

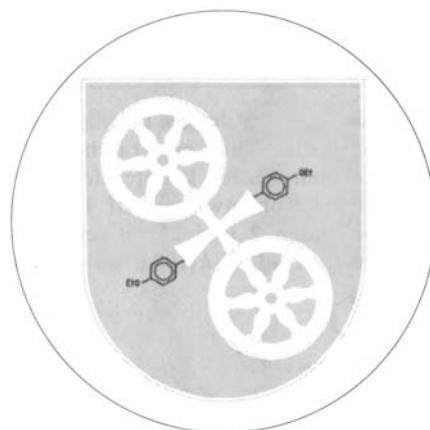
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

99 (1987) 12

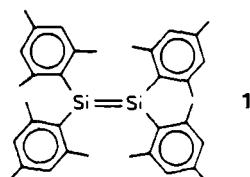
**Das Titelbild** zeigt das Stadtwappen von Mainz und zwei Enden der Formel eines neuen „Trimesogens“. Wappenkunde als Quelle chemischer Inspiration? Das Mainzer Rad als Flüssigkristall? Eine lustige, gar unwissenschaftliche Frage? Sicher nicht! Das Studium von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neuer Verbindungen und deren gezielte Synthese („Moleküldesign“) ist eines der faszinierenden Probleme der modernen Organischen Chemie. Das Mainzer Rad hat auf den ersten Blick nichts mit der Flüssigkristallforschung zu tun. Beschäftigt man sich jedoch mit der molekularen Kombination von scheiben- und stabförmigen Mesogenen, so kommt man an dieser historischen Geometrie nicht vorbei. Über die Umsetzung der Struktur des Mainzer Rades in eine Molekülstruktur berichten *H. Ringsdorf et al.* auf Seite 1300 ff.

Das Titelbild gibt der Redaktion die Gelegenheit, schon jetzt zur nächsten Chemiedozenten-Tagung (13.-16. März 1988) nach Mainz einzuladen, bei der am 14. März **100 Jahre ANGEWANDTE CHEMIE** gefeiert werden.



## Aufsätze

**Das Konzept der „Einbetonierung“ reaktiver Doppelbindungen** durch sperrige Substituenten hat es ermöglicht, Disilene wie **1** als thermisch stabile, gelbe oder orangefarbene kristalline Verbindungen zu isolieren. Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen belegen eine Reihe von Ähnlichkeiten zwischen den  $(3p\text{-}3p)\pi$ -Bindungen der Disilene und den  $(2p\text{-}2p)\pi$ -Bindungen der Olefine.



R. West\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) **1231** ... 1241

Chemie der Silicium-Silicium-Doppelbindung

Detaillierte Auskünfte über Struktur und Reaktionsweisen der für die organische Synthese so wichtigen Titelverbindungen sind mit der modernen NMR-Spektroskopie zu erhalten. Insbesondere die zweidimensionalen Meßmethoden eröffnen neue Wege, wobei das Zusammenspiel der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>6(7)</sup>Li-NMR-Spektroskopie besonders nützlich ist. So ermöglichen homo- und heteronucleare Verschiebungskorrelationen die komplette Zuordnung von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>6</sup>Li-NMR-Spektren und geben damit wichtige Aufschlüsse über die in Lösung vorliegenden Aggregate und Komplexe. Weitere Informationen liefern Kern-Overhauser-Experimente sowie die <sup>6(7)</sup>Li-NMR-Austauschspektroskopie.

H. Günther\*, D. Moskau,  
P. Bast, D. Schmalz

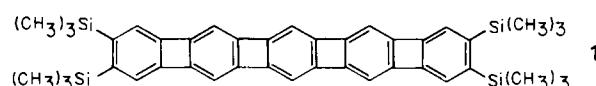
*Angew. Chem.* 99 (1987) **1242** ... 1250

Moderne NMR-Spektroskopie von Organolithium-Verbindungen

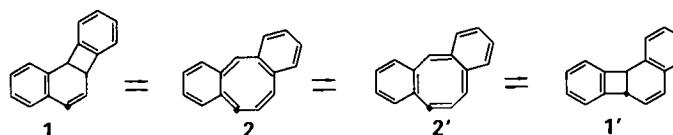
Daß sein Nobel-Vortrag vieles vom Durchblättern eines Familienalbums an sich habe, ist die Ansicht, die D. R. Herschbach im Dank an seine Mitarbeiter äußert. Als Anregung zum Lesen dieses Vortrags diene das folgende Zitat: „Auf Drängen meiner Schüler will ich hier zum einen unser immer noch jugendliches Forschungsgebiet im größeren Überblick betrachten, zum anderen aber auch einige aufschlußreiche Episoden aus seiner Kindheit, die mir besonders lieb sind, wiedergeben. Weiter werde ich kurz mehrere Reaktionsprototypen diskutieren, die dazu gedient haben, heuristische Modelle zu entwickeln und zu erkennen, wie die elektronische Struktur die Reaktionsdynamik beeinflußt.“ – Zur Information: Die Nobel-Vorträge von Y. T. Lee und J. C. Polanyi, die zusammen mit D. R. Herschbach ausgezeichnet wurden, erschienen bereits in Heft 10.

## Zuschriften

Eine tiefrote, extrem lufempfindliche kristalline Verbindung ist das bisher höchste Homologe der [n]Phenylen, die Titelverbindung **1**. Eine neue Strategie zur Synthese von derartigen Kohlenwasserstoffen erwies sich als äußerst effizient: Cocyclisierung von Tetraethinylbenzol mit dem Hexatriin *i*Pr<sub>3</sub>Si—C≡C—C≡C—C≡C—Si*i*Pr<sub>3</sub> führt zu einem [3]Phylen, das seinerseits ebenfalls eine Tetraethinylverbindung ist und damit erneut in Cocyclisierungen eingesetzt werden kann.

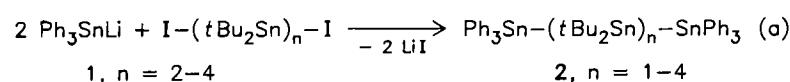


Benzoid Doppelbindungen beteiligen sich leicht an pericyclischen Reaktionen, doch wird dies durch eine rasche Rückreaktion häufig verschleiert. Sicher nachgewiesen werden konnte dieses Phänomen jetzt bei dem in Position 4 deuterierten Kohlenwasserstoff **1**, der sich bei 100°C über die *o*-chinoiden Zwischenstufen **2** und **2'** mit seinem Markierungsisomer **1'** ins Gleichgewicht setzt ( $K = 1.13$ ,  $k(100.6^\circ\text{C}) = (7.45 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).



Die Bildung von C-Li-O-S-C-Fünfringen ist das wichtigste Charakteristikum bei der doppelten Lithiierung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon **1** ( $R = R' = H$ ), bei der **2** entsteht. **2** liegt im Kristall als Dimer vor, wobei die beiden Monomere über  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Vierringe verknüpft sind. Die Struktur wird im Kristall durch vier Ether-Liganzen pro Dimer stabilisiert. Wechselwirkungen zwischen  $\text{Li}^+$  und den „carbanionischen“  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen bestehen nicht. Das  $\text{sp}^2$ -Orbital des *ortho*-C-Atoms von **2** zeigt auf die Mitte zwischen den beiden  $\text{Li}^+$ -Ionen.

Eine Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz mit wachsender Kettenlänge bei den im Titel genannten Polystannanen **2** ist Indiz für einen fließenden Übergang zwischen kovalent gebundenen Polystannanen und metallischem Zinn und damit Grund, die Titelfrage mit ja zu beantworten. Die nach Gleichung (a) synthetisierten vier Polystannane sind all-*trans*-konfiguriert, und in **2**,  $n=4$ , liegt die bisher längste Sn–Sn-Bindung vor.



D. R. Herschbach\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1251 ... 1275

Molekulare Dynamik chemischer Elementarreaktionen (Nobel-Vortrag)

L. Blanco, H. E. Helson,  
M. Hirthammer, H. Mestdagh,  
S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1276 ... 1277

2,3,9,10-Tetrakis(trimethylsilyl)[5]phenylen durch regiospezifische cobaltkatalysierte Cocyclisierung von 1,6-Bis(triisopropylsilyl)-1,3,5-hexatriin

W. Grimme\*, J. Lex, T. Schmidt

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1277 ... 1279

Elektrocyclische Öffnung von 2,3-Benzod- und 2,3;7,8-Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien; benzoanellierte Übergangszustände

W. Hollstein, K. Harms,  
M. Marsch, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 99 (1987) 1279 ... 1280

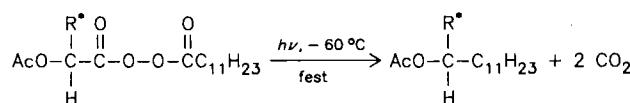
Röntgenstrukturanalyse der  $\text{Li}_2$ -Verbindung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon; Strukturelemente eines  $\alpha$ -Sulfonyl- und eines komplexstabilisierten *ortho*-Sulfonyl-„Carbanions“

S. Adams, M. Dräger\*

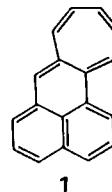
*Angew. Chem.* 99 (1987) 1280 ... 1282

Polystannane  $\text{Ph}_3\text{Sn}-(t\text{Bu}_2\text{Sn})_n-\text{SnPh}_3$  ( $n=1-4$ ) – auf dem Weg zu molekularen Metallen?

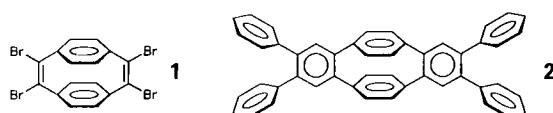
**Carbonsäuren des chiralen Pools an einem Asymmetriezentrum unter Erhaltung der Konfiguration zu modifizieren**, gestattet die Titelreaktion. Sie ist nicht nur präparativ einfach, sondern auch mechanistisch interessant. Durch sterische Fixierung von Radikalen im Festkörper wird aus einer üblicherweise unselektiven eine diastereoselektive Kupplung. Die chemischen Ausbeuten liegen bei 40–60%, die Diastereoselektivitäten bei 90–95% de.



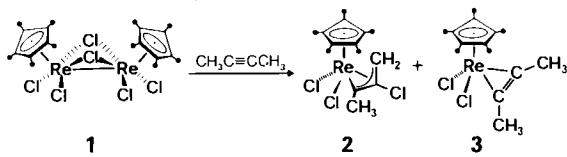
Ähnlich leicht zu oxidieren wie Tetrathiafulvalen ist die Titelverbindung **1**, die grüne Nadeln bildet und bei 0°C unter N<sub>2</sub> gelagert werden kann. Schlüsselschritt der Synthese dieses ersten unsubstituierten Reid-Kohlenwasserstoffs, die vom gut verfügbaren 1,8-Diodonaphthalin ausgeht, ist eine Benzol-Ringerweiterung durch intramolekulare Ketocarben-Addition. **1** ist, den NMR-Daten zufolge, als doppelt vinyloges Phenylheptafulven zu beschreiben.



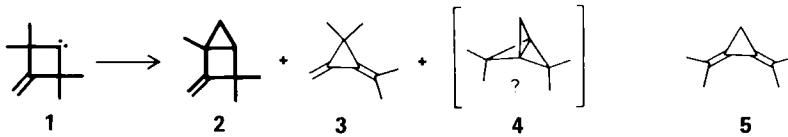
**Heck-Kupplung des Tetrabromparacyclophandiens **1** mit Olefinen** ergibt Tetraalkenylderivate, die durch Elektrocyclisierung/Dehydrierung glatt in bisbenzoanellierte [2.2]Paracyclophadiene umgewandelt werden können. Das Tetraphenylderivat **2** ist durch acht orthogonale Biphenyleinheiten gekennzeichnet, was interessante spektroskopische Eigenschaften erwarten lässt.



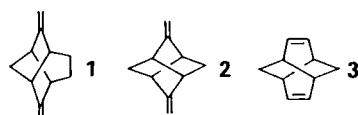
Unter Disproportionierung reagiert der Re<sup>IV</sup>-Komplex **1** mit 2-Butin zu dem Allylidien-Re<sup>V</sup>-Komplex **2** und dem Alkin-Re<sup>III</sup>-Komplex **3**. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge hat **2** nichts von einem Metallacyclobuten, der C<sub>4</sub>-Ligand ist eher carben-/olefinartig gebunden. Aus **3** können mit AgSbF<sub>6</sub> in Gegenwart von Alkinen Bis(π-alkin)-Komplexe erhalten werden, die als Modellverbindungen für Zwischenstufen der oxidativen Alkinkupplung interessieren (—CH<sub>3</sub>).



Durch 1,3-Insertion in die C–H-Bindungen der Methylgruppen entsteht aus dem Carben **1** als Hauptprodukt das gespannte 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentan **2**. Daneben bildet sich **3** und eventuell das [1.1.1]Propellan **4**, wofür jedoch nur das Folgeprodukt **5** spricht. Die statische Thermolyse von **2** liefert erste Aktivierungsparameter für diese Verbindungsklasse.



Die beiden π-Orbitale von **1**, **2** und **3** unterscheiden sich trotz formaler Entartung um 0.7 bis 1.3 eV. Ursache für diese PE-spektroskopisch bestimmte Aufspaltung ist die Wechselwirkung zwischen den symmetrieadaptierten π-Orbitalen und bestimmten σ-Orbitalen des verdrillten Rings in der Molekülmitte. Dies konnte durch quantenchemische Rechnungen belegt werden.



R. Lomölder, H. J. Schäfer\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1282...1283

Festkörper-Tieftemperaturphotolyse von peracetylierten Dodecanoylperoxiden der Weinsäure und D-Gluconsäure – eine diastereoselektive radikalische Kupplung

Y. Sugihara, H. Yamamoto,  
K. Mizoue, I. Murata\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1283...1285

Cyclohepta[a]phenalen, ein starker Elektronendonator mit nichtalternierendem π-Elektronensystem

O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1285...1286

Ein einfacher, allgemeiner Zugang zu brückenaniellierten [2.2]Paracyclophadienen

W. A. Herrmann\*, R. A. Fischer,  
E. Herdtweck

Angew. Chem. 99 (1987) 1286...1290

Alkinkomplexe von Rhenium in mittleren Oxidationsstufen; Synthesen und Molekülstruktur eines Rhenium(V)-allylid-Komplexes

U. H. Brinker\*, W. Erdle

Angew. Chem. 99 (1987) 1290...1292

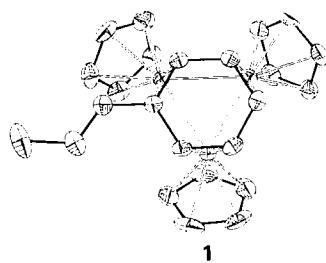
Reaktionen von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylen-cyclobutyliden; thermische Umlagerungen eines 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentans

R. Gleiter\*, B. Kissler, C. Ganter

Angew. Chem. 99 (1987) 1292...1294

Relaiskonjugation über verdrillte sechs- und siebengliedrige Ringe

**Im Gegensatz zu den beiden einzigen bisher bekannten Komplexen mit  $\mu_3\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Arenliganden und auch zu Benzol auf dichtest gepackten Metalloberflächen weist der Titelkomplex **1** im aromatischen Ring fast vollständigen Bindungslängenausgleich auf. **1** kann in einer Eintopsreaktion aus  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  und *trans*- $\beta$ -Methylstyrol oder Allylbenzol hergestellt werden.**

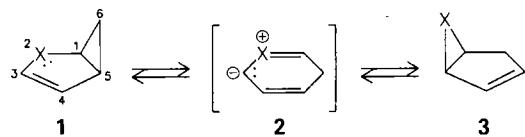


H. Wadeohl\*, K. Büchner,  
H. Pritzkow

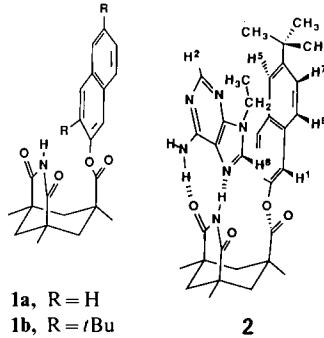
Angew. Chem. 99 (1987) 1294...1295

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3)$ , ein metallorganischer Cluster mit flächenüberbrückendem Arenliganden

Bei  $\text{X}=\text{S}$  ist die elektrocyclische Ringöffnung **1**–**2** drastisch beschleunigt: **1c** reagiert bei  $120^\circ\text{C}$  63 100mal, **1b** nur 72mal schneller als **1a**. Die Isomerisierung **1**–**3** konnte nur für **1a** unter energischen Bedingungen erreicht werden; als Unterschied der Aktivierungsenergien für den orbital-symmetrieraubten Prozeß **2a**–**1a** und den verbotenen Prozeß **2a**–**3a** ergeben sich daraus mindestens  $96 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**a**,  $\text{X}=\text{O}$ ; **b**,  $\text{X}=\text{NCO}_2\text{Me}$ ; **c**,  $\text{X}=\text{S}$ ).



Trotz idealer Konformation der beiden Naphthylester **1a,b** im Festkörper bilden diese mit 9-Ethyladenin in Lösung keine Kante-auf-Fläche-Assoziate. Vielmehr entstehen durch Stapelwechselwirkungen, wie detaillierte NOE- und 2D-NOESY-NMR-Messungen ergaben, bevorzugt Fläche-auf-Fläche-Assoziate wie **2**, wobei sich die Art der Basenpaarung und die Bindungsstärke durch Substituentenvariation gezielt beeinflussen lassen.

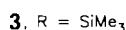
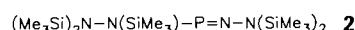
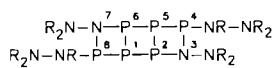
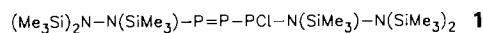


J. Rebek, Jr.\*, K. Williams, K. Parris,  
P. Ballester, K.-S. Jeong

Angew. Chem. 99 (1987) 1297...1299

Molekulare Erkennung: Einfluß von Stapelwechselwirkungen auf das Verhältnis von Watson-Crick- zu Hoogsteen-Basenpaarung in einem Modell des Adenin-Rezeptors

Der gelbe kristalline Feststoff **3** entsteht bei der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung aus **1**, wobei als Zwischenstufen ein 1-Azatriphosphabutadien und ein 1,2-Dihydro-1-azatriphosphet angenommen werden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **3** lange  $\text{P}^1-\text{P}^2$ - und  $\text{P}^5-\text{P}^6$ -Bindungen, was den relativ leichten Zerfall in  $\text{P}_4$  und **2** erklärt.

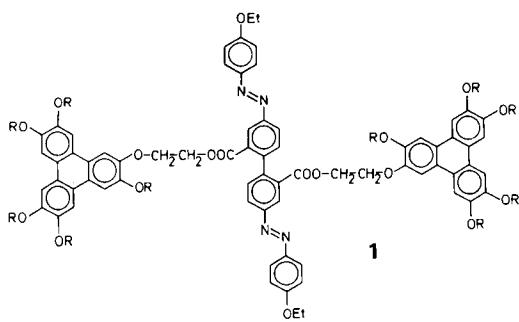


E. Niecke\*, O. Altmeyer,  
M. Nieger, F. Knoll

Angew. Chem. 99 (1987) 1299...1300

Ein 3,7-Diaza-1,2,4,5,6,8-hexaphosphatricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan, ein [2+2]-Dimer eines 1,2-Dihydro-1-azatriphosphets mit planarer  $\text{P}_4$ -Teilstruktur

Drei molekulare Kombinationen von je zwei scheibenförmigen (Triphenylen-Einheiten) mit einem stabförmigen Mesogen (Azobenzol- und Azobiphenyl-Einheiten) wurden synthetisiert, um zu neuen flüssigkristallinen Phasen zu kommen. Dabei wurden zwei molekulare Geometrien realisiert. Das Trimesogen **1** mit lateral fixiertem Stabmesogen („Mainzer Rad“) kristallisiert unerwartet gut, während ein anderes Trimesogen mit terminal fixiertem Stabmesogen zu einer neuartigen Flüssigkristallphase führt.

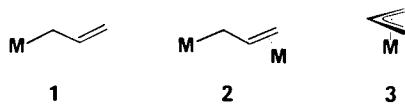


W. Kreuder, H. Ringsdorf\*,  
O. Herrmann-Schönheit,  
J. H. Wendorff

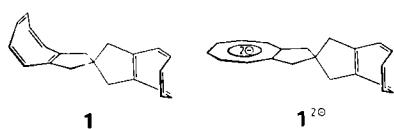
Angew. Chem. 99 (1987) 1300...1303

Das „Mainzer Rad“ als Flüssigkristall? – Strukturvariation und Mesophasenverhalten von trimeren discotischen Verbindungen

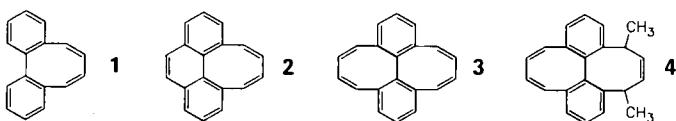
**Ob der Allylligand  $\eta^1$ - (1),  $\eta^1,\eta^2$ - (2) oder  $\eta^3$ -gebunden (3) ist,** lässt sich durch hochauflösende Festkörper-CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bei 3,3-Dimethylallylzinkchlorid ( $\eta^1$ ), Bis(2-methylallyl)zink ( $\eta^1, \eta^2$ ), Bis(allyl)zink und 2-Methylallylzinkchlorid (jeweils  $\eta^3$ ) ermitteln. Im Gegensatz hierzu sind in Donor-Lösungsmitteln die Allylgruppen in allen vier Fällen  $\eta^1$ -artig an Zink gebunden.



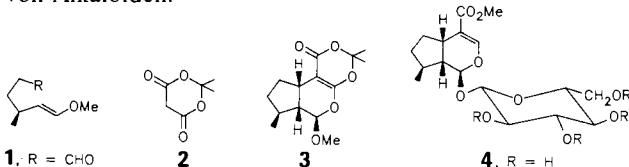
**Die Größe der Reorganisationsenergie** ist wesentlich für die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers. Dies zeigten Untersuchungen der Mono- und Dianionen von **1**, in denen die Überschussladung jeweils in einem COT-Ring lokalisiert ist, da für eine abwechselnde Einebnung der Achtringe eine Energie von ca. 12 kcal mol<sup>-1</sup> erforderlich wäre. **1** war überraschend einfach aus Li<sub>2</sub>COT und C(CH<sub>2</sub>Br)<sub>4</sub> zugänglich (COT = Cyclooctatetraen).



**Auf fast die Hälfte geht der Verdrillungswinkel der Biphenyleinheit zurück,** wenn man von **1** zu **2** übergeht. Dagegen sollte er aufgrund der UV-Spektren in **3** größer als in **1** sein. **3** zeigt im Dianion eine Symmetrienerniedrigung durch Ladungskontrolle, so daß eine ungeladene Butadienbrücke abgebeugt bleibt. Als Folge der Ladungskontrolle haben in **3**<sup>2-</sup> nicht die zentralen Brückenkopfatome die höchste Ladungsdichte; mit Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ausschließlich **4**.



**Eine erstaunlich hohe induzierte Diastereoselektivität (>98%)** kennzeichnet die intramolekulare Cycloaddition des Addukts von **1** und **2**. Es entsteht das *cis*-verknüpfte Cyclopenta[c]pyran-Derivat **3**, das in sechs Stufen zu Desoxyloganin **4** umgesetzt werden konnte. **4** interessiert als Biosynthese-Vorstufe von Alkaloiden.



**Eine 10<sup>4</sup>- bis 10<sup>5</sup>mal intensivere Absorption** als die entsprechenden Aquakomplexe zeigen die Cryptate **1** und **2**; bei diesen absorbiert der Ligand, bei jenen das Metallion. Aus den Lumineszenz-Lebensdauern in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O lässt sich ableiten, daß bei Eu<sup>3+</sup> neun oder zehn H<sub>2</sub>O-Moleküle das Eu<sup>3+</sup>-Ion koordinieren, bei **1** hingegen nur zwei oder drei. Selbst in 10<sup>-5</sup> molaren wäßrigen Lösungen können **1** und **2** 1% der einfallenden UV-Photonen absorbieren und als sichtbares Licht wieder emittieren.



R. Benn\*, H. Grondorf,  
H. Lehmkuhl, H. Nehl,  
K. Angermund, C. Krüger

Angew. Chem. 99 (1987) 1303...1305

Hochauflöste CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Allylzinkverbindungen – Strukturähnlichkeiten und Unterschiede im Festkörper und in Lösung

G. Krummel, W. Huber, K. Müllen\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1305...1306

Strukturabhängigkeit des intramolekularen Elektronentransfers am Beispiel einer Spiroverbindung mit zwei Cyclooctatetraen-Einheiten

W. Heinz, P. Langensee, K. Müllen\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1306...1308

Dibenzo[*fg,mn*]octalen und Cycloocta[*def*]phenanthren, neue Modelle für die Konformationsanalyse von Biphenylsystemen

L. F. Tietze\*, H. Denzer,  
X. Holdgrün, M. Neumann

Angew. Chem. 99 (1987) 1309...1310

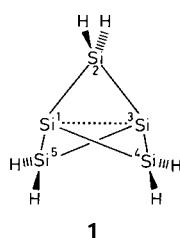
Stereokontrollierter Aufbau von anellierten Cyclopentanen durch intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktion; Synthese von Desoxyloganin aus Citronellal

B. Alpha, V. Balzani\*,  
J.-M. Lehn\*, S. Perathoner,  
N. Sabbatini

Angew. Chem. 99 (1987) 1310...1311

Lumineszenzsonden: Quantitative photophysikalische Ergebnisse von Eu<sup>3+</sup>- und Tb<sup>3+</sup>-Cryptaten makrobicyclischer Polypyridinliganden

**Ein lohnendes Syntheseziel** ist die Titelverbindung **1**, von der gemäß den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen nur ein Bindungsdehnungsisomer stabil sein sollte. Die Brückenkopf-Si-Atome sind 2.73 Å voneinander entfernt, und die Bindungsordnung zwischen ihnen beträgt nur 0.176. Dies ist in Einklang mit dem erheblichen Diradikal-Charakter der Singulett-Wellenfunktion von **1** und mit der Tatsache, daß Si-Vierringe energetisch günstiger sind als Si-Dreiringe.



P. von R. Schleyer\*, R. Janoschek\*

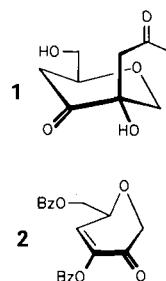
Angew. Chem. 99 (1987) 1312...1313

Pentasila[1.1.1]propellane – Voraussagen zu Struktur, Bindung und Spannungsenergie

**Das Zusammenspiel zweier Cu-O-Schwingungen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$** , könnte – zumindest qualitativ – die überraschend hohe Sprungtemperatur dieses Materials, aber auch die Unempfindlichkeit der Sprungtemperatur gegen magnetische Felder und  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenaustausch erklären. Wichtig ist eine lineare Anordnung von Metallatomen in zwei Oxidationsstufen (z. B.  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ ), bei denen zwei koordinierte Gitterschwingungen zu gerichtetem Elektron-Hopping führt.

**Das Zusammenspiel von Elektronendelokalisation, -lokalisierung und -korrelation** mit etwa gleichen Energiebeiträgen ist für das Auftreten von Supraleitung entscheidend. Als Weiterentwicklung der Vorstellungen anderer Wissenschaftler (vor allem von Wooley und Anderson) wird eine Art Phasendiagramm präsentiert, bei dem Feststoffe nach den Energien der drei elektronischen Wechselwirkungen  $E_{\text{Del}}$ ,  $E_{\text{Lok}}$  und  $E_{\text{Korr}}$  eingeteilt werden. Supraleiter befinden sich dabei in der Nähe eines „Tripelpunkts“.

In acht Stufen und mit 37% Gesamtausbeute lässt sich (*S,S*)-Bisseton **1**, ein Inhaltsstoff der gorgonischen Weichkoralle *Briareum polyanthes*, aus D-Glucose synthetisieren. Zentrale Zwischenstufe ist das Dihydropyranon **2**, dessen sechsstufige, in zwei Ein-topfreaktionen zusammengefaßte Synthese aus D-Glucose stark verbessert wurde und jetzt im 100g-Maßstab möglich ist. Für die Umwandlung von **2** in **1** führen zwei Wege zum Ziel.



M. J. S. Dewar\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1313...1316

Ein neuer Mechanismus für Supraleitung in Oxidkeramiken

W. Urland\*

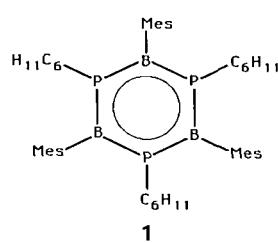
Angew. Chem. 99 (1987) 1316...1318

Supraleitung – eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung im Festkörper läßt ihr Auftreten verstehen

M. Brehm, W. G. Dauben,  
P. Köhler, F. W. Lichtenthaler\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1318...1319

Beweis der (*S,S*)-Konfiguration von (–)-Bisseton durch Synthese aus D-Glucose



H. V. R. Dias, P. P. Power\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1320...1321

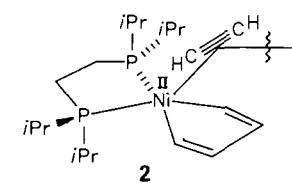
Synthese und Röntgenstrukturanalyse von  $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{BPC}_6\text{H}_{11})_3$ , einem Bor-Phosphor-Analogon von Borazol

Ein planares  $\text{B}_3\text{P}_3$ -Gerüst mit nahezu gleich langen BP-Bindungen zeichnet die Titelverbindung **1** aus. Sie kann durch Umsetzung von  $\text{MesBBr}_2$  mit  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHLi}$  in 48% Ausbeute gewonnen werden und bildet blaßgelbe Kristalle. Neben Planarität und Bindungslängenausgleich spricht auch der BP-Abstand von 1.84 Å für ein „aromatisches“ System.

Die Ni-katalysierte Cyclooligomerisation von Acetylen nach Reppe verläuft wahrscheinlich schrittweise, wobei eine Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe durchlaufen werden sollte. Durch Umsetzung von **1** mit Ethin im Überschuß und  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2$  in Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  (!) konnte jetzt mit **2** erstmals ein  $\text{NiC}_4\text{H}_4$ -Komplex erhalten werden, der IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. In der Formel von **2** wurde rechts eine  $\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)$ -Einheit weggelassen.

$[(\mu-i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2]$

**1**

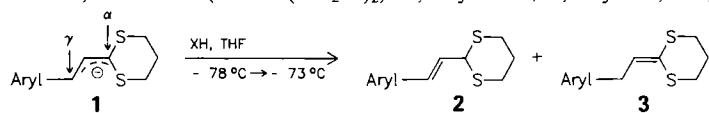


K.-R. Pörschke\*

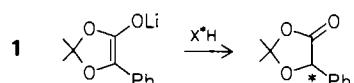
Angew. Chem. 99 (1987) 1321...1322

Verknüpfung zweier Ethinmoleküle am Nickelatom zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex

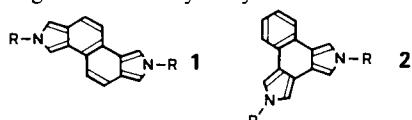
**Welchen Einfluß hat die Protonenquelle auf das Verhältnis von  $\alpha$ - zu  $\gamma$ -Protonierung bei Allylanionen?** Dies wurde versucht, mit den Modellverbindungen 1 zu klären. Das Verhältnis 2a : 3a variiert von >99:1 (z. B. XH = H<sub>2</sub>O, MeOH, tBuOH) bis 66:34 (MeCH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>), das Verhältnis 2b : 3b von 95:5 (D<sub>2</sub>O, MeOD) bis 10:90 (MeCH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>). **a**, Aryl = Ph; **b**, Aryl = 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.



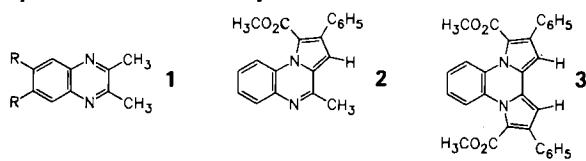
**Ein  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure-Strukturelement der chiralen Protonenquelle X\*H** garantiert die größte Enantioselektivität bei der Protonierung des cyclischen Esterenolats 1. Amine, die bei der Synthese von 1 mit Lithiumamiden entstehen, beeinflussen die Selektivität der Protonierung kaum. Variation des Alkalimetalls und des Lösungsmittels ergaben, daß für große Selektivitäten eine Kontaktionenpaar-Struktur von 1 essentiell ist. Die höchsten erzielten ee-Werte betragen ca. 50%.



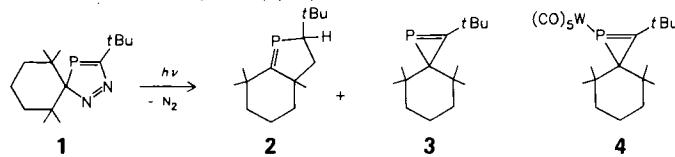
**Als Radialene von Naphthalin** – stabilisiert durch Überbrückung mit Alkylimino-Gruppen – lassen sich die Isoindole 1 und 2 betrachten, die sich in ihrer Reaktivität zum Teil deutlich unterscheiden: N-Methylmaleimid reagiert mit einem Pyrrolring von 1, mit 2 hingegen überhaupt nicht. Dagegen ergibt Tetramethyldehydrobenzol mit 1 und 2 2:1-Cycloaddukte (R = tBu).



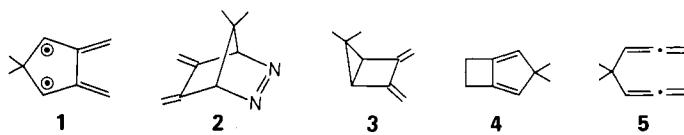
**Cyclische N-Oxide als Partner für Cycloadditionsreaktionen:** Unter Wasserabspaltung reagieren sowohl die Mono- als auch die Dioxide von Chinoxalinen, die in  $\alpha$ -Position zum N-Atom methylsubstituiert sind, regioselektiv mit Phenylpropionsäuremethylester. Aus den Oxiden von 1 entstehen beispielsweise die Heterocyclen 2 bzw. 3.



**Umgekehrte Verhältnisse wie bei Azirinen liegen bei Phosphiren vor:** Während bei diesen die 1*H*-Derivate stabil sind, sind es bei jenen die 2*H*-Derivate. Durch Photolyse des 3*H*-1,2,4-Diazaphosphols 1 in Pentan bei -40°C wurde nun neben 2 das erste 2*H*-Phosphiren 3 erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse des „end-on“-Komplexes 4 ergab, daß die P=C-Bindung bemerkenswert kurz ist (1.634(4) Å).



**Um die Grenzen der Hundschen Regel auszuloten,** untersucht man derzeit so genannte „disjoint Diradicals“, da hier eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment besteht. Eine solche Spezies ist die Titelverbindung 1, die nach ESR- und NMR-spektroskopischen Befunden einen Triplet-Grundzustand hat, obwohl für das planare Tetramethylenethan ein Singulett-Grundzustand vorausgesagt wurde. 1 ist auf vier Wegen aus 2–5 zugänglich.



S. Hünig\*, N. Klaunzer, R. Schlund

Angew. Chem. 99 (1987) 1322 ... 1323

Regioselektive Protonierung von Allyl-anionen

U. Gerlach, S. Hünig\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1323 ... 1325

Enantioselektive Protonierung von Carb-anionen mit chiralen Protonenquellen

R. P. Kreher\*, T. Hildebrand

Angew. Chem. 99 (1987) 1325 ... 1327

Anellierte Isoindole mit 18*π*-Elektronensystem

G. Kaupp\*, H. Voss, H. Frey

Angew. Chem. 99 (1987) 1327 ... 1328

Dipyrrolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]chinoxaline: Ein neues Heterocyclensystem

O. Wagner, G. Maas, M. Regitz\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1328 ... 1330

Das erste 2*H*-Phosphiren

W. R. Roth\*, U. Kowalczik,  
G. Maier, H. P. Reisenauer,  
R. Sustmann, W. Müller

Angew. Chem. 99 (1987) 1330 ... 1331

2,2-Dimethyl-4,5-dimethylene-1,3-cyclopentadienyl

## Correspondenz

Zurück zur Benzolstruktur

R. Janoschek\*

Angew. Chem. 99 (1987) 1332

## Neue Bücher

### The Chemistry of the Actinide Elements

J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss

R. D. Fischer

Angew. Chem. 99 (1987) 1332

### Ab initio Methods in Quantum Chemistry.

Part I und Part II

I. Prigogine, S. A. Rice, K. P. Lawley

P. Rosmus

Angew. Chem. 99 (1987) 1333

### Diazo Compounds. Properties and Synthesis

M. Regitz, G. Maas

R. W. Saalfrank

Angew. Chem. 99 (1987) 1335

### Low Energy Electrons and Surface Chemistry

G. Ertl, J. Küppers

J. M. Thomas

Angew. Chem. 99 (1987) 1335

### Berichtigung

J. C. Polanyi

Angew. Chem. 99 (1987) 1336

## Neue Geräte und Chemikalien A-390

## Bezugsquellen A-403

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

**ANGEWANDTE CHEMIE schneller beim Leser:** Damit die „Angewandte“ überall in der Welt schnell ihre Leser erreicht, werden ab Januar 1988 alle außereuropäischen Bezieher die Zeitschrift per Luftpost oder Luftfracht erhalten (Versand per Seeweg ist auf ausdrücklichen Wunsch weiterhin möglich). Die kurzen Publikationsfristen bei Zuschriften sollten damit für alle unsere Leser und Autoren nicht nur auf dem Papier stehen.

Die Redaktion

# 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) 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 (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 5101011104 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.