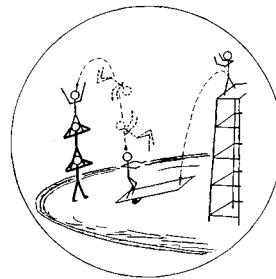


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

99 (1987) 10

Die akrobatische Vorstellung am Schleuderbrett, die zur Bildung einer instabilen Dreierformation führt, ist vergleichbar mit dem Vorgehen zur Erzeugung von Radikalen wie ClIF in Molekularstrahlexperimenten: Genau der richtige Betrag an kinetischer Energie, die sehr präzise vorgegeben werden kann, wird in einer endothermen Reaktion in potentielle Energie überführt. Von einer Reihe empfindlicher Radikale konnte auf diese Art die Stabilität bestimmt werden. Darüber und über weitere Aspekte der Methode der gekreuzten Molekularstrahlen zur Untersuchung chemischer Elementarprozesse berichtete Y. T. Lee in seinem Nobel-Vortrag (siehe Seite 967 ff.).



## Aufsätze

Welche inneren Freiheitsgrade eines Reaktanten beeinflussen die Reaktionswahrscheinlichkeit und welche Folgerungen für den Ablauf chemischer Elementarprozesse können daraus gezogen werden? Mit diesen Fragen, deren Beantwortung für ein besseres Verständnis der chemischen Reaktionsdynamik und für eine Überprüfung der Voraussagen quantenmechanischer Berechnungen sehr wichtig ist, befaßten sich die Empfänger des Nobel-Preises für Chemie 1986 – Y. T. Lee, J. C. Polanyi und D. Herschbach (sein Nobel-Vortrag erscheint aus technischen Gründen erst in Heft 12). Sie studierten Reaktionen mit der Methode gekreuzter Molekularstrahlen oder durch Messung der IR-Chemilumineszenz und konnten so die für einen reaktiven Stoß günstigste relative Orientierung der Reaktanten bestimmen, als gültig erachtete Reaktionsmechanismen widerlegen, unerwartet geringe Aktivierungsenergien interpretieren und die Art der Energieübertragung zwischen Reaktanten und Produkten aufklären.

Y. T. Lee\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 967 ... 980

Molekularstrahluntersuchungen chemischer Elementarprozesse (Nobel-Vortrag)

J. C. Polanyi\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 981 ... 1001

Einige Konzepte der Reaktionsdynamik (Nobel-Vortrag)

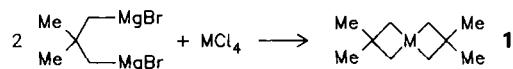
A. Maercker\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1002 ... 1019

Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen

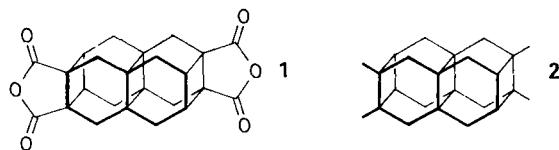
Ether sind keineswegs immer inerte Solventien. Wenn sie z. B. als Lösungsmittel für Organoalkalimetall-Verbindungen verwendet werden, können sie unter  $\beta$ -,  $\alpha$ - und/oder  $\alpha,\beta'$ -Eliminierung reagieren. Erstaunlicherweise tritt sogar bei aliphatischen Ethern ein beachtlicher Anteil an Wittig-Umlagerung auf. Vielfältig sind auch die Reaktionen von Alkyl-aryl-ethern mit Alkalimetallen. Beispielsweise lässt sich schon durch Variation des Lösungsmittels steuern, ob die Ph-O- oder die Me-O-Bindung von Anisol gespalten wird.

**Verbindungen mit zwei Mg-Halogen-Gruppen** interessieren aus vielerlei Gründen – einer ist die Brauchbarkeit zur Synthese von Hetero-, insbesondere Metallacyclen; M in **1** ist z. B. Si oder Ge. Wie gut die Di-Grignard-Verbindungen zugänglich sind, hängt von der Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden Mg-Halogen-Gruppen ab. Während Spezies mit einem C-Atom oder vier und mehr C-Atomen in guten Ausbeuten hergestellt werden können, sind solche mit zwei oder drei C-Atomen in der Kette nur in Ausnahmefällen bzw. erst seit wenigen Jahren erhältlich.

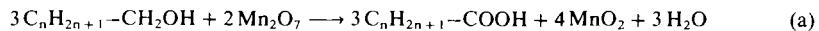


## Zuschriften

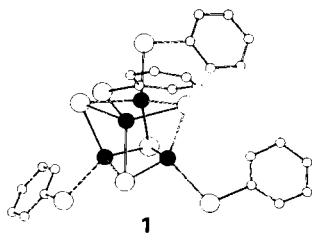
Eine dreifache photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von 1,4,5,8-Tetrahydro-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid führt zu **1**, aus dem in vier Stufen die Titelverbindung **2** entsteht, die als kleiner Ausschnitt aus dem Gitter einer bisher unbekannten Kohlenstoffmodifikation betrachtet werden kann. Diese lässt sich aus der Diamantstruktur durch Austausch der Cyclohexansessel gegen Bootformen in den senkrechten und den waagrechten Ebenen ableiten.



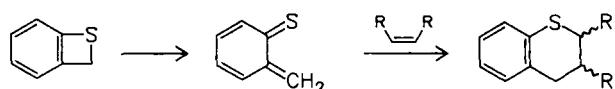
Beständige Lösungen von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , das in reiner Form explosiv ist, wurden hergestellt. Mit diesen Lösungen – in  $\text{CCl}_4$  oder Freon 113 – lassen sich primäre Alkohole zu Carbonsäuren [Gl. (a)], sekundäre Alkohole zu Ketonen, Alkene unter  $\text{C}=\text{C}$ -Spaltung zu Carbonsäuren und Ether zu Estern (oder Lactonen) oxidieren. Die Reaktionen verlaufen im aprotischen Medium bei tiefen Temperaturen mit guten Ausbeuten; die Aufarbeitung ist problemlos.



Die Reihe der Chalkogenid-Chalkogenolat-Komplexe hat ein neues Mitglied bekommen: Die Titelverbindung **1** ist nicht nur der erste mehrkernige, lösliche Komplex von Eisen mit vollständiger Tellur-Ligandensphäre, sondern darüber hinaus der erste Tellurid-Tellurolat-Komplex überhaupt. Das  $\text{Fe}_4\text{Te}_4$ -Gerüst in **1** ist verzerrt; während das  $\text{Fe}_4$ -Tetraeder (schwarz) gestreckt ist, ist das  $\text{Te}_4$ -Tetraeder deutlich gestaucht.



Abweichungen von der sterischen Norm sind bei Diels-Alder-Reaktionen sehr selten; bereits die beiden Entdecker hatten die Stereospezifität als wesentlichen Aspekt dieser [4 + 2]-Cycloaddition herausgestellt. Der stereounspezifische Verlauf der unten skizzierten Reaktion ( $\text{R}$  ist z. B.  $\text{COOEt}$ ) wird darauf zurückgeführt, daß das Heterodien mit dem Dienophil zunächst nur eine Bindung bildet. Das resultierende Diradikal kann anschließend isomerisieren.



F. Bickelhaupt\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1020 ... 1036

Di-Grignard-Verbindungen und Metalla-cyclen

V. T. Hoffmann, H. Musso\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1036 ... 1037

Nonacyclo-[10.8.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>4,19</sup>.0<sup>6,17</sup>.0<sup>7,16</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>14,19</sup>]-icosan, ein doppeltes Tetraasteran

M. Trömel\*, M. Russ

Angew. Chem. 99 (1987) 1037 ... 1038

Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate

W. Simon, A. Wilk, B. Krebs,  
G. Henkel\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1039 ... 1040

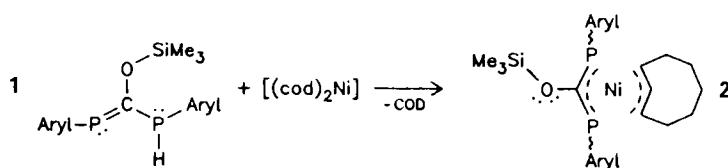
$[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{TePh})_4]^{3\ominus}$ , der erste Tellurid-Tel-lurolat-Komplex

H. Meier\*, H.-L. Eckes,  
H.-P. Niedermann, H. Kolshorn

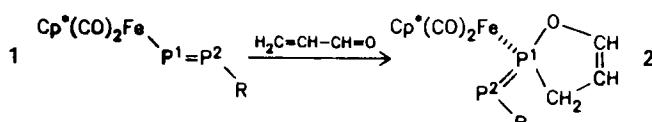
Angew. Chem. 99 (1987) 1040 ... 1042

Eine nicht-stereospezifische Diels-Al-der-Reaktion

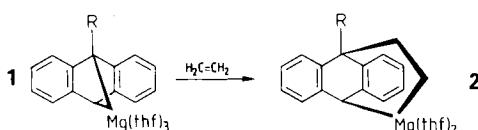
**Aktivitäten von > 1000 mol Ethen pro mol Ni und pro Stunde** erreicht der Ni-Katalysator **2**, der durch Umsetzung des 1,3-Diphosphapropens **1** mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel in Toluol entsteht. Im Festkörper liegt **2** als  $\eta^1,\eta^2$ - und in Lösung als  $\eta^3$ -Komplex vor (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).



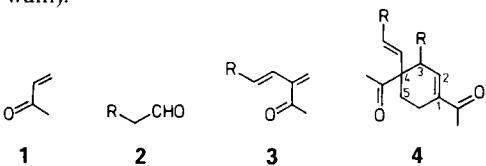
Eine cheletrope [1+4]-Cycloaddition unter Beibehaltung der P=P-Bindung findet bei der Umsetzung des Diphenylkomplexes **1** mit Acrolein statt. Das Produkt **2** ist durch eine relativ lange exocyclische P=P-Bindung (206.4(2) pm) charakterisiert.  $Cp^* = C_5Me_5$ , R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



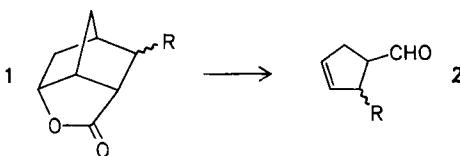
Die Magnesiumanthracene **1** reagieren mit Ethen zu den kristallinen Einschiebungprodukten **2**, die zur gezielten Synthese von *cis*-9,10-disubstituierten 9,10-Dihydroanthracenen eingesetzt werden können. R = H, Me.



Vier neue  $\sigma$ - und zwei neue  $\pi$ -Bindungen entstehen in zwei Stufen aus den gut zugänglichen Edukten **1** und **2** über die in-situ-Dimerisierung der Dehydratisierungsprodukte **3** zu den funktionalisierten 1,4-Diacetylcyclohexenen **4**. Die *para*-selektiv gebildeten Produkte **4** mit quartärem C-Atom sind für Terpen synthesen von Interesse. R = H, Me, iPr, CH<sub>2</sub>OMe, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me (Auswahl).



Stereospezifisch entstehen 3,4-disubstituierte Cyclopentene **2** bei der Nicht-Kolbe-Elektrolyse von lactonisierten, 3-substituierten 6-Hydroxy-2-norbornancarbonsäuren **1**. Aus *exo*-**1** erhält man *trans*-**2**, aus *endo*-**1** *cis*-**2**. Auch Cyclohexene, Cyclopentane und offenkettige Verbindungen können auf diese Art aus geeigneten gewählten Edukten erhalten werden. R = CO<sub>2</sub>*t*Bu, SO<sub>2</sub>Ph (Auswahl).



Bei der H<sub>2</sub>-Oxidation und der Cyclohexen-Hydrierung an Pt/SiO<sub>2</sub>-Heterogenkatalysatoren kann die Temperatur der Pt-Kristallite weit über der des SiO<sub>2</sub>-Trägers liegen. Das Ausmaß der Übertemperatur hängt von der Reaktion ab. Die Pt-Temperatur erstreckt sich über einen größeren Bereich, ändert sich aber während der Reaktion nicht. Die IR-emissionsspektroskopisch ermittelten Befunde sind für die kinetische Analyse heterogen katalysierter Reaktionen von Bedeutung.

W. Keim\*, R. Appel\*, S. Gruppe, F. Knoch\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1042 ... 1045

Ein neuer 1,3-Diphosphaphallylnickel-Komplex für die Ethen-Polymerisation

L. Weber\*, M. Frebel, R. Boese

Angew. Chem. 99 (1987) 1045 ... 1046

[1+4]-Cycloaddition eines Diphosphens an Acrolein; Synthese und Struktur eines Dihydro-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphols mit exocyclischer P=P-Bindung

B. Bogdanović\*, N. Janke, C. Krüger, K. Schlichte, J. Treber

Angew. Chem. 99 (1987) 1046 ... 1047

9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracene, Synthese, Struktur und Reaktivität

H. M. R. Hoffmann\*, U. Eggert, W. Poly

Angew. Chem. 99 (1987) 1047 ... 1049

Stereoselektive Synthese von (*E*)-3-Methylen-4-alken-2-onen aus Aldehyden und Methylvinylketon und deren spontane Dimerisierung

R. Michaelis, U. Müller, H. J. Schäfer\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1049 ... 1050

Anodische Grob-Fragmentierung von Bicycloalkylcarbonsäuren zu spezifisch disubstituierten Cycloalkenen

G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1050 ... 1052

IR-Emissionsanalyse der Temperaturprofile von Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei exothermen Reaktionen

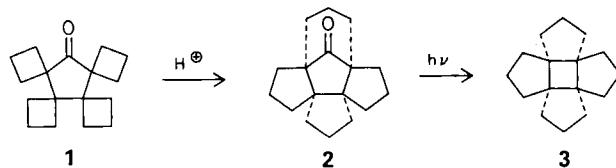
**Als Polymere mit Schichten aus 32gliedrigen Ringen der Zusammensetzung  $C_8N_8O_8Hg_4Cu_4$**  erweisen sich die beiden Titelverbindungen. Sie entstehen durch Erhitzen von  $Hg(OAc)_2$ , 2-Pyrrolidon und  $Cu(NO_3)_2$  bzw.  $Cu(ClO_4)_2$  in Methanol. Die Gegenionen sind für den Zusammenhalt innerhalb der gewellten Schichten entscheidend.  $NO_3^-$  besetzt mit einem O-Atom eine apicale Position an Cu; die beiden anderen O-Atome bilden eine  $Hg-O-N-O-Hg$ -Brücke.  $ClO_4^-$  baut dagegen nur eine  $Cu-O-Cl-O-Cu$ -Brücke auf.

D. M. L. Goodgame\*, D. J. Williams\*, R. E. P. Winpenny

Angew. Chem. 99 (1987) 1053 ... 1054

Bimetallmakrocyclen mit Brücken aus deprotoniertem 2-Pyrrolidon:  
[ $[Hg_2Cu(C_4H_6NO)_4X_2]_n$  ( $X = NO_3, ClO_4$ )

**Der präparative Wert von Umlagerungskaskaden an Polyspiroverbindungen** zeigt sich z. B. bei der Umsetzung des neuen Tetraspiroketon 1 mit Säuren: Es geht unter fünffacher 1,2-Verschiebung in das Keton 2 über. Photochemische Decarbonylierung führt zum [4.5]Coronan 3.



**Zum besseren Verständnis von Adsorptionsvorgängen** kann der Befund beitragen, daß sich der Adsorptionsprozeß in Zeolithen mit dem Konzept der intrinsischen Krümmung beschreiben läßt. Dies wurde am Beispiel von Kohlenwasserstoffen und zwei Zeolithen demonstriert. Zwischen integrierten Adsorptionswärmern und  $N \cdot K_{ave}$  ( $N$  = Anzahl der Valenzelektronen der adsorbierten Moleküle;  $K_{ave}$  = mittlere Gaußsche Krümmung der inneren Oberfläche) besteht bei beiden Zeolithen eine lineare Beziehung.

R. Thomasson, S. Lidin, S. Andersson\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1056 ... 1058

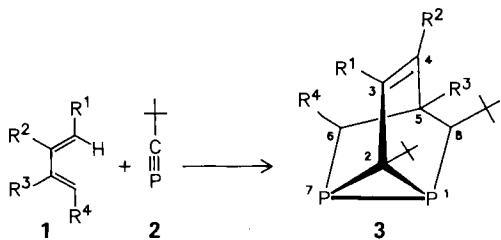
Adsorption und Krümmung in stark desalinierten Zeolithen

**Durch eine Folge von Diels-Alder-Reaktion, En-Reaktion und intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition** erhält man im Eintopfverfahren aus 1,3-Dienen 1 und dem Phosphaalkin 2 (Molverhältnis 1:2) die 1,7-Diphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octene 3. Daß Phosphaalkine die En-Reaktion eingehen, ist ebenso neu wie der intramolekulare Cycloadditionsprozeß von Phosphaalkinen.  $R^1 = H$ ,  $R^2 - R^4 = 1 \times Me, 2 \times H$ .

E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1058 ... 1059

Mono- und Diphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene – Synthese aus 1,3- bzw. 1,4-Dienen und einem stabilen Phosphaalkin

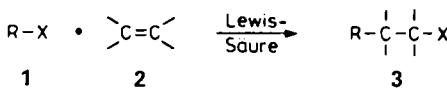


**Ist das durch Ionisierung erhaltene Carbenium-Ion von 1 weniger stabilisiert als das von 3,** benötigt man für die selektive Bildung von 1:1-Produkten mindestens äquivalente Mengen einer vollständig ionisierenden Lewis-Säure. Ist das Carbenium-Ion von 1 besser stabilisiert als das von 3, erreicht man mit (katalytischen Mengen) einer möglichst schwachen Lewis-Säure die höchste Selektivität für die Bildung der 1:1-Produkte. Diese beiden Regeln wurden aus den Ergebnissen der Umsetzung von Diarylmethylchloriden mit 2-Methyl-1-penten abgeleitet.

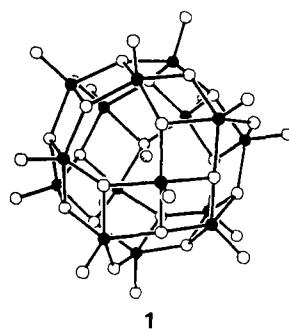
H. Mayr\*, C. Schade, M. Rubow, R. Schneider

Angew. Chem. 99 (1987) 1059 ... 1060

Steuerung der relativen Elektrophilie von Alkylierungsmitteln durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration



**Durch Verknüpfung von 15 tetragonalen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden entsteht das kugelförmige Anion  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5-}$  1, bei dem es sich formal um ein  $\text{V}_7^{\text{V}}\text{V}_8^{\text{IV}}$ -System handelt. Die 15 Vanadiumatome sind auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet und  $343 \pm 10 \text{ pm}$  vom Zentrum, in dem sich ein  $\text{Cl}^-$ -Ion befindet, entfernt. Das Isopolyvanadat ist Teil des Salzes  $[\text{NMe}_4]_2[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]\cdot\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das schon durch leichtes Erwärmen einer Lösung von  $\text{Me}_4\text{NCl}$  und  $[\text{NH}_4]_3[\text{VS}_4]$  in Wasser entsteht.**



A. Müller\*, E. Krickemeyer,  
M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge

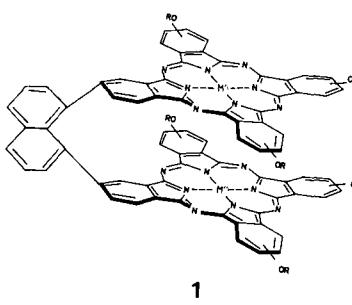
Angew. Chem. 99 (1987) 1060 ... 1061

Kugelförmiges, gemischvalentes  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5-}$ , ein Beispiel einer ungewöhnlichen Clusterfamilie

**In Gegenwart von wenig Bromid** ist die Abscheidung von Polypyrrrol bei wesentlich höheren Stromdichten möglich als ohne Katalysator. Als Mechanismus wird angenommen, daß Pyrrol mit Brom in Form von  $\text{Br}_3$  zu  $[\text{Br}_3]^\ominus$  und dem Pyrrol-Radikalkation reagiert. Dieses addiert sich unter C-C-Verknüpfung in 2-Stellung an ein zweites Radikalkation oder ein Pyrrol-Neutralmolekül. Die Dimere werden leicht weiteroxidiert, so daß es zur Polymerbildung kommt. Das  $[\text{Br}_3]^\ominus$ -Ion wird an der Elektrode reoxidiert.

Bei den neuen Hochtemperatur-Supraleitern  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , die eine Perowskit-artige Struktur haben, scheinen die Sauerstoff-Leerstellen von besonderer Bedeutung zu sein. Diese Leerstellen durch hochauflösende Elektronenmikroskopie zu lokalisieren ist ungemein schwer, gelang jetzt aber definitiv durch umfangreiche Berechnungen mit der „Multislice-Technik“. Es läßt sich zeigen, daß unter bestimmten Abbildungsbedingungen – Probendicken von  $60\text{--}80 \text{ \AA}$ , Defokuseinstellung zwischen  $+600$  und  $-1800 \text{ \AA}$  sowie einer Auflösung von ca.  $2.0 \text{ \AA}$  – die Ordnung der Sauerstoff-Leerstellen experimentell ermittelt werden kann. Alle Befunde stützen ein kürzlich präsentiertes Strukturmodell dieser Supraleiter.

**Durch spektroelektrochemische Untersuchungen an dem Dicobaltkomplex 1** ( $M' = M'' = \text{Co}^{II}$ ), der in wenigen Stufen mit guter Ausbeute aus einfachen Edukten synthetisiert werden konnte, ließen sich der gemischvalente  $\text{Co}^{II}\text{-Co}^I$ - und der  $\text{Co}^I\text{-Co}^I$ -Komplex nachweisen. Das UV/VIS-Spektrum und ESR-Befunde der gemischvalenten Spezies sprechen für eine Delokalisation des einzelnen Elektrons. Die elektrokatalytische Reduktion von  $\text{O}_2$  an Kohlenstoffselektroden, die mit 1 bedeckt sind, findet bei  $-0.34 \text{ V}$  (vs. SCE) statt.  
 $R = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

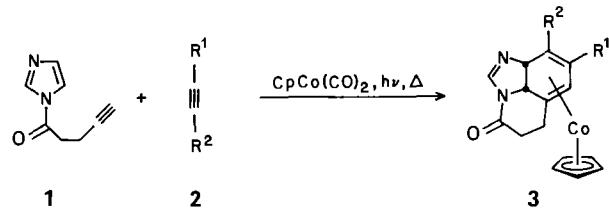


C. C. Leznoff\*, H. Lam,  
W. A. Nevin, N. Kobayashi,  
P. Janda, A. B. P. Lever

Angew. Chem. 99 (1987) 1065 ... 1067

1,8-Naphthalin-verknüpfte cofaciale dimere Phthalocyanine

**Nicht die C-C-, sondern die C-N-Doppelbindung** von Imidazol-Derivaten wie 1 reagiert bei der Co-vermittelten  $[2+2+2]$ -Cycloaddition an Alkine 2. Neben dieser Chemoselektivität ist auch eine hohe Regioselektivität bezüglich der Reste  $R^1$  und  $R^2$  ( $\text{SiMe}_3$ , Et, OMe,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) sowie eine hohe Stereoselektivität bezüglich der Stellung des CpCo-Rests in 3 zu beobachten. Die Komplexe 3 lassen sich entmetallieren und auch anderweitig transformieren.

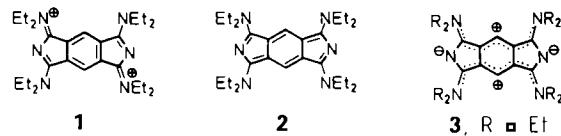


R. Boese, H.-J. Knölker,  
K. P. C. Vollhardt\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1067 ... 1068

Cobalt-vermittelte  $[2+2+2]$ -Cycloadditionen von Alkinen an Imidazole zu  $3a,7a$ -Dihydrobenzimidazolen sowie eine neuartige Synthese von Chinolin-Derivaten

**Ein neuer Zugang zu *s*-Indacen-Derivaten** geht von Pyromellitimid aus, das sich in das Dikation **1** umwandeln lässt; daraus kann u.a. das 2,6-Diaza-*s*-indacen **2** hergestellt werden. **2** ist – mit Ausnahme der Ethylgruppen – planar. Die dipolare Grenzstruktur **3** veranschaulicht den Bindungszustand in **2**.

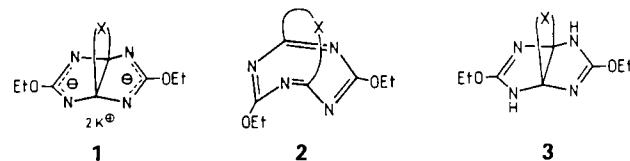


F. Closs, R. Gompper\*,  
U. Nagel, H.-U. Wagner

Angew. Chem. 99 (1987) 1068...1070

### 2,6-Diaza-s-indacene

Als **bishomo-antiaromatische  $12\pi$ -Elektronensysteme** können die Dianionen **1** aufgefaßt werden, die durch Reduktion der 2,6-überbrückten 1,3,5,7-Tetrazocine **2** mit Kalium in flüssigem NH<sub>3</sub> oder durch Deprotonierung der Propellane **3** mit KO*t*Bu entstehen. Synthetisieren lassen sich die Verbindungen **2** und **3** einfach durch Kondensation von cyclischen 1,2-Diketonen und Harnstoff sowie nachfolgende Meerwein-Alkylierung. Tetraazasemibullvalene treten nicht auf.

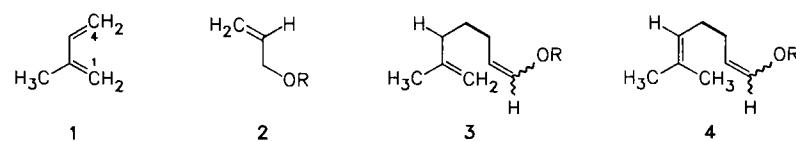


R. Gompper\*, H. Nöth\*,  
W. Rattay, M.-L. Schwarzensteiner,  
P. Spes, H.-U. Wagner

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1071 ... 1073

## Propellane der Glykouril-Reihe und überbrückte Tetrazocine

**Bevorzugt angegriffen wird immer C4 von 1 bei (L)Fe<sup>0</sup>-katalysierten Reaktionen mit 2.** Ob dann aber das Produkt der 1,2-Addition 3 oder das der 1,4-Addition 4 überwiegt und wie groß der Anteil an den Produkten ist, die durch Angriff auf C1 entstehen, wird sehr stark von L beeinflußt, z. B. 3 : 4 für R = CH<sub>2</sub>Ph; L = 2,2'-Bipyridin 73 : 27 (89% der Gesamtausbeute), 2,2'-Bichinolin 6 : 94 (64%). R = CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Tetrahydropyranyl.

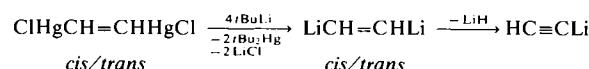


J. M. Takacs\*, L. G. Anderson,  
G. V. B. Madhavan, F. L. Seely

Angew. Chem. 99 (1987) 1073...1075

Ungewöhnliche ligandgesteuerte Regioselektivität in der eisenkatalysierten Kupplung von Allylthern an 2-substituierte 1,3-Diene

**Durch doppelten Quecksilber-Lithium-Austausch** unter Verwendung von *tert*-Butyllithium ist es erstmals gelungen, sowohl *cis*- als auch *trans*-1,2-Dilithioethylen herzustellen. Beide Verbindungen sind instabil und spalten Lithiumhydrid ab, die *cis*-Verbindung jedoch sehr viel rascher als die *trans*-Verbindung. Nachgewiesen wurden die Titelverbindungen durch Derivatisierung mit Dimethylsulfat.

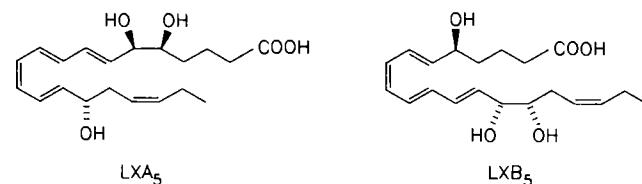


A. Maercker\*, T. Graule, W. Demuth

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1075 ... 1076

cis- und trans-1,2-Dilithioethylen

**Icosapentaensäuren und ihre Metabolite** interessieren sowohl unter ernährungsphysiologischen als auch unter biomedizinischen Aspekten. Die Titelverbindungen waren bisher nur biosynthetisch in kleinsten Mengen erhältlich. Die erste Totalsynthese gelang nun stereokontrolliert in guten Ausbeuten. Schlüsselschritte waren eine  $Pd^0\text{-}Cu^1$ -katalysierte Kupplung terminaler Alkine mit Vinylhalogeniden zum Icosanoid-Gerüst und die Lindlar-Hydrierung zum Z-Olefin.

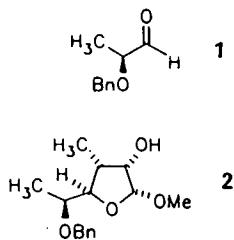


K. C. Nicolaou\*, S. E. Webber,  
J. Ramphal, Y. Abe

Angew. Chem. 99 (1987) 1077 ... 1079

## Stereokontrollierte Totalsynthesen der Lipoxine A<sub>5</sub> und B<sub>5</sub>

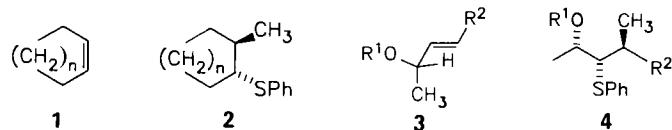
Durch die dreistufige Sequenz Homoaldol-Reaktion, Epoxidierung, Methanolysen kann (*S*)-2-Benzylxypropanal 1 um eine 2-Hydroxy-3-methylpropanal-Einheit verlängert werden. Auf diese Weise können allgemein unnatürliche 3-Desoxy-3-methylaldosen in Form anomerenreiner Methylfuranoside wie 2 mit freier 2-Hydroxygruppe hergestellt werden.



D. Hoppe\*, G. Tarara, M. Wilckens,  
P. G. Jones, D. Schmidt, J. J. Stezowski  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1079 ... 1081

Enantioselektive Synthese von Methylfuranosiden unnatürlicher 3,6-Didesoxy-3-methyl-aldohexosen aus Milchsäureestern durch Homoaldol-Reaktion

Im Eintopfverfahren lassen sich aus cyclischen Olefinen wie 1,  $n=1-3$ , durch Chlorsulfenylierung und nachfolgende Alkylierung mit Lewis-sauren Organometall-Reagentien wie  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}/\text{TiCl}_4$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  stereospezifisch die *trans*-substituierten Produkte 2 aufbauen. Das Reaktionsprinzip lässt sich auf trisubstituierte Olefine und  $\alpha$ -chirale 1,2-disubstituierte Olefine wie 3 übertragen, wobei im letzten Fall hohe Regio- und Stereoselektivität auftritt (Bildung von 4). Das Zusammenspiel von 1,2-asymmetrischer Induktion und *trans*-Stereospezifität führt zu definierter 1,3-Stereorelation.



M. T. Reetz\*, T. Seitz  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1081 ... 1082  
Regio- und stereoselektive Carbosulfonylierung von Olefinen

\* Korrespondenzautor

## Neue Bücher

### Houben-Weyl kontrovers

**Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie.**  
Band E18/Teil 1 und 2. Organo- $\pi$ -metall-Verbindungen als Hilfsmittel in der organischen Chemie  
J. Falbe

H. Bönnemann  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1083

**Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie.**  
Band XIII/9a: Organometallverbindungen von Mn, Re, Fe, Ru, Os und Pt;  
Band XIII/9b: Organometallverbindungen von Co, Rh, Ir, Ni und Pd

H. Werner  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1083

**Zuckermans Handbuch der Anorganischen Chemie**  
- „timely, critical, comprehensive“?  
Inorganic Reactions and Methods.  
Vol. 1, Pt. 1: The Formation of Bonds to Hydrogen;  
Vol. 15: Electron-Transfer and Electrochemical Reactions; Photochemical and Other Energized Reactions  
J. J. Zuckerman

H. Schmidbaur  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1084

**Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry**  
J. H. Futrell

H. Schwarz  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1085

**Syntheses of Fluoroorganic Compounds**  
I. L. Knunyants, G. G. Yakobson

G. Siegemund  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1085

**Modern Synthetic Methods 1986. Vol. 4**  
R. Scheffold

H.-J. Altenbach  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1086

**Structural Methods in Inorganic Chemistry**  
E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock

K. Dehnicke  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1086

**Biotechnology. A Comprehensive Treatise in 8 Volumes.**  
Vol. 4: Microbial Products II  
H.-J. Rehm, G. Reed

B. P. Sharma  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1087

**Principles of Polymer Composites**  
A. A. Berlin, S. A. Volfson, N. S. Enikolopian, S. S. Negmatov

M. Heym  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1088

**Trace Analysis. Spectroscopic Methods for Molecules**  
G. D. Christian, J. B. Callis

M. Grasserbauer  
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1088

<b>Methods of Enzymatic Analysis.</b>	E. S. Simon, G. M. Whitesides <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1089</b>
<b>Vol. X: Antigens and Antibodies 1;</b>	
<b>Vol. XI: Antigens and Antibodies 2;</b>	
<b>Vol. XII: Drugs and Pesticides;</b>	
<b>Cumulated Subject Index</b>	
H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl	
<b>The Manipulation of Air-Sensitive Compounds</b>	T. Laube <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1090</b>
D. F. Shriver, M. A. Dreizdon	
<b>Von CA bis CAS ONLINE</b>	J. Gasteiger <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1090</b>
H. Schulz	
<b>Anorganische Synthesechemie.</b>	W. A. Schenk <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1091</b>
<b>Ein integriertes Praktikum</b>	
B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther	
<b>Schrödinger. Centenary Celebration of a Polymath</b>	P. Schuster <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1092</b>
C. W. Kilmister	
<b>Elektrochemische Analytik</b>	P. Valenta <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1092</b>
G. Henze, R. Neeb	
<b>Aromaticity</b>	D. Hasselmann <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1093</b>
P. J. Garratt	
<b>Molecular Structure and Energetics.</b>	D. Ginsburg <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1094</b>
<b>Vol. 1: Chemical Bonding Models;</b>	
<b>Vol. 3: Studies of Organic Molecules</b>	
J. F. Lieberman, A. Greenberg	
<b>Organosilicon Chemistry</b>	H.-U. Reißig <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1095</b>
S. Pawlenko	
<b>Principles of Electrochemistry</b>	J. Heinze <i>Angew. Chem.</i> 99 (1987) <b>1096</b>
J. Koryta, J. Dvorak	

#### Neue Geräte und Chemikalien A-322

#### Bezugsquellen A-333

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Oktober-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im November-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.

# 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 Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,  
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

#### Redaktion:

P. Göltz, 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) 6020-0

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 (Preise für 1988 in Klammern):

Jahresbezugspreis . . . . . DM 630.00 (660.00)

Einzelheft . . . . . DM 58.00 ( 60.00)

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder . . . . . DM 440.00 (460.00)

Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . . DM 250.00 (250.00)

Studentische Mitglieder . . . . . DM 98.00 ( 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 Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 510101104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 339.00 (1988: US \$ 395.00) including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. - 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 33442-1788.