

In eigener Sache

Zur Veröffentlichung chemischer Originalarbeiten stehen in der Bundesrepublik in „Liebigs Annalen der Chemie“ und den „Chemischen Berichten“ zwei besonders traditionsreiche Zeitschriften zur Verfügung. Während die „Berichte“ (gegründet 1868) im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker herausgegeben werden, erscheinen die „Annalen“ (gegründet 1832) zwar ebenfalls im Verlag Chemie, jedoch bisher nicht in der Herausgeberschaft der GDCh. Um für die Zukunft die Existenz beider Zeitschriften zu sichern und gleichzeitig zu einer Vereinheitlichung des chemischen Schrifttums beizutragen, haben GDCh und Verlag Chemie vereinbart, daß ab 1. Januar 1981 auch die „Annalen“ im Auftrag der GDCh herausgegeben werden. Gemeinsame Herausgeber der „Annalen“ und „Berichte“ werden von diesem Zeitpunkt an H. Musso und H. A. Staab sein, von denen ersterer – wie bisher schon – für die „Berichte“, letzterer für die „Annalen“ verantwortlich sein wird.

Die gemeinsame Herausgeberschaft beabsichtigt eine Koordinierung und thematische Abgrenzung der beiden Zeitschriften. Die „Berichte“ werden neben Experimentalarbeiten aus der anorganischen Chemie künftig aus der organischen Chemie bevorzugt Arbeiten über allgemeine synthetische Methoden, über mechanistische Probleme und über metallorganische Chemie aufnehmen. Die „Annalen“ werden Experimentalarbeiten aus dem Bereich der präparativen organischen Chemie und der Naturstoffchemie (Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese von Naturstoffen, „bioorganische“ Chemie) veröffentlichen. Der Eigenständigkeit und den unterschiedlichen Schwerpunkten der beiden Zeitschriften wird dadurch Rechnung getragen, daß für jede von ihnen ein besonderer Kreis von Mitherausgebern bestehen bleibt. Dies sind bei den „Annalen“ B. Franck, K. Hafner, G. Quinkert, U. Schöllkopf und Th. Wieland, bei den „Berichten“ W. Kirmse, H. Nöth, J. Sauer und E. Winterfeldt unter Mitwirkung von H. A. Brune, W. Lüttke und G. Spiteller. Die Redaktionen beider Zeitschriften werden unter der Leitung von H. Zahn zusammengefaßt, der bisher schon die „Berichte“-Redaktion geleitet hat. Ab sofort sind daher auch Manuskripte für „Liebigs Annalen der Chemie“ an Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, einzusenden.

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

unter Mitwirkung von

H. A. BRUNE, U. HOFMANN, R. HUISGEN,

W. LÜTTKE, A. LÜTTRINGHAUS, A. RIECHE und G. SPITELLER

durch

W. KIRMSE, H. MUSSO, H. NÖTH, J. SAUER und W. STEGLICH

Redaktion: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
 2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
 3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Band.
 4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst.
 5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
 6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
 7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried. Telefon (089) 8585830.
 8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
 9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
 10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
 11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
 12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte bzw. Sonderdrucke sind an den Verlag Chemie, GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, zu richten. Telefon (06201) 14031
-

**bayerische
Staatsbibliothek
München**

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 620. – DM zuzügl. Versandgebühren: Einzelheft 72. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40 – 42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim; Fernsprecher (06201) 14031, Fernschreiber 465516 vchwh d.

For USA and Canada

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. Annual subscription price: \$ 377.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N. Y. Printed in West Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N. Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N. W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

INHALT VON HEFT NR. 10

113. Jahrgang 1980

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Edelmann</i> Frank, <i>Wormsbächer</i> Detlef und <i>Behrens</i> Ulrich: Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XV: Photochemische Synthese von $(\text{Fulven})_2\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Komplexen	3120
<i>Bock</i> Hans, <i>Aygen</i> Sitki, <i>Rosmus</i> Pavel und <i>Solouki</i> Bahman: Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen, XVII: Selenoketen	3187
<i>Bock</i> Hans, <i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Timms</i> Peter L. und <i>Hawker</i> Pelham: Radikationen, 41: Durosemichinon und sein BF-Analogon – Nachweis von 1,4-Diborin als unerwartetes Eliminierungsprodukt	3196
<i>Bock</i> Hans, <i>Stein</i> Udo und <i>Semkow</i> Andrzej: Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, 95: 1,2-Dithiolan – Bindungsmodell für α -Liponsäure	3208
<i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Tesmann</i> Holger und <i>Bock</i> Hans: Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen, XXXVI: Me_3C -, Me_3Si -, Me_3Ge -, Me_3Sn - und Me_3Pb -substituierte Benzol- und Naphthalin-Derivate und ihre Radikalanionen	3221
<i>Madach</i> Thomas, <i>Fischer</i> Klaus und <i>Vahrenkamp</i> Heinrich: Stereochemie der Metall-Metall-Bindung: Strukturvergleiche von isoelektronischen zweikernigen Cyclopentadienylmetallcarbonylen	3235
<i>Lindner</i> Ekkehard und <i>Gumz</i> Jörg-Peter: Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphansulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XXII: Aufbau und Stabilisierung der Dimethylarsinigen Säure an Übergangsmetall-Ligand-Systemen	3262
<i>Lindner</i> Ekkehard und <i>Frey</i> Gerhard: Untersuchungen über sterische und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität von Acetyl(diorganyl)phosphanen und deren Oxide	3268
<i>Malisch</i> Wolfgang, <i>Kuhn</i> Max, <i>Albert</i> Walter und <i>Rößner</i> Helga: Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXIII: Stabile Übergangsmetall-dimethylarsane mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-, -molybdän- oder -wolfram-Substituenten	3318
<i>Haubold</i> Wolfgang und <i>Gemmler</i> Armin: Darstellung und Eigenschaften von Diborheterocyclen	3352
<i>Jutzi</i> Peter, <i>Steiner</i> Wolfgang und <i>Stroppel</i> Klaus: Synthese und Reaktionen neuer Germylen-Komplexe von Chrom und Wolfram	3357
<i>Jutzi</i> Peter und <i>Stroppel</i> Klaus: Zur Darstellung von μ -(Dihalogengermylen)-bis-(pentacarbonylwolfram)-Komplexen	3366
<i>Eberl</i> Karl, <i>Uedelhoven</i> Wolfgang, <i>Karsch</i> Hans H. und <i>Kreißl</i> Fritz R.: Übergangsmetallketen-Verbindungen, VII: Übergangsmetall-substituierte Ketene mit Chelatliganden	3377
<i>Baudler</i> Marianne und <i>Faber</i> Wolfgang: Beiträge zur Chemie des Phosphors, 98: Einfache Darstellung von Trilithium-heptaphosphid aus farblosem Phosphor und Lithiumdihydrogenphosphid	3394

<i>Stammann</i> Günter, <i>Rehman</i> Zillur und <i>Griesbaum</i> Karl: Umsetzung von 3-Chlor-3-methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff: Hinweise gegen eine elektrophile Additionsreaktion	3103
<i>Lenoir</i> Dieter und <i>Lemmen</i> Peter: Sterisch gehinderte Olefine, VIII: Reaktion von 1-Indanonen mit niedrigwertigen Titanverbindungen. Sterischer Einfluß von Methylsubstituenten bei 1-(1-Indanylidin)indan und 9-(9-Fluorenylidin)fluoren	3112
<i>Schwesinger</i> Reinhard, <i>Breuninger</i> Manfred, <i>Gallenkamp</i> Bernd, <i>Müller</i> Klaus-Helmut, <i>Hunkler</i> Dieter und <i>Prinzbach</i> Horst: „cis-Triaza-tris- σ -homobenzole“ („cis-Benzoltriimine“). Synthesen und [σ_2 + σ_2 + σ_2]-Cycloreversionen zu 4,7-Dihydro-1H-1,4,7-triazoninen	3127
<i>Breuninger</i> Manfred, <i>Schwesinger</i> Reinhard, <i>Gallenkamp</i> Bernd, <i>Müller</i> Klaus-Helmut, <i>Fritz</i> Hans, <i>Hunkler</i> Dieter und <i>Prinzbach</i> Horst: „cis-Diaza-bis- σ -homobenzole“ ([π_2 + σ_2 + σ_2]-Cycloreversion) – 1,4-Dihydro-1,4-diazocine („Aromatizität“)	3161
<i>Bock</i> Hans, <i>Aygen</i> Sitki, <i>Rosmus</i> Pavel und <i>Solouki</i> Bahman: Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen, XVII: Selenoketen	3187
<i>Bock</i> Hans, <i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Timms</i> Peter L. und <i>Hawker</i> Pelham: Radikationen, 41: Durosemichinon und sein BF-Analogon – Nachweis von 1,4-Diborin als unerwartetes Eliminierungsprodukt	3196
<i>Bock</i> Hans, <i>Stein</i> Udo und <i>Semkow</i> Andrzej: Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, 95: 1,2-Dithiolan – Bindungsmodell für α -Liponsäure	3208
<i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Tesmann</i> Holger und <i>Bock</i> Hans: Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen, XXXVI: Me_3C -, Me_3Si -, Me_3Ge -, Me_3Sn - und Me_3Pb -substituierte Benzol- und Naphthalin-Derivate und ihre Radikalionen	3221
<i>Miranda</i> Edson Conde, <i>Brieskorn</i> Carl Heinz und <i>Blechert</i> Siegfried: Isolierung und Synthese des 5-Ethyl-2-methyl-11H-pyrido[3,4-a]carbazolium-hydroxids, ein neuer Indolalkaloidtyp aus <i>Aspidosperma gilbertii</i>	3245
<i>Tochtermann</i> Werner und <i>Köhn</i> Heinke: Polycyclische Verbindungen, XVIII: Synthese konstitutionsisomerer Tetralone durch Gruppen-Transpositionen in partiell hydrierten Naphthalinen	3249
<i>Hellwinkel</i> Dieter, <i>Aulmich</i> Gerhard und <i>Warth</i> Werner: Umlagerungsreaktionen bei intramolekularen elektrophilen Cyclisierungen in der Triphenylmethan-Reihe	3275
<i>Giese</i> Bernd und <i>Stellmach</i> Joachim: Temperatureinfluß auf die Selektivität von σ -Radikalen	3294
<i>Regitz</i> Manfred und <i>Eckes</i> Helmut: Carbene, 22: Phosphene: Abfangreaktionen von (Diphenylmethyl)phenylphosphan-oxid durch [2 + 2]-Cycloaddition mit Aldehyden	3303
<i>Dimroth</i> Karl und <i>Lückhoff</i> Manfred: λ^5 -Phosphorin-Derivate mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring: 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin	3313
<i>Binger</i> Paul und <i>Schuchardt</i> Ulf: Reaktionen des Methylencyclopropans, IV: Palladium(0)-katalysierte Codimerisierungen des Methylencyclopropans mit Alkenen ..	3334

<i>Roedig</i> Alfred und <i>Zaby</i> Gottfried: Reaktionen von Poly(organylthio)buteninen und -butatrienen mit Elektrophilen	3342
<i>Bestmann</i> Hans Jürgen und <i>Schmid</i> Günter: Kumulierte Ylide, IX: Eine neue Synthesemöglichkeit für <i>N</i> -substituierte (Triphenylphosphoranylidene)ketenimine und das (Triphenylphosphoranylidene)thioketen	3369
<i>Gnichtel</i> Horst, <i>Hirte</i> Klaus und <i>Wagner</i> Renate: Chemie der Amino-oxime, XII: Darstellung und Eigenschaften von 4,5,6,7-Tetrahydro-1,2,6-oxadiazepinen	3373
<i>Winkler</i> Reinhard und <i>Langhals</i> Heinz: Über das ungewöhnliche Schmelzverhalten von Mischungen aus Homoadamantan-1- und -3-carbonsäure	3381
<i>Ruban</i> Gerhard, <i>Zobel</i> Dieter, <i>Koßmehl</i> Gerhard und <i>Nuck</i> Rolf: Synthese und Kristallstruktur von (<i>E</i>)- α -(Trifluormethyl)stilben	3384
<i>Seela</i> Frank und <i>Hasselmann</i> Doris: Synthese von 7-Desazainosin durch Phasentransferglycosidierung	3389
<i>Burger</i> Klaus, <i>Hein</i> Friedrich und <i>Jannitsopoulos</i> Georg: Synthese von 1,2,5,6-Tetrahydropyrimidinen. Über eine basen-induzierte Ringerweiterung von 1 <i>H</i> -3-Pyrazolin	3396
<i>Gleiter</i> Rolf, <i>Hopf</i> Henning, <i>Eckert-Maksić</i> Mirjana und <i>Noble</i> Karl-Ludwig: Photoelektronenspektren von [8]Paracyclophan und [8]Paracyclophan-4-en. Eine Ermittlung des induktiven und hyperkonjugativen Effekts für [n]Paracyclophane	3401

CONTENTS OF NUMBER 10/80

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Edelmann Frank, Wormsbächer Detlev, and Behrens Ulrich: Transition Metal Fulvene Complexes, XV: Photochemical Synthesis of (Fulvene)₂Cr(CO)₂-Complexes</i>	3120
<i>Bock Hans, Aygen Sitki, Rosmus Pavel, and Solouki Bahman: Analysis and Optimization of Gasphase Reactions, XVII: Selenoketene</i>	3187
<i>Bock Hans, Kaim Wolfgang, Timms Peter L., and Hawker Pelham: Radical Ions, 41: Durosemiquinone and its BF Analogue – Detection of 1,4-Diborane as an Unexpected Elimination Product</i>	3196
<i>Bock Hans, Stein Udo, and Semkow Andrzej: Photoelectron Spectra and Molecular Properties, 95: 1,2-Dithiolane – Bonding Model for α-Lipoic Acid</i>	3208
<i>Kaim Wolfgang, Tesmann Holger, and Bock Hans: Substituent Effects and Perturbation of π-Systems, XXXVI: Me₃C-, Me₃Si-, Me₃Ge-, Me₃Sn-, and Me₃Pb-Substituted Benzene and Naphthalene Derivatives and Their Radical Anions</i>	3221
<i>Madach Thomas, Fischer Klaus, and Vahrenkamp Heinrich: Stereochemistry of the Metal-Metal Bond: Structural Comparisons of Isoelectronic Dinuclear Cyclopentadienyl Metal Carbonyls</i>	3235
<i>Lindner Ekkehard and Gumz Jörg-Peter: The Behavior of Mono- and Diorganylphosphane Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XXII: Synthesis and Stabilization of the Dimethylarsinous Acid on Transition Metal Ligand Systems</i>	3262
<i>Lindner Ekkehard and Frey Gerhard: Investigations on Steric and Electronic Influences on the Reactivity of Acetyl(diorganyl)phosphanes and Their Oxides</i>	3268
<i>Malisch Wolfgang, Kuhn Max, Albert Walter, and Rößner Helga: Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXIII: Stable Transition Metal Dimethylarsanes Bearing a Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromium, -molybdenum or -tungsten Substituent</i>	3318
<i>Haubold Wolfgang and Gemmler Armin: Preparation and Properties of Diboron Heterocycles</i>	3352
<i>Jutzi Peter, Steiner Wolfgang, and Stroppel Klaus: Syntheses and Reactions of New Germylene Complexes of Chromium and Tungsten</i>	3357
<i>Jutzi Peter and Stroppel Klaus: Synthesis of μ-(Dihalogenogermylene)-bis(pentacarbonyltungsten) Complexes</i>	3366
<i>Eberl Karl, Uedelhoven Wolfgang, Karsch Hans H., and Kreißl Fritz R.: Transition Metal Ketene Compounds, VII: Transition Metal Substituted Ketenes with Chelate Ligands</i>	3377
<i>Baudler Marianne and Faber Wolfgang: Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 98: Simple Preparation of Trilithiumheptaphosphide from White Phosphorus and Lithiumdihydrogenphosphide</i>	3394

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Stamman Günter, Rehman Zillur, and Griesbaum Karl: Reactions of 3-Chloro-3-methyl-1-butyne with Hydrogen Chloride: Evidence Against an Electrophilic Addition Reaction</i>	3103
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------

<i>Lenoir</i> Dieter and <i>Lemmen</i> Peter: Sterically Hindered Olefins, VIII: Reaction of 1-Indanones with Low-valent Titanium Compounds. Steric Influence of Methyl Substituents in 1-(1-Indanylidene)indanes and 9-(9-Fluorenylidene)fluorenes	3112
<i>Schwesinger</i> Reinhard, <i>Breuninger</i> Manfred, <i>Gallenkamp</i> Bernd, <i>Müller</i> Klaus-Helmut, <i>Hunkler</i> Dieter, and <i>Prinzbach</i> Horst: „cis-Triaza-tris- σ -homobenzenes“ („cis-Benzene Triimine“). Syntheses and [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversions to 4,7-Dihydro-1 <i>H</i> -1,4,7-triazonines	3127
<i>Breuninger</i> Manfred, <i>Schwesinger</i> Reinhard, <i>Gallenkamp</i> Bernd, <i>Müller</i> Klaus-Helmut, <i>Fritz</i> Hans, <i>Hunkler</i> Dieter, and <i>Prinzbach</i> Horst: „cis-Diaza-bis- σ -homobenzenes“ ([$\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion) – 1,4-Dihydro-1,4-diazocines („Aromaticity“) ..	3161
<i>Bock</i> Hans, <i>Aygen</i> Sitki, <i>Rosmus</i> Pavel, and <i>Solouki</i> Bahman: Analysis and Optimization of Gasphase Reactions, XVII: Selenoketene	3187
<i>Bock</i> Hans, <i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Timms</i> Peter L., and <i>Hawker</i> Pelham: Radical Ions, 41: Durosemiquinone and its BF Analogue – Detection of 1,4-Diborane as an Unexpected Elimination Product	3196
<i>Bock</i> Hans, <i>Stein</i> Udo, and <i>Semkow</i> Andrzej: Photoelectron Spectra and Molecular Properties, 95: 1,2-Dithiolane – Bonding Model for α -Lipoic Acid	3208
<i>Kaim</i> Wolfgang, <i>Tesmann</i> Holger, and <i>Bock</i> Hans: Substituent Effects and Perturbation of π -Systems, XXXVI: Me_3C -, Me_3Si -, Me_3Ge -, Me_3Sn -, and Me_3Pb -Substituted Benzene and Naphthalene Derivatives and Their Radical Anions	3221
<i>Miranda</i> Edson Conde, <i>Brieskorn</i> Carl Heinz, and <i>Blechert</i> Siegfried: Isolation and Synthesis of 5-Ethyl-2-methyl-11 <i>H</i> -pyrido[3,4- <i>a</i>]carbazolium Hydroxide, a New Indole Alkaloid Type from <i>Aspidosperma gilbertii</i>	3245
<i>Tochtermann</i> Werner and <i>Köhn</i> Heinke: Polycyclic Compounds, XVIII: Synthesis of Isomeric Tetralones by Group Transpositions in Partially Hydrogenated Naphthalenes	3249
<i>Hellwinkel</i> Dieter, <i>Aulmich</i> Gerhard, and <i>Warth</i> Werner: Rearrangement Reactions in Intramolecular Electrophilic Cyclizations in the Triphenylmethane Series	3275
<i>Giese</i> Bernd and <i>Stellmach</i> Joachim: Temperature Effects on the Selectivity of σ -Radicals	3294
<i>Regitz</i> Manfred and <i>Eckes</i> Helmut: Carbenes, 22: Phosphenes: Trapping Reactions of (Diphenylmethylene)phenylphosphane Oxide by [2 + 2]-Cycloaddition with Aldehydes	3303
<i>Dimroth</i> Karl and <i>Lückhoff</i> Manfred: λ^5 -Phosphorine Derivatives with Functional Groups at the Phosphorine Ring: 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorine	3313
<i>Binger</i> Paul and <i>Schuchardt</i> Ulf: Reactions of Methylene-cyclopropane, IV: Palladium(0)-catalyzed Codimerization of Methylene-cyclopropane with Alkenes	3334
<i>Roedig</i> Alfred and <i>Zaby</i> Gottfried: Reactions of Poly(organylthio)butenyne- and -butatriene with Electrophilic Reagents	3342
<i>Bestmann</i> Hans Jürgen and <i>Schmid</i> Günter: Cumulated Ylides, IX: New Synthesis of <i>N</i> -substituted (Triphenylphosphoranylidene)ketenimines and (Triphenylphosphoranylidene)thioetene	3369
<i>Gnichel</i> Horst, <i>Hirte</i> Klaus, and <i>Wagner</i> Renate: The Chemistry of Amino Oximes, XII: Synthesis and Properties of 4,5,6,7-Tetrahydro-1,2,6-oxadiazepines	3373

<i>Winkler Reinhard and Langhals Heinz: The Unusual Melt Behaviour of Mixtures of 1- and 3-Homoadamantanecarboxylic Acids</i>	3381
<i>Ruban Gerhard, Zobel Dieter, Koßmehl Gerhard, and Nuck Rolf: Synthesis and X-Ray Structure of (E)-α-(Trifluoromethyl)stilbene</i>	3384
<i>Seela Frank and Hasselmann Doris: Synthesis of 7-Deazainosine by Phase Transfer Glycosidation</i>	3389
<i>Burger Klaus, Hein Friedrich, and Jannitsopoulos Georg: Synthesis of 1,2,5,6-Tetrahydropyrimidines. On a Base Induced Ring Enlargement of 1H-3-Pyrazolines</i>	3396
<i>Gleiter Rolf, Hopf Henning, Eckert-Maksić Mirjana, and Noble Karl-Ludwig: Photoelectro Spectra of [8]Paracyclophane and [8]Paracyclophane-4-ene. An Estimation of Inductive and Hyperconjugative Effect for [n]Paracyclophanes</i>	3401

AUTORENREGISTER

<p><i>Albert, W. s. Malisch, W.</i> 3318</p> <p><i>Aulmich, G. s. Hellwinkel, D.</i> 3275</p> <p><i>Aygen, S. s. Bock, H.</i> 3187</p> <p><i>Baudler, M. und Faber, W.</i> 3394</p> <p><i>Behrens, U. s. Edelmann, F.</i> 3120</p> <p><i>Bestmann, H. J. und Schmid, G.</i> 3369</p> <p><i>Binger, P. und Schuchardt, U.</i> 3334</p> <p><i>Blechert, S. s. Miranda, E. C.</i> 3245</p> <p><i>Bock, H., Aygen, S., Rosmus, P.</i> <i>und Solouki, B.</i> 3187</p> <p>–, <i>Kaim, W., Timms, P. L.</i> <i>und Hawker, P.</i> 3196</p> <p>–, <i>Stein, U. und Semkow, A.</i> 3208</p> <p>– <i>s. Kaim, W.</i> 3221</p> <p><i>Breuninger, M., Schwesinger, R.,</i> <i>Gallenkamp, B., Müller, K.-H.,</i> <i>Fritz, H., Hunkler, D.</i> <i>und Prinzbach, H.</i> 3161</p> <p>– <i>s. Schwesinger, R.</i> 3127</p> <p><i>Brieskorn, C. H. s. Miranda, E. C.</i> 3245</p> <p><i>Burger, K., Hein, F.</i> <i>und Jannitsopoulos, G.</i> 3396</p> <p><i>Dimroth, K. und Lückoff, M.</i> 3313</p> <p><i>Eberl, K., Uedelhoven, W., Karsch, H. H.</i> <i>und Kreißl, F. R.</i> 3377</p> <p><i>Eckert-Maksić, M. s. Gleiter, R.</i> 3401</p> <p><i>Eckes, H. s. Regitz, M.</i> 3303</p> <p><i>Edelmann, F., Wormsbächer, D.</i> <i>und Behrens, U.</i> 3120</p> <p><i>Faber, W. s. Baudler, M.</i> 3394</p> <p><i>Fischer, K. s. Madach, T.</i> 3235</p> <p><i>Frey, G. s. Lindner, E.</i> 3268</p> <p><i>Fritz, H. s. Breuninger, M.</i> 3161</p> <p><i>Gallenkamp, B. s. Breuninger, M.</i> 3161</p> <p>– <i>s. Schwesinger, R.</i> 3127</p> <p><i>Gemmler, A. s. Haubold, W.</i> 3352</p> <p><i>Giese, B. und Stellmach, J.</i> 3294</p> <p><i>Gleiter, R., Hopf, H., Eckert-Maksić, M.</i> <i>und Noble, K.-L.</i> 3401</p>	<p><i>Gnichtel, H., Hirte, K.</i> <i>und Wagner, R.</i> 3373</p> <p><i>Griesbaum, K. s. Stammann, G.</i> 3103</p> <p><i>Gumz, J.-P. s. Lindner, E.</i> 3262</p> <p><i>Hasselmann, D. s. Seela, F.</i> 3389</p> <p><i>Haubold, W. und Gemmler, A.</i> 3352</p> <p><i>Hawker, P. s. Bock, H.</i> 3196</p> <p><i>Hein, F. s. Burger, K.</i> 3396</p> <p><i>Hellwinkel, D., Aulmich, G.</i> <i>und Warth, W.</i> 3275</p> <p><i>Hirte, K. s. Gnichtel, H.</i> 3373</p> <p><i>Hopf, H. s. Gleiter, R.</i> 3401</p> <p><i>Hunkler, D. s. Breuninger, M.</i> 3161</p> <p>– <i>s. Schwesinger, R.</i> 3127</p> <p><i>Jannitsopoulos, G. s. Burger, K.</i> 3396</p> <p><i>Jutzi, P., Steiner, W.</i> <i>und Stroppel, K.</i> 3357</p> <p>– <i>und Stroppel, K.</i> 3366</p> <p><i>Kaim, W., Tesmann, H. und Bock, H.</i> . 3221</p> <p>– <i>s. Bock, H.</i> 3196</p> <p><i>Karsch, H. H. s. Eberl, K.</i> 3377</p> <p><i>Köhn, H. s. Tochtermann, W.</i> 3249</p> <p><i>Koßmehl, G. s. Ruban, G.</i> 3384</p> <p><i>Kreißl, F. R. s. Eberl, K.</i> 3377</p> <p><i>Kuhn, M. s. Malisch, W.</i> 3318</p> <p><i>Langhals, H. s. Winkler, R.</i> 3381</p> <p><i>Lemma, P. s. Lenoir, D.</i> 3112</p> <p><i>Lenoir, D. und Lemma, P.</i> 3112</p> <p><i>Lindner, E. und Frey, G.</i> 3268</p> <p>– <i>und Gumz, J.-P.</i> 3262</p> <p><i>Lückoff, M. s. Dimroth, K.</i> 3313</p> <p><i>Madach, T., Fischer, K.</i> <i>und Vahrenkamp, H.</i> 3235</p> <p><i>Malisch, W., Kuhn, M., Albert, W.</i> <i>und Rößner, H.</i> 3318</p> <p><i>Miranda, E. C., Brieskorn, C. H.</i> <i>und Blechert, S.</i> 3245</p> <p><i>Müller, K.-H. s. Breuninger, M.</i> 3161</p> <p>– <i>s. Schwesinger, R.</i> 3127</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<i>Noble, K.-L. s. Gleiter, R.</i>	3401	<i>Solouki, B. s. Bock, H.</i>	3187
<i>Nuck, R. s. Ruban, G.</i>	3384	<i>Stammann, G., Rehman, Z.</i>	
<i>Prinzbach, H. s. Breuninger, M.</i>	3161	und <i>Griesbaum, K.</i>	3103
– <i>s. Schwesinger, R.</i>	3127	<i>Stein, U. s. Bock, H.</i>	3208
<i>Regitz, M. und Eckes, H.</i>	3303	<i>Steiner, W. s. Jutzi, P.</i>	3357
<i>Rehman, Z. s. Stammann, G.</i>	3103	<i>Stellmach, H. s. Giese, B.</i>	3294
<i>Roedig, A. und Zaby, G.</i>	3342	<i>Stroppel, K. s. Jutzi, P.</i>	3357, 3366
<i>Rößner, H. s. Malisch, W.</i>	3318	<i>Tesmann, H. s. Kaim, W.</i>	3221
<i>Rosmus, P. s. Bock, H.</i>	3187	<i>Timms, P. L. s. Bock, H.</i>	3196
<i>Ruban, G., Zobel, D., Koßmehl, G.</i>		<i>Tochtermann, W. und Köhn, H.</i>	3249
und <i>Nuck, R.</i>	3384	<i>Uedelhoven, W. s. Eberl, K.</i>	3377
<i>Schmid, G. s. Bestmann, H. J.</i>	3369	<i>Vahrenkamp, H. s. Madach, T.</i>	3235
<i>Schuchardt, U. s. Binger, P.</i>	3334	<i>Wagner, R. s. Gnichtel, H.</i>	3373
<i>Schwesinger, R., Breuninger, M.,</i>		<i>Warth, W. s. Hellwinkel, D.</i>	3275
<i>Gallenkamp, B., Müller, K.-H.,</i>		<i>Winkler, R. und Langhals, H.</i>	3381
<i>Hunkler, D. und Prinzbach, H.</i> ...	3127	<i>Wormsbächer, D. s. Edelmann, F.</i>	3120
– <i>s. Breuninger, M.</i>	3161	<i>Zaby, G. s. Roedig, A.</i>	3342
<i>Seela, F. und Hasselmann, D.</i>	3389	<i>Zobel, D. s. Ruban, G.</i>	3384
<i>Semkow, A. s. Bock, H.</i>	3208		

Dieses Heft wurde am 3. Oktober 1980 ausgegeben.

Über das ungewöhnliche Schmelzverhalten von Mischungen aus Homoadamantan-1- und -3-carbonsäure

Reinhard Winkler und Heinz Langhals*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

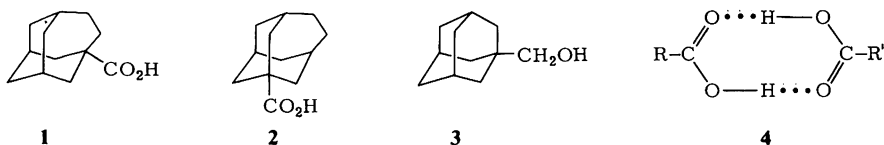
Eingegangen am 19. März 1980

The Unusual Melt Behaviour of Mixtures of 1- and 3-Homoadamantanecarboxylic Acids

Mixtures of 1- and 3-homoadamantanecarboxylic acids give an unusual phase diagram which reveals the formation of a 1 : 1 addition compound. This diagram allows one to explain the fact that sharp melting points, which differed only slightly from each other in absolute value, were reported in the literature for samples derived from synthetic procedures, which, in fact, give mixtures of these two acids.

Die Synthese von Homoadamantan-3-carbonsäure (Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-3-carbonsäure) (**1**) wird von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben^{1–8}) und geht üblicherweise von 1-Adamantylmethanol (**3**) aus, das in einer *Koch-Haaf*-Synthese **1** liefert¹⁾. Es werden dabei Substanzen mit sehr ähnlichen und außerdem scharfen Schmelzpunkten gefunden, die deren Einheitlichkeit vortäuschen.

Entsprechend einer früheren Arbeit von uns⁸⁾ sind jedoch die so erhaltenen Carbonsäuren nicht einheitlich, sondern stellen Mischungen von **1** und der isomeren Homoadamantan-1-carbonsäure (**2**) dar. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen⁸⁾ kann zwar **1** oder **2** in reiner Form erhalten werden, jedoch entstehen bei üblichen Synthese- und Aufarbeitsverfahren immer Mischungen der Isomeren **1** und **2** in wechselnder Zusammensetzung. Umso verwunderlicher ist es, daß in der Literatur für diese Gemische stets scharfe Schmelzpunkte gefunden werden, die in ihren Absolutwerten nur wenig voneinander abweichen.



Dieses ungewöhnliche Schmelzverhalten der Gemische von **1** und **2** wird in der vorliegenden Arbeit an Hand des Phasendiagramms (Abb. 1) wie folgt interpretiert: Beide Komponenten sind in flüssiger Phase unbegrenzt mischbar, so daß der flüssige Bereich nach Abb. 1 homogen ist. Im Phasendiagramm liegt ein deutliches Maximum der Schmelzkurve beim Molenbruch ca. 0.5 vor. Bei den Molenbrüchen ca. 0.3 und 0.75 sind ausgeprägte Minima vorhanden.

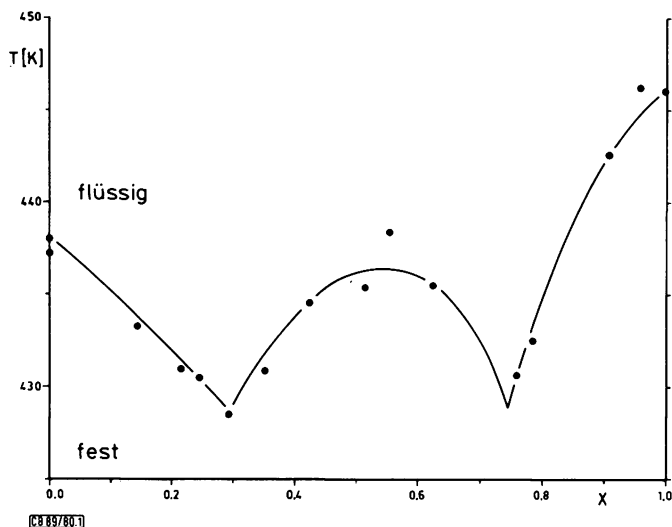


Abb. 1. Phasendiagramm flüssig-fest von **1** und **2**.
Abszisse: X = Molenbruch an **1**. Ordinate: T = absolute Temperatur in K

1 und **2** bilden beim Molenbruch 0.5 eine chemische 1 : 1-Additionsverbindung **A**, die sowohl in flüssiger als auch in fester Phase thermodynamisch beständig ist. Von **A** sind die reinen Phasen **1** und **2** durch deutlich ausgeprägte Eutektika und damit durch niedrigschmelzende Mischungen getrennt. Für **A** schlagen wir die Struktur **4** vor als Additionsverbindung zwischen **1** und **2**. Dies steht im Einklang mit der z. B. aus Dampfdruck-Messungen bekannten Tatsache, daß Carbonsäuren zur Dimerisierung – wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindung analog **4** – neigen⁹⁾.

Überdies liegen wahrscheinlich auch die reinen Carbonsäuren **1** und **2** in Form von **4** vor. Die Bildung von kristallisierten Dimeren dieses Typs ist für zahlreiche Carbonsäuren z. B. aus Röntgenanalysen bekannt^{10,11)}. Für **1** gilt $R = R' = 3$ -Homoadamantyl, für **2** $R = R' = 1$ -Homoadamantyl und für **A** $R = 3$ -Homoadamantyl und $R' = 1$ -Homoadamantyl.

Das Phasendiagramm macht nun verständlich, daß für Mischungen von **1** und **2** mit wechselnder Zusammensetzung in der Literatur sehr ähnliche, scharfe Schmelzpunkte beobachtet werden. Die in der Literatur synthetisierten Gemische haben Molenbrüche an **1** um 0.5⁸⁾ und liegen in der Zusammensetzung somit in der Nähe des Maximums in Abb. 1. Da die Schmelzkurve dort sehr flach verläuft, ist in diesem Bereich der beobachtete Schmelzpunkt (im Gegensatz zur Umgebung eines Eutektikums) nur sehr wenig von der Zusammensetzung abhängig. **A** hat zudem noch zufällig einen ähnlichen Schmelzpunkt wie **1** oder **2**. Damit täuschen alle diese Gemische mit einem Molenbruch um 0.5 Reinsubstanzen vor.

Das hier beobachtete Schmelzverhalten ist auch bei anderen Mischungen von Carbonsäuren, insbesondere ähnlicher polycyclischer Carbonsäuren, zu erwarten und könnte dort seine Verwendung als Kriterium für die Reinheit einer Substanz einschränken.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, denen wir für die Unterstützung danken. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

Homoadamantan-1- und -3-carbonsäure wurden nach Lit.-Vorschriften⁸⁾ synthetisiert, gereinigt und über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die Schmelzkurve wurde mit dem DSC-Gerät (differential scanning calorimeter) DSC-2 der Firma Perkin-Elmer bestimmt, das mit Indium geeicht war. Proben von 0.3 bis 3 mg Carbonsäuregemisch wurden in Aluminiumbehälter eingewogen und gasdicht verschlossen der DSC-Analyse unterworfen¹²⁾. Die Temperatur des Phasenübergangs wurde als Schnittpunkt der ersten Wendetangenten des Schmelz- bzw. Kristallisationspeaks mit der Basislinie bestimmt. Der Schmelz-Kristallisationsvorgang wurde mehrfach wiederholt. Die in Abb. 1 aufgeführten Meßwerte sind Mittelwerte des zweiten und dritten Schmelzvorgangs jeweils einer Probe. (Beim ersten Schmelzvorgang treten Abweichungen wegen Inhomogenitäten der Probe auf.) Die Kristallisationskurve hat einen analogen Verlauf wie in Abb. 1, liegt jedoch wahrscheinlich wegen Kristallisationsverzögerung bei durchschnittlich 5°C niedrigerer Temperatur.

Literatur

- 1) H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. **92**, 1629 (1959).
- 2) F. N. Stepanov und S. S. Guts, Zh. Org. Khim. **4**, 1933 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 28456x (1969)].
- 3) A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, S. S. Isaeva, B. M. Zolotarev, V. I. Kadentser und O. S. Chizhov, Org. Mass Spectrom. **3**, 1401 (1970).
- 4) F. N. Stepanov und S. S. Guts, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **2**, 439 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 3518t (1970)].
- 5) S. S. Guts und F. N. Stepanov, Anilinokras. Promst. **1970**, 34 [Chem. Abstr. **77**, 34033t (1972)].
- 6) F. N. Stepanov und S. S. Isaeva, Zh. Org. Khim. **7**, 850 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 48515x (1971)].
- 7) F. N. Stepanov, A. G. Yurchenko und S. S. Isaeva, Novikora Novosti. Elektrokhim. Org. Soedin., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Elektrokhim. Org. Soedin. **1973**, 29 [Chem. Abstr. **82**, 36450d (1975)].
- 8) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).
- 9) R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, 12. Aufl., S. 266, VEB Berlin 1973.
- 10) I. Nahrungbauer, Acta Chem. Scand. **24**, 453 (1970).
- 11) v. Benghiat und L. Leiserowitz, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1972**, 1763.
- 12) K. H. Illers, Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).

[89/80]