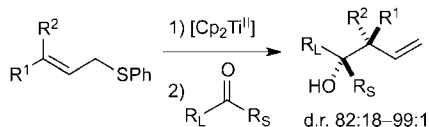


## Synthesemethoden

T. Takeda,\* M. Yamamoto, S. Yoshida,  
A. Tsubouchi \_\_\_\_\_ **7375–7378**



Highly Diastereoselective Construction of Acyclic Systems with Two Adjacent Quaternary Stereocenters by Allylation of Ketones



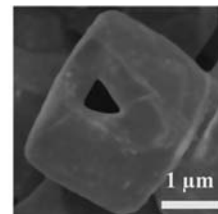
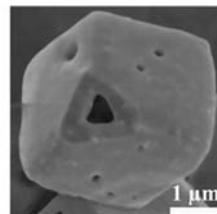
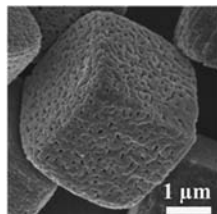
**Unsymmetrische Ketone und Allyltitanocene**, die durch desulfurierende Titanierung von  $\gamma,\gamma$ -disubstituierten Allylphenylsulfiden erzeugt werden, reagieren unter diastereoselektiver Erzeugung benachbarter quartärer Stereozentren (siehe Schema;  $R_L$  = großer Substituent,  $R_S$  = kleiner Substituent). Die Titelreaktion überführt *E*- und *Z*-Allylsulfide stereospezifisch in *anti*- bzw. *syn*-Homoallylalkohole.

## Hohle Strukturen

L. Zhang, L. Zhou, H. B. Wu, R. Xu,  
X. W. (David) Lou\* \_\_\_\_\_ **7379–7382**



Unusual Formation of Single-Crystal Manganese Sulfide Microboxes Co-mediated by the Cubic Crystal Structure and Shape



**Es bleibt beim Würfel:** MnS-Mikrokästchen, die als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien fungieren können, wurden durch ein einfaches Sulfidierungsverfahren mit  $H_2S$ -Gas synthetisiert. Die intrinsisch kubische Kristallstruktur und die

nahezu kubische Form der Vorstufe  $MnCO_3$  unterstützen die Bildung der Einkristalle. Die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder zeigen poröse und hohle Mikrowürfel sowie ein Mikrokästchen.

DOI: 10.1002/ange.201204030

# Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h., der 125. Jahrgang „steht vor der Tür!“ Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Mit seinem Aufsatz „Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung“ ist G. Wittig in Heft 14 des Jahres 1962 dem damals noch weitgehend unerforschten Dehydrobenzol – oder genauer 1,2-Didehydrobenzol – auf der Spur. Er legt eine Reihe von Ansätzen dar, um dieses extrem instabile Arin letztlich charakterisieren zu können. Am weitesten scheinen damals Berry et al. gekommen zu sein, denen es 1960 gelang, Benzoldiazoniumcarboxylat durch UV-Be-strahlung zu zersetzen und das UV-Spektrum des resultierenden Dehydrobenzols aufzunehmen. 1964 ermittelten R. W. Hoffmann und H. Ebel eine Lebensdauer von Dehydrobenzol in der Gasphase von bis zu 0.02 s, und schließlich beschrieb Ralf Warmuth 1997 – rechtzeitig zum 100. Geburtstag

Wittigs – in der *Angewandten Chemie* die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Dehydrobenzol in Lösung, eingeschlossen in einem Hemicarceranden als molekularem Container.

Ein schwerer Laborunfall mit Tropyliumperchlorat mit zwei Schwerverletzten ist P. G. Ferrini und A. Marxer von CIBA Anlass genug, in einer Zuschrift explizit vor der Gefährlichkeit der laut den Autoren damals oft als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung (wofür, wird nicht gesagt) zu warnen. Bei der bloßen Berührung des in einem Trichter befindlichen Pulvers mit einem Glasstab kam es zur Explosion, die die Tischplatte zertrümmerte und einen Brand verursachte – angesichts der generellen Neigung von Perchloraten

zur Explosion wohl nicht allzu überraschend.

Mit dem Problem der unvermeidlichen, raschen Dimerisierung von Cyclopentadienon befassen sich gleich zwei Gruppen – die von E. Vogel und die von C. H. DePuy. Beide versuchen, als Alternative das Cyclopentadienon-Ethylenketal in monomerer Form zu erhalten. Das Ketal konnte in der Tat von beiden Gruppen hergestellt werden – und erwies sich leider „als wesentlich reaktionsfähiger als vermutet und konnte ähnlich dem Cyclopentadienon nur in Form seines Dimeren [...] gefaßt werden“.

*Lesen Sie mehr in Heft 14/1962*