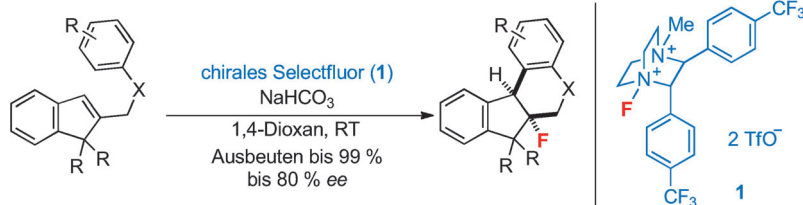


Synthesemethoden

J. R. Wolstenhulme, J. Rosenqvist,
O. Lozano, J. Ilupeju, N. Wurz,
K. M. Engle, G. W. Pidgeon, P. R. Moore,
G. Sandford,
V. Gouverneur* 9978–9982



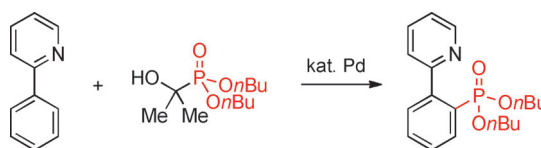
Asymmetric Electrophilic
Fluorocyclization with Carbon
Nucleophiles

Fluoriert und verdreht: Verschiedene fluorierte Tetracyclen mit helikaler Molekülarchitektur wurden durch eine Fluorcarboxycyclisierung prochiraler Alkene erhalten. Für die Entwicklung einer asymmetrischen Variante dieser Umwandlung

erwiesen sich neuartige chirale Selectfluor-Derivate (1) als entscheidend. Diese chiralen N-F-Reagentien sind durch Fluorübertragung von stabilen N-Fluorpyridinium-Salzen leicht herstellbar.

C-H-Phosphonierung

C. Li, T. Yano, N. Ishida,
M. Murakami* 9983–9986



Pyridine-Directed Palladium-Catalyzed
Phosphonation of C(sp²)-H Bonds

Benachbarter Dirigent: Die Palladiumkatalysierte Phosphonierung einer aromatischen C(sp²)-H-Bindung gelingt, indem man eine Pyridylgruppe als diri-

gierende Gruppe nutzt. α -Hydroxyalkylphosphonat wird als Phosphonierungsreagens eingesetzt (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201307077

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! 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.

Ein Sonderheft ist dem 60. Geburtstag des bedeutenden Chemie-Managers und damaligen Vorstandsvorsitzenden der Hoechst AG Karl Winnacker gewidmet, und einige Übersichtsartikel und Zuschriften wurden dementsprechend von den Farbwerken Hoechst beigesteuert, u. a. über das Dimethylketenacetal der Dimethylmalonsäure als leichter handhabbare Alternative zum freien Keten in der chemischen Synthese, über Phenylsodium zur Übertragung von Natrium auf organische Verbindungen mit acidem Wasserstoff und als Reagens zur Abspaltung von Cyangruppen oder auch

über das Verhalten der Katalysator-komponente Ethylethoxyaluminiumchlorid, die dazu neigt, Dimere und Trimere zu bilden.

Im Zuschriftenteil berichtet Alfred Rieche über die Gasphasensynthese von Toluol aus Benzol und Methan in Gegenwart von H₂ – aber auch allein aus Benzol und H₂ in immerhin 7 % Ausbeute – an NiO-Al₂O₃ bei Normaldruck, und Heinrich Nöth ist es gelungen, die ersten Verbindungen mit stabiler σ -Bor-Metall-Bindung herzustellen, indem er Aminoborane mit NaMn(CO)₅ um-

setzte. Der Gedanke dahinter war, dass die Bindungsverhältnisse von Aminoboranen denen in Vinylverbindungen gleichen, von denen bereits bekannt war, dass sie Vinyl-Metall-Bindungen bilden können. Die Strategie erwies sich in der Tat als erfolgreich, und Nöth erhielt u. a. das Addukt (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ als kristallines Produkt, das sich erst bei 60 °C zersetzt. Im Anschluss gelang auch die Herstellung von Verbindungen ohne Me₂N-Gruppe.

Lesen Sie mehr in Heft 18/1963