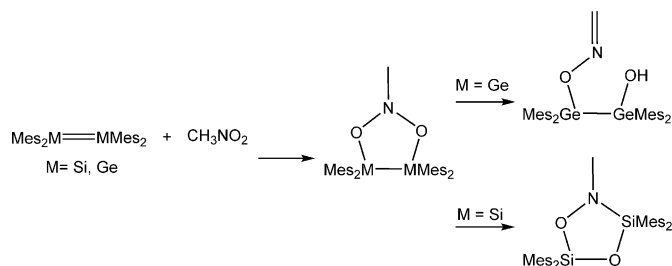


[3 + 2]-Cycloadditionen

N. Y. Tashkandi, F. Parsons, J. Guo,
K. M. Baines* 1632 – 1635



Addition of Nitromethane to a Disilene and a Digermene: Comparison to Surface Reactivity and the Facile Formation of 1,3,2-Dioxazolidines



Ring zu, Ring auf: Nitromethan addiert sich an Tetramesityldisilen und Tetramesityldigermen unter Bildung von 1,3,2,4,5-Dioxazadisilolidin- bzw. -digermolidin-Ringsystemen. Das 1,3,2,4,5-Dioxazadisilolidin isomerisiert zum 1,4,2,3,5-Dioxazadisilolidin-Ringsystem, während das 1,3,2,4,5-Dioxazadigermolidin eine Ringöffnung zum isomeren Oxim eingeht. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

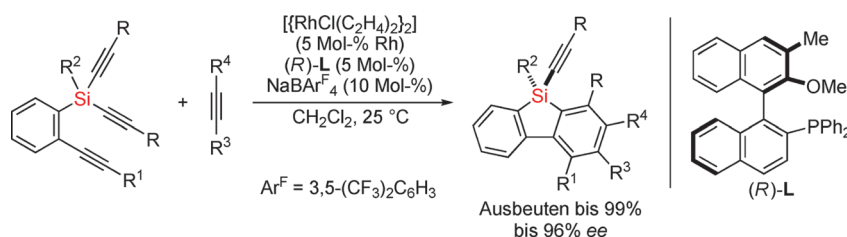
lolidin isomerisiert zum 1,4,2,3,5-Dioxazadisilolidin-Ringsystem, während das 1,3,2,4,5-Dioxazadigermolidin eine Ringöffnung zum isomeren Oxim eingeht. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

Asymmetrische Katalyse

R. Shintani,* C. Takagi, T. Ito, M. Naito,
K. Nozaki* 1636 – 1640



Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Dibenzosiloles by Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition



Cyclisch und chiral: Ein axial-chiraler Monophosphanligand sorgt in der rhodiumkatalysierten Reaktion zwischen siliciumhaltigen prochiralen Triinen und internen Alkinen für die hoch enantio-

selektive Bildung von Dibenzosilolen mit Siliciumstereozentren in hohen Ausbeuten. Auch ein Dibenzogermol mit Germaniumstereozentrum war auf diese Weise zugänglich.

DOI: 10.1002/ange.201580514

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Glas und die Stadt Jena – seit den Zeiten von Schott, Abbe und Zeiss eine Erfolgsgeschichte. In dieser Tradition stand auch Werner Vogel, der in diesem Heft einen Aufsatz über die Struktur und das Kristallisationsverhalten von Gläsern veröffentlicht. Ein Ziel ist letztlich die „Herstellung wertvoller ultramikrokristalliner keramischer Werkstoffe aus Glas und photosensibler Gläser“. Darauf aufbauen sollte 1987 übrigens ein weiterer Aufsatz von Werner Vogel in der *Angewandten Chemie*, der sich mit der Entwicklung von Bioglaskeramiken für die Medizin befasste. Ein verwandtes Gebiet sind bioaktive Gläser, bei denen eine Kristallisation möglichst vermieden wird. Diese werden in der *Angewandten*

Chemie demnächst in einem Aufsatz vorgestellt – wiederum von einer Forscherin aus Jena.

Dieter Seebach bespricht in einem Aufsatz gespannte Polycyclen aus drei- und viergliedrigen Ringen, darunter auch das kurz zuvor erstmals hergestellte Cuban sowie das Bicyclobutan.

In die erfolglosen Versuche zur Synthese der freien Kohlensäure reiht sich eine Arbeit von Gattow und Gerwarth ein, denen es aber offenbar immerhin gelungen ist, ein festes Dimethyletheraddukt herzustellen, das bis 5 °C stabil ist. Noch lange glaubte man, (HO)₂CO sei im freien Zustand nicht existenzfähig,

bis Helmut Schwarz 1987 freie Kohlensäure durch Thermolyse von NH₄HCO₃ in der Gasphase erzeugen und nachweisen konnte. Später gelang die Synthese bei tiefen Temperaturen mithilfe verschiedener Methoden, und erst kürzlich konnten Peter Schreiner et al. in der *Angewandten Chemie* durch IR-Spektroskopie matrixisolierter Kohlensäure nachweisen, dass die Gasphase über deren so genanntem α-Polymorph eigentlich der Monomethylester ist und nur der β-Polymorph tatsächlich aus Kohlensäure besteht.

Lesen Sie mehr in Heft 3/1965