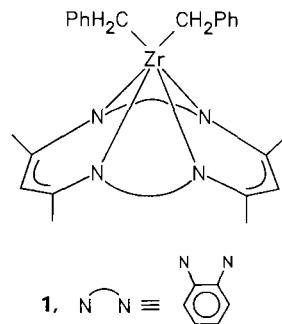


S. Stella, C. Floriani*,
A. Chiesi-Villa, C. Guastini

Angew. Chem. 99 (1987) **84** ... 86

Ein Komplex mit Tripeldecker-Struktur durch Reaktion von Cyclopentadienyl-bis(ethylen)cobalt mit Carbodiimiden: Ein ungewöhnliches Cyclopentadienyl-cobalt-Oligomer

Makrocyclen als Hilfsliganden in Verbindungen der frühen Übergangsmetalle bieten außerordentlich günstige Aussichten. Ein Beispiel ist Verbindung **1**, die aus dem $ZrCl_2$ -Komplex des gleichen makrocyclischen Liganden mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht.

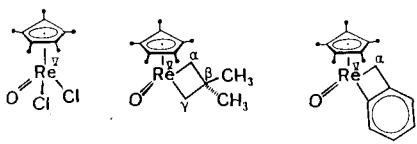


C. Floriani*, S. Ciurli,
A. Chiesi-Villa, C. Guastini

Angew. Chem. 99 (1987) **86** ... 88

Eine neue Klasse von Organozirconium(IV)-Verbindungen: Alkylderivate von Tetramethyltetraazadibenzo[14]annuleno-natozirconium(IV)

Modellcharakter für die Zwischenstufen der Olefin-Metathese haben die Rhenacyclobutane **2** und **3**, die aus dem Oxorhenium(V)-Komplex **1** erhalten wurden. Beide sind thermisch stabil und durch 1H -NMR-Spektren mit einem AX-Muster für die geminalen Methylenprotonen gekennzeichnet.



H. J. R. de Boer,
B. J. J. van de Heisteeg,
M. Flöel, W. A. Herrmann*,
O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt*

Angew. Chem. 99 (1987) **88** ... 89

Erste Vierring-Metallacyclen mit Rhenium

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Biotechnologie im vierbändigen Handbuch – durchwachsen Comprehensive Biotechnology. The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine M. Moo-Young	O. Salcher, W. Crueger, W. Andersch, A. Kretschmer <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 89
Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry M. Oki	M. Feigel <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 92
Chemistry of Hydrocarbon Combustion D. J. Hucknall	K. H. Homann <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 92
Geschichte der Elektrochemie L. Dunsch	W. Schmickler <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 93
Organomercury Compounds in Organic Synthesis R. C. Larock	A. Maercker <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) 93

Neue Geräte und Chemikalien A-12

Bezugsquellen A-21

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

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schmidbaur, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,
H. Offermanns, H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph,
H. G. von Schnerring, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,
A. Weiss, E.-L. Winnacker

Redaktion:

P. Görlitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602315
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465516 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.

Bezugspreise:

Jahresbezugspreis DM 630.00
Einzelheft DM 58.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Institutionelle Mitglieder DM 440.00
Ordentliche persönliche Mitglieder DM 250.00
Studentische Mitglieder DM 98.00

In allen Preisen ist die gesetzliche Mehrwertsteuer enthalten.
Versandkosten werden zuzüglich berechnet.
GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

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 \$ 339.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCHPUB; 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.