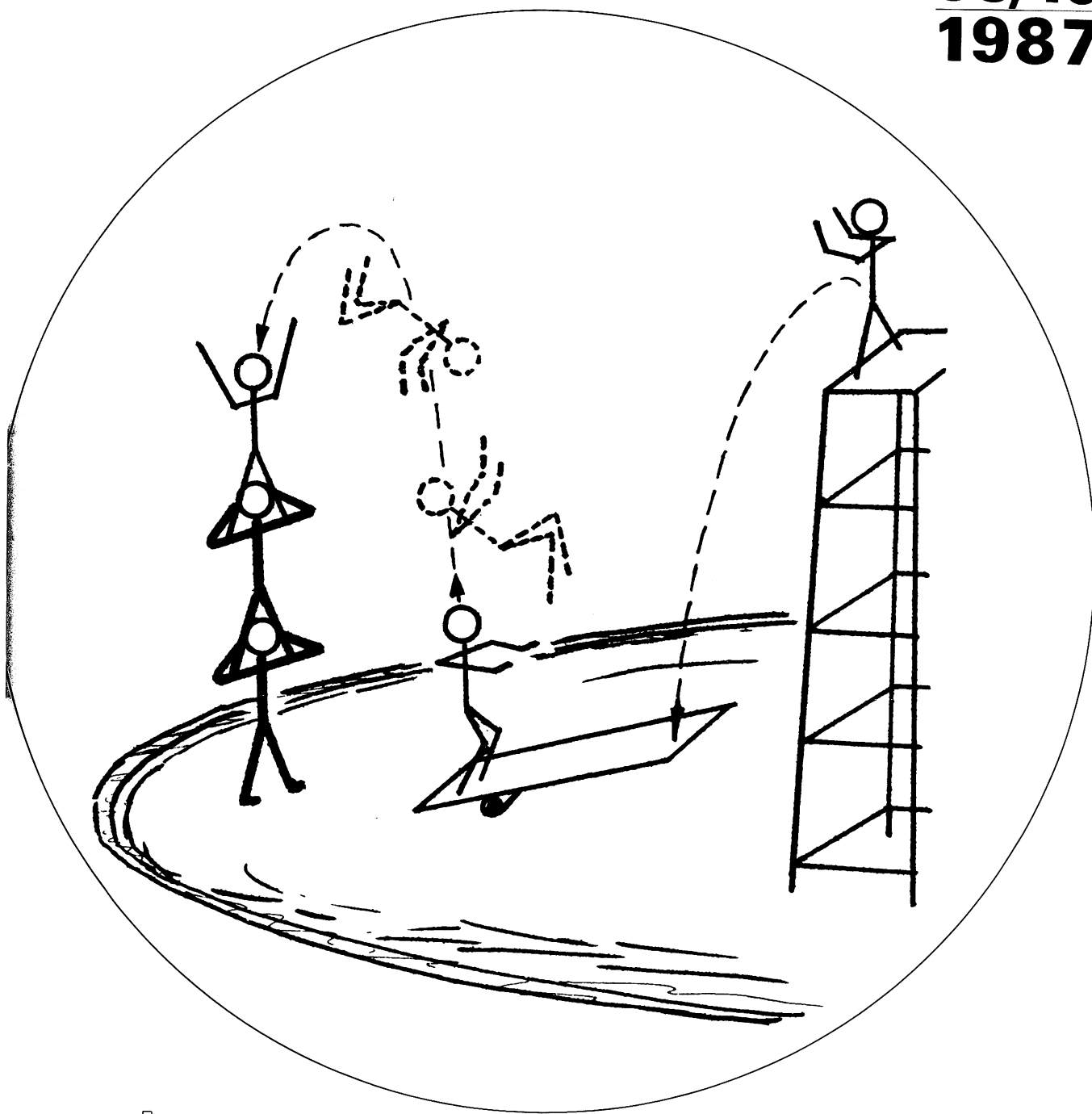


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

99/10
1987

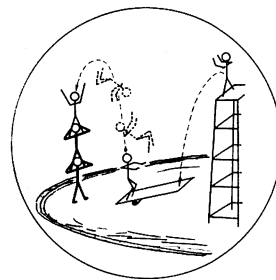


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

99 (1987) 10

Die akrobatische Vorstellung am Schleuderbrett, die zur Bildung einer instabilen Dreierformation führt, ist vergleichbar mit dem Vorgehen zur Erzeugung von Radikalen wie ClIF in Molekularstrahlexperimenten: Genau der richtige Betrag an kinetischer Energie, die sehr präzise vorgegeben werden kann, wird in einer endothermen Reaktion in potentielle Energie überführt. Von einer Reihe empfindlicher Radikale konnte auf diese Art die Stabilität bestimmt werden. Darüber und über weitere Aspekte der Methode der gekreuzten Molekularstrahlen zur Untersuchung chemischer Elementarprozesse berichtete *Y. T. Lee* in seinem Nobel-Vortrag (siehe Seite 967 ff).



Aufsätze

Welche inneren Freiheitsgrade eines Reaktanten beeinflussen die Reaktionswahrscheinlichkeit und welche Folgerungen für den Ablauf chemischer Elementarprozesse können daraus gezogen werden? Mit diesen Fragen, deren Beantwortung für ein besseres Verständnis der chemischen Reaktionsdynamik und für eine Überprüfung der Voraussagen quantenmechanischer Berechnungen sehr wichtig ist, befaßten sich die Empfänger des Nobel-Preises für Chemie 1986 – *Y. T. Lee*, *J. C. Polanyi* und *D. Herschbach* (sein Nobel-Vortrag erscheint aus technischen Gründen erst in Heft 12). Sie studierten Reaktionen mit der Methode gekreuzter Molekularstrahlen oder durch Messung der IR-Chemilumineszenz und konnten so die für einen reaktiven Stoß günstigste relative Orientierung der Reaktanten bestimmen, als gültig erachtete Reaktionsmechanismen widerlegen, unerwartet geringe Aktivierungsenergien interpretieren und die Art der Energieübertragung zwischen Reaktanten und Produkten aufklären.

Ether sind keineswegs immer inerte Solventien. Wenn sie z. B. als Lösungsmittel für Organoalkalimetall-Verbindungen verwendet werden, können sie unter β -, α - und/oder α,β' -Eliminierung reagieren. Erstaunlicherweise tritt sogar bei aliphatischen Ethern ein beachtlicher Anteil an Wittig-Umlagerung auf. Vielfältig sind auch die Reaktionen von Alkyl-aryl-ethern mit Alkalimetallen. Beispielsweise läßt sich schon durch Variation des Lösungsmittels steuern, ob die Ph–O- oder die Me–O-Bindung von Anisol gespalten wird.

*Y. T. Lee**

Angew. Chem. 99 (1987) **967** ... 980

Molekularstrahluntersuchungen chemischer Elementarprozesse (Nobel-Vortrag)

*J. C. Polanyi**

Angew. Chem. 99 (1987) **981** ... 1001

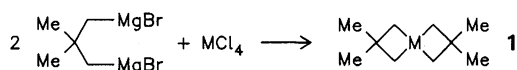
Einige Konzepte der Reaktionsdynamik (Nobel-Vortrag)

*A. Maercker**

Angew. Chem. 99 (1987) **1002** ... 1019

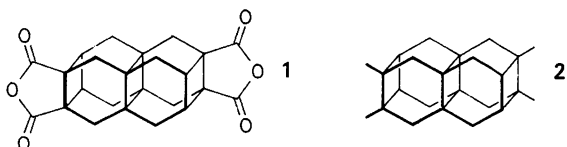
Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen

Verbindungen mit zwei Mg-Halogen-Gruppen interessieren aus vielerlei Gründen – einer ist die Brauchbarkeit zur Synthese von Hetero-, insbesondere Metallacyclen; M in **1** ist z. B. Si oder Ge. Wie gut die Di-Grignard-Verbindungen zugänglich sind, hängt von der Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden Mg-Halogen-Gruppen ab. Während Spezies mit einem C-Atom oder vier und mehr C-Atomen in guten Ausbeuten hergestellt werden können, sind solche mit zwei oder drei C-Atomen in der Kette nur in Ausnahmefällen bzw. erst seit wenigen Jahren erhältlich.

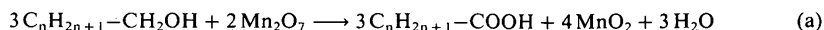


Zuschriften

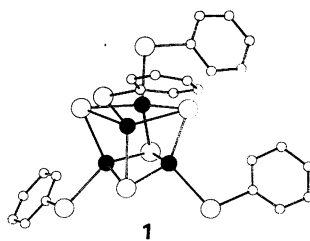
Eine dreifache photochemische [2+2]-Cycloaddition von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid führt zu **1**, aus dem in vier Stufen die Titelverbindung **2** entsteht, die als kleiner Ausschnitt aus dem Gitter einer bisher unbekannten Kohlenstoffmodifikation betrachtet werden kann. Diese läßt sich aus der Diamantstruktur durch Austausch der Cyclohexansessel gegen Bootformen in den senkrechten und den waagrechten Ebenen ableiten.



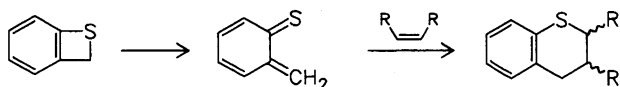
Beständige Lösungen von Mn₂O₇, das in reiner Form explosiv ist, wurden hergestellt. Mit diesen Lösungen – in CCl₄ oder Freon 113 – lassen sich primäre Alkohole zu Carbonsäuren [Gl. (a)], sekundäre Alkohole zu Ketonen, Alkene unter C=C-Spaltung zu Carbonsäuren und Ether zu Estern (oder Lactonen) oxidieren. Die Reaktionen verlaufen im aprotischen Medium bei tiefen Temperaturen mit guten Ausbeuten; die Aufarbeitung ist problemlos.



Die Reihe der Chalkogenid-Chalkogenolat-Komplexe hat ein neues Mitglied bekommen: Die Titelverbindung **1** ist nicht nur der erste mehrkernige, lösliche Komplex von Eisen mit vollständiger Tellur-Ligandensphäre, sondern darüber hinaus der erste Tellurid-Tellurolat-Komplex überhaupt. Das Fe₄Te₄-Gerüst in **1** ist verzerrt; während das Fe₄-Tetraeder (schwarz) gestreckt ist, ist das Te₄-Tetraeder deutlich gestaucht.



Abweichungen von der sterischen Norm sind bei Diels-Alder-Reaktionen sehr selten; bereits die beiden Entdecker hatten die Stereospezifität als wesentlichen Aspekt dieser [4+2]-Cycloaddition herausgestellt. Der stereounspezifische Verlauf der unten skizzierten Reaktion (R ist z. B. COOEt) wird darauf zurückgeführt, daß das Heterodien mit dem Dienophil zunächst nur eine Bindung bildet. Das resultierende Diradikal kann anschließend isomerisieren.



F. Bickelhaupt*

Angew. Chem. 99 (1987) **1020** ... 1036

Di-Grignard-Verbindungen und Metallacyclen

V. T. Hoffmann, H. Musso*

Angew. Chem. 99 (1987) **1036** ... 1037

Nonacyclo-
[10.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,19}.0^{6,17}.0^{7,16}.0^{9,14}.0^{14,19}]-
icosan, ein doppeltes Tetraasteran

M. Trömel*, M. Russ

Angew. Chem. 99 (1987) **1037** ... 1038

Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate

W. Simon, A. Wilk, B. Krebs,
G. Henkel*

Angew. Chem. 99 (1987) **1039** ... 1040

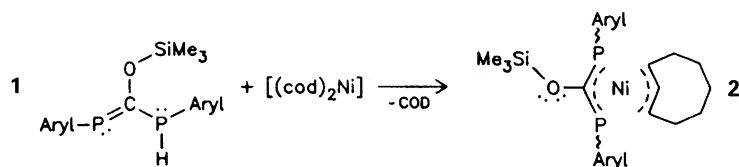
[Fe₄Te₄(TePh)₄]³⁻, der erste Tellurid-Tellurolat-Komplex

H. Meier*, H.-L. Eckes,
H.-P. Niedermann, H. Kolshorn

Angew. Chem. 99 (1987) **1040** ... 1042

Eine nicht-stereospezifische Diels-Alder-Reaktion

Aktivitäten von > 1000 mol Ethen pro mol Ni und pro Stunde erreicht der Ni-Katalysator **2**, der durch Umsetzung des 1,3-Diphosphapropens **1** mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel in Toluol entsteht. Im Festkörper liegt **2** als η^1, η^2 - und in Lösung als η^3 -Komplex vor (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).

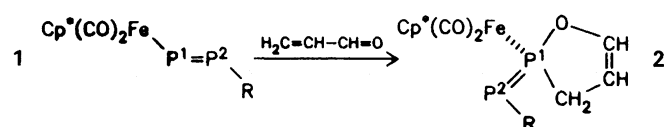


W. Keim*, R. Appel*, S. Gruppe, F. Knoch*

Angew. Chem. 99 (1987) **1042**... 1045

Ein neuer 1,3-Diphosphaallylnickel-Komplex für die Ethen-Polymerisation

Eine cheletrope [1+4]-Cycloaddition unter Beibehaltung der P=P-Bindung findet bei der Umsetzung des Diphosphenylkomplexes **1** mit Acrolein statt. Das Produkt **2** ist durch eine relativ lange exocyclische P=P-Bindung (206,4(2) pm) charakterisiert. Cp* = C₅Me₅, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

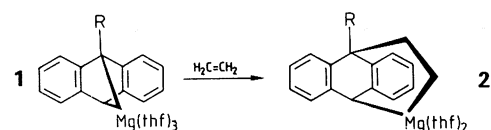


L. Weber*, M. Frebel, R. Boese

Angew. Chem. 99 (1987) **1045**... 1046

[1+4]-Cycloaddition eines Diphosphens an Acrolein; Synthese und Struktur eines Dihydro-1,2λ⁵-oxaphosphols mit exocyclischer P=P-Bindung

Die Magnesiumanthracene **1** reagieren mit Ethen zu den kristallinen Einschließungsprodukten **2**, die zur gezielten Synthese von *cis*-9,10-disubstituierten 9,10-Dihydroanthracenen eingesetzt werden können. R = H, Me.

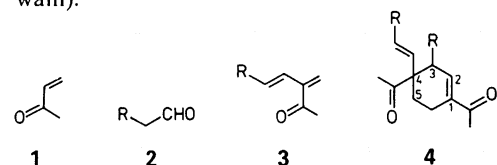


B. Bogdanović*, N. Janke, C. Krüger, K. Schlichte, J. Treber

Angew. Chem. 99 (1987) **1046**... 1047

9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracene, Synthese, Struktur und Reaktivität

Vier neue σ - und zwei neue π -Bindungen entstehen in zwei Stufen aus den gut zugänglichen Edukten **1** und **2** über die in-situ-Dimerisierung der Dehydratisierungsprodukte **3** zu den funktionalisierten 1,4-Diacetylcyclohexenen **4**. Die *para*-selektiv gebildeten Produkte **4** mit quartärem C-Atom sind für Terpensynthesen von Interesse. R = H, Me, *i*Pr, CH₂OMe, CH₂CO₂Me (Auswahl).

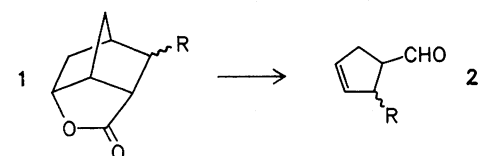


H. M. R. Hoffmann*, U. Eggert, W. Poly

Angew. Chem. 99 (1987) **1047**... 1049

Stereoselektive Synthese von (*E*)-3-Methylen-4-alken-2-onen aus Aldehyden und Methylvinylketon und deren spontane Dimerisierung

Stereospezifisch entstehen 3,4-disubstituierte Cyclopentene **2** bei der Nicht-Kolbe-Elektrolyse von lactonisierten, 3-substituierten 6-Hydroxy-2-norbornancarbonsäuren **1**. Aus *exo*-**1** erhält man *trans*-**2**, aus *endo*-**1** *cis*-**2**. Auch Cyclohexene, Cyclopentane und offenkettige Verbindungen können auf diese Art aus geeignet gewählten Edukten erhalten werden. R = CO₂*t*Bu, SO₂Ph (Auswahl).



R. Michaelis, U. Müller, H. J. Schäfer*

Angew. Chem. 99 (1987) **1049**... 1050

Anodische Grob-Fragmentierung von Bicycloalkylcarbonsäuren zu spezifisch disubstituierten Cycloalkenen

Bei der H₂-Oxidation und der Cyclohexen-Hydrierung an Pt/SiO₂-Heterogenkatalysatoren kann die Temperatur der Pt-Kristallite weit über der des SiO₂-Trägers liegen. Das Ausmaß der Übertemperatur hängt von der Reaktion ab. Die Pt-Temperatur erstreckt sich über einen größeren Bereich, ändert sich aber während der Reaktion nicht. Die IR-emissionsspektroskopisch ermittelten Befunde sind für die kinetische Analyse heterogen katalysierter Reaktionen von Bedeutung.

G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon*

Angew. Chem. 99 (1987) **1050**... 1052

IR-Emissionsanalyse der Temperaturprofile von Pt/SiO₂-Katalysatoren bei exothermen Reaktionen

Als Polymere mit Schichten aus 32gliedrigen Ringen der Zusammensetzung $C_8N_8O_8Hg_4Cu_4$ erweisen sich die beiden Titelverbindungen. Sie entstehen durch Erhitzen von $Hg(OAc)_2$, 2-Pyrrolidon und $Cu(NO_3)_2$ bzw. $Cu(ClO_4)_2$ in Methanol. Die Gegenionen sind für den Zusammenhalt innerhalb der gewellten Schichten entscheidend. NO_3^- besetzt mit einem O-Atom eine apicale Position an Cu; die beiden anderen O-Atome bilden eine Hg-O-N-O-Hg-Brücke. ClO_4^- baut dagegen nur eine Cu-O-Cl-O-Hg-Brücke auf.

D. M. L. Goodgame*, D. J. Williams*,
R. E. P. Winpenny

Angew. Chem. 99 (1987) **1053**... 1054

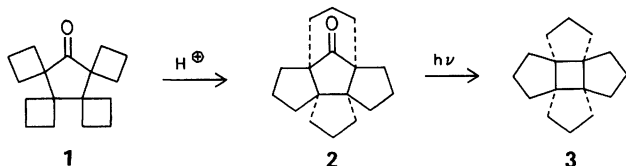
Bimetallmakrocyclen mit Brücken aus deprotoniertem 2-Pyrrolidon:
 $[Hg_2Cu(C_4H_6NO)_4]X_2$ ($X = NO_3, ClO_4$)

Der präparative Wert von Umlagerungskaskaden an Polyspiroverbindungen zeigt sich z. B. bei der Umsetzung des neuen Tetraspiroketons **1** mit Säuren: Es geht unter fünffacher 1,2-Verschiebung in das Keton **2** über. Photochemische Decarbonylierung führt zum [4.5]Coronan **3**.

L. Fitjer*, U. Quabeck

Angew. Chem. 99 (1987) **1054**... 1056

Pentacyclo[11.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}]hexadecan
 ([4.5]Coronan)



Zum besseren Verständnis von Adsorptionsvorgängen kann der Befund beitragen, daß sich der Adsorptionsprozeß in Zeolithen mit dem Konzept der intrinsischen Krümmung beschreiben läßt. Dies wurde am Beispiel von Kohlenwasserstoffen und zwei Zeolithen demonstriert. Zwischen integrierten Adsorptionswärmen und $N \cdot K_{ave}$ (N = Anzahl der Valenzelektronen der adsorbierten Moleküle; K_{ave} = mittlere Gaußsche Krümmung der inneren Oberfläche) besteht bei beiden Zeolithen eine lineare Beziehung.

R. Thomasson, S. Lidin, S. Andersson*

Angew. Chem. 99 (1987) **1056**... 1058

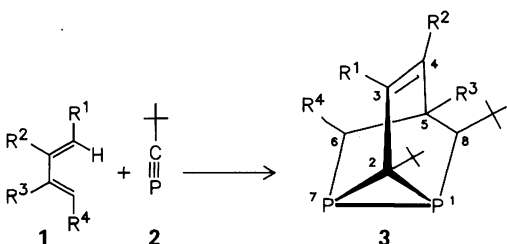
Adsorption und Krümmung in stark desaluminierten Zeolithen

Durch eine Folge von Diels-Alder-Reaktion, En-Reaktion und intramolekularer [4+2]-Cycloaddition erhält man im Eintopfverfahren aus 1,3-Dienen **1** und dem Phosphaalkin **2** (Molverhältnis 1:2) die 1,7-Diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octene **3**. Daß Phosphaalkine die En-Reaktion eingehen, ist ebenso neu wie der intramolekulare Cycloadditionsprozeß von Phosphaalkenen. $R^1 = H$, $R^2-R^4 = 1 \times Me$, $2 \times H$.

E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz*

Angew. Chem. 99 (1987) **1058**... 1059

Mono- und Diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene – Synthese aus 1,3- bzw. 1,4-Dienen und einem stabilen Phosphaalkin



Ist das durch Ionisierung erhaltene Carbenium-Ion von **1** weniger stabilisiert als das von **3**, benötigt man für die selektive Bildung von 1:1-Produkten mindestens äquivalente Mengen einer vollständig ionisierenden Lewis-Säure. Ist das Carbenium-Ion von **1** besser stabilisiert als das von **3**, erreicht man mit (katalytischen Mengen) einer möglichst schwachen Lewis-Säure die höchste Selektivität für die Bildung der 1:1-Produkte. Diese beiden Regeln wurden aus den Ergebnissen der Umsetzung von Diarylmethylchloriden mit 2-Methyl-1-penten abgeleitet.

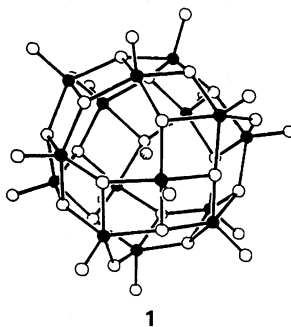
H. Mayr*, C. Schade,
M. Rubow, R. Schneider

Angew. Chem. 99 (1987) **1059**... 1060

Steuerung der relativen Elektrophilie von Alkylierungsmitteln durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration



Durch Verknüpfung von 15 tetragonalen VO₅-Pyramiden entsteht das kugelförmige Anion [V₁₅O₃₆]⁵⁻ **1**, bei dem es sich formal um ein V₇V₈^{IV}-System handelt. Die 15 Vanadiumatome sind auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet und 343 ± 10 pm vom Zentrum, in dem sich ein Cl⁻-Ion befindet, entfernt. Das Isopolyvanadat ist Teil des Salzes [NMe₄]₆[V₁₅O₃₆]·Cl·4 H₂O, das schon durch leichtes Erwärmen einer Lösung von Me₄NCl und [NH₄]₃[VS₄] in Wasser entsteht.



A. Müller*, E. Krickemeyer,
M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge

Angew. Chem. 99 (1987) **1060**...1061

Kugelförmiges, gemischtvalentes [V₁₅O₃₆]⁵⁻, ein Beispiel einer ungewöhnlichen Clusterfamilie

In Gegenwart von wenig Bromid ist die Abscheidung von Polypyrrol bei wesentlich höheren Stromdichten möglich als ohne Katalysator. Als Mechanismus wird angenommen, daß Pyrrol mit Brom in Form von Br₃ zu [Br₃]⁺ und dem Pyrrol-Radikalkation reagiert. Dieses addiert sich unter C-C-Verknüpfung in 2-Stellung an ein zweites Radikalkation oder ein Pyrrol-Neutralmolekül. Die Dimere werden leicht weiteroxidiert, so daß es zur Polymerbildung kommt. Das [Br₃]⁺-Ion wird an der Elektrode reoxidiert.

M. Oberst, F. Beck*

Angew. Chem. 99 (1987) **1061**...1063

Elektrokatalytische Abscheidung von Polypyrrol

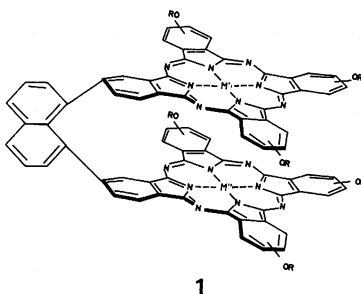
Bei den neuen Hochtemperatur-Supraleitern YBa₂Cu₃O_{7-δ}, die eine Perowskit-artige Struktur haben, scheinen die Sauerstoff-Leerstellen von besonderer Bedeutung zu sein. Diese Leerstellen durch hochauflösende Elektronenmikroskopie zu lokalisieren ist ungemein schwer, gelang jetzt aber definitiv durch umfangreiche Berechnungen mit der „Multislice-Technik“. Es läßt sich zeigen, daß unter bestimmten Abbildungsbedingungen – Probendicken von 60–80 Å, Defokuseinstellung zwischen +600 und –1800 Å sowie einer Auflösung von ca. 2.0 Å – die Ordnung der Sauerstoff-Leerstellen experimentell ermittelt werden kann. Alle Befunde stützen ein kürzlich präsentiertes Strukturmodell dieser Supraleiter.

D. Tang, W. Zhou, J. M. Thomas*

Angew. Chem. 99 (1987) **1063**...1065

Abbildung von Sauerstoff-Leerstellen in supraleitendem YBa₂Cu₃O_{7-δ} durch hochauflösende Elektronenmikroskopie

Durch spektroelektrochemische Untersuchungen an dem Dicobaltkomplex 1 (M' = M'' = Co^{II}), der in wenigen Stufen mit guter Ausbeute aus einfachen Edukten synthetisiert werden konnte, ließen sich der gemischtvalente Co^{II}-Co^I- und der Co^I-Co^I-Komplex nachweisen. Das UV/VIS-Spektrum und ESR-Befunde der gemischtvalenten Spezies sprechen für eine Delokalisation des einzelnen Elektrons. Die elektrokatalytische Reduktion von O₂ an Kohlenstoffelektroden, die mit **1** bedeckt sind, findet bei –0.34 V (vs. SCE) statt. R = CH₂C(CH₃)₃.

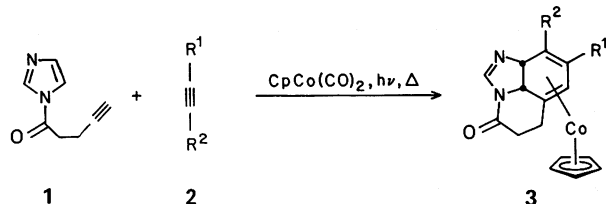


C. C. Leznoff*, H. Lam,
W. A. Nevin, N. Kobayashi,
P. Janda, A. B. P. Lever

Angew. Chem. 99 (1987) **1065**...1067

1,8-Naphthalin-verknüpfte cofaciale dimere Phthalocyanine

Nicht die C-C-, sondern die C-N-Doppelbindung von Imidazol-Derivaten wie **1** reagiert bei der Co-vermittelten [2+2+2]-Cycloaddition an Alkine **2**. Neben dieser Chemoselektivität ist auch eine hohe Regioselektivität bezüglich der Reste R¹ und R² (SiMe₃, Et, OMe, CO₂Me) sowie eine hohe Stereoselektivität bezüglich der Stellung des CpCo-Rests in **3** zu beobachten. Die Komplexe **3** lassen sich entmetallisieren und auch anderweitig transformieren.

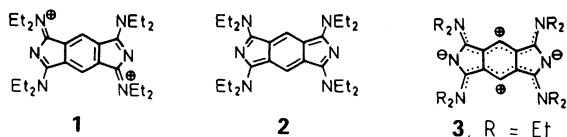


R. Boese, H.-J. Knölker,
K. P. C. Vollhardt*

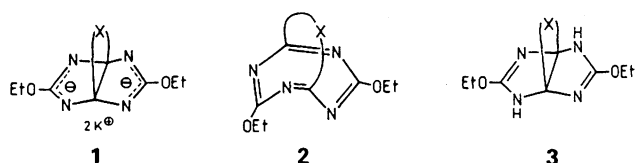
Angew. Chem. 99 (1987) **1067**...1068

Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen von Alkinen an Imidazole zu 3a,7a-Dihydrobenzimidazolen sowie eine neuartige Synthese von Chinolin-Derivaten

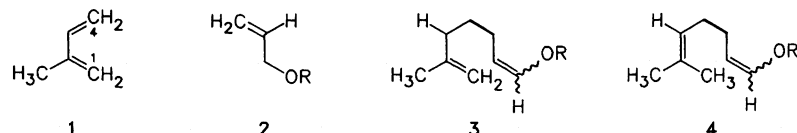
Ein neuer Zugang zu *s*-Indacen-Derivaten geht von Pyromellitimid aus, das sich in das Dikation **1** umwandeln läßt; daraus kann u.a. das 2,6-Diaza-*s*-indacen **2** hergestellt werden. **2** ist – mit Ausnahme der Ethylgruppen – planar. Die dipolare Grenzstruktur **3** veranschaulicht den Bindungszustand in **2**.



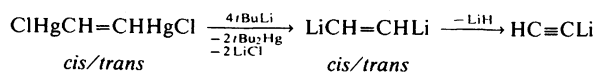
Als bishomo-antiaromatische 12 π -Elektronensysteme können die Dianionen **1** aufgefaßt werden, die durch Reduktion der 2,6-überbrückten 1,3,5,7-Tetrazocine **2** mit Kalium in flüssigem NH₃ oder durch Deprotonierung der Propellane **3** mit KO^tBu entstehen. Synthetisieren lassen sich die Verbindungen **2** und **3** einfach durch Kondensation von cyclischen 1,2-Diketonen und Harnstoff sowie nachfolgende Meerwein-Alkylierung. Tetraazasemibullvalene treten nicht auf.



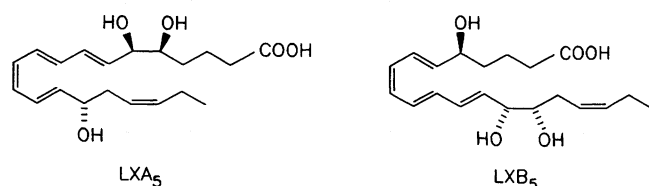
Bevorzugt angegriffen wird immer C4 von **1** bei (L)Fe⁰-katalysierten Reaktionen mit **2**. Ob dann aber das Produkt der 1,2-Addition **3** oder das der 1,4-Addition **4** überwiegt und wie groß der Anteil an den Produkten ist, die durch Angriff auf C1 entstehen, wird sehr stark von L beeinflusst, z. B. **3** : **4** für R = CH₂Ph: L = 2,2'-Bipyridin 73 : 27 (89% der Gesamtausbeute), 2,2'-Bichinolin 6 : 94 (64%). R = CH₂Ph, CH₂C₆H₁₁, Tetrahydropyranyl.



Durch doppelten Quecksilber-Lithium-Austausch unter Verwendung von *tert*-Butyllithium ist es erstmals gelungen, sowohl *cis*- als auch *trans*-1,2-Dilithioethylen herzustellen. Beide Verbindungen sind instabil und spalten Lithiumhydrid ab, die *cis*-Verbindung jedoch sehr viel rascher als die *trans*-Verbindung. Nachgewiesen wurden die Titelverbindungen durch Derivatisierung mit Dimethylsulfat.



Icosapentaensäuren und ihre Metabolite interessieren sowohl unter ernährungsphysiologischen als auch unter biomedizinischen Aspekten. Die Titelverbindungen waren bisher nur biosynthetisch in kleinsten Mengen erhältlich. Die erste Totalsynthese gelang nun stereokontrolliert in guten Ausbeuten. Schlüsselschritte waren eine Pd⁰-Cu^I-katalysierte Kupplung terminaler Alkine mit Vinylhalogeniden zum Icosanoid-Gerüst und die Lindlar-Hydrierung zum *Z*-Olefin.



F. Closs, R. Gompper*,
U. Nagel, H.-U. Wagner

Angew. Chem. 99 (1987) **1068** ... 1070

2,6-Diaza-*s*-indacene

R. Gompper*, H. Nöth*,
W. Rattay, M.-L. Schwarzensteiner,
P. Spes, H.-U. Wagner

Angew. Chem. 99 (1987) **1071** ... 1073

Propellane der Glykoluril-Reihe und
überbrückte Tetrazocine

J. M. Takacs*, L. G. Anderson,
G. V. B. Madhavan, F. L. Seely

Angew. Chem. 99 (1987) **1073** ... 1075

Ungewöhnliche ligandgesteuerte Regio-
selektivität in der eisenkatalysierten
Kupplung von Allylethern an 2-substitu-
ierte 1,3-Diene

A. Maercker*, T. Graule, W. Demuth

Angew. Chem. 99 (1987) **1075** ... 1076

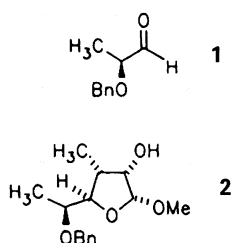
cis- und *trans*-1,2-Dilithioethylen

K. C. Nicolaou*, S. E. Webber,
J. Ramphal, Y. Abe

Angew. Chem. 99 (1987) **1077** ... 1079

Stereokontrollierte Totalsynthesen der
Lipoxine A₅ und B₅

Durch die dreistufige Sequenz Homoaldol-Reaktion, Epoxidierung, Methanolyse kann (S)-2-Benzylxypropanal **1** um eine 2-Hydroxy-3-methylpropanal-Einheit verlängert werden. Auf diese Weise können allgemein unnatürliche 3-Desoxy-3-methylaldosen in Form anomenreiner Methylfuranoside wie **2** mit freier 2-Hydroxygruppe hergestellt werden.

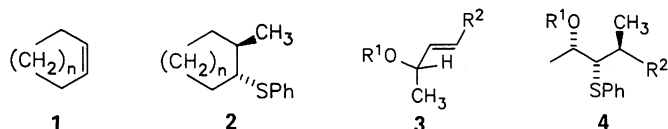


D. Hoppe*, G. Tarara, M. Wilckens,
P. G. Jones, D. Schmidt, J. J. Stezowski

Angew. Chem. 99 (1987) **1079** ... 1081

Enantioselektive Synthese von Methylfuranosiden unnatürlicher 3,6-Didesoxy-3-methyl-aldohexosen aus Milchsäureestern durch Homoaldol-Reaktion

Im Eintopfverfahren lassen sich aus cyclischen Olefinen wie **1**, $n = 1-3$, durch Chlorsulfonylierung und nachfolgende Alkylierung mit Lewis-sauren Organometall-Reagentien wie $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}/\text{TiCl}_4$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ stereospezifisch die *trans*-substituierten Produkte **2** aufbauen. Das Reaktionsprinzip läßt sich auf trisubstituierte Olefine und α -chirale 1,2-disubstituierte Olefine wie **3** übertragen, wobei im letztgenannten Fall hohe Regio- und Stereoselektivität auftritt (Bildung von **4**). Das Zusammenspiel von 1,2-asymmetrischer Induktion und *trans*-Stereospezifität führt zu definierter 1,3-Stereorelation.



M. T. Reetz*, T. Seitz

Angew. Chem. 99 (1987) **1081** ... 1082

Regio- und stereoselektive Carbosulfonylierung von Olefinen

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Houben-Weyl kontrovers

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie.

Band E18/Teil 1 und 2. Organo- π -metall-Verbindungen als Hilfsmittel in der organischen Chemie

J. Falbe

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie.

Band XIII/9a: Organometallverbindungen von Mn, Re, Fe, Ru, Os und Pt;

Band XIII/9b: Organometallverbindungen von Co, Rh, Ir, Ni und Pd

H. Bönemann

Angew. Chem. 99 (1987) **1083**

H. Werner

Angew. Chem. 99 (1987) **1083**

Zuckermans Handbuch der Anorganischen Chemie

- „timely, critical, comprehensive“?

Inorganic Reactions and Methods.

Vol. 1, Pt. 1: The Formation of Bonds to Hydrogen;

Vol. 15: Electron-Transfer and Electrochemical Reactions; Photochemical and Other Energized Reactions

J. J. Zuckerman

H. Schmidbaur

Angew. Chem. 99 (1987) **1084**

Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry

J. H. Futrell

H. Schwarz

Angew. Chem. 99 (1987) **1085**

Syntheses of Fluoroorganic Compounds

I. L. Knunyants, G. G. Yakobson

G. Siegemund

Angew. Chem. 99 (1987) **1085**

Modern Synthetic Methods 1986. Vol. 4

R. Scheffold

H.-J. Altenbach

Angew. Chem. 99 (1987) **1086**

Structural Methods in Inorganic Chemistry

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock

K. Dehnicke

Angew. Chem. 99 (1987) **1086**

Biotechnology. A Comprehensive Treatise in 8 Volumes.

Vol. 4: Microbial Products II

H.-J. Rehm, G. Reed

B. P. Sharma

Angew. Chem. 99 (1987) **1087**

Principles of Polymer Composites

A. A. Berlin, S. A. Volfson, N. S. Enikolopian, S. S. Negmatov

M. Heym

Angew. Chem. 99 (1987) **1088**

Trace Analysis. Spectroscopic Methods for Molecules

G. D. Christian, J. B. Callis

M. Grasserbauer

Angew. Chem. 99 (1987) **1088**

Methods of Enzymatic Analysis.

Vol. X: Antigens and Antibodies 1;

Vol. XI: Antigens and Antibodies 2;

Vol. XII: Drugs and Pesticides;

Cumulated Subject Index

H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl

The Manipulation of Air-Sensitive Compounds

D. F. Shriver, M. A. Drezdron

Von CA bis CAS ONLINE

H. Schulz

Anorganische Synthesechemie.

Ein integriertes Praktikum

B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther

Schrödinger. Centenary Celebration of a Polymath

C. W. Kilmister

Elektrochemische Analytik

G. Henze, R. Neeb

Aromaticity

P. J. Garratt

Molecular Structure and Energetics.

Vol. 1: Chemical Bonding Models;

Vol. 3: Studies of Organic Molecules

J. F. Liebman, A. Greenberg

Organosilicon Chemistry

S. Pawlenko

Principles of Electrochemistry

J. Koryta, J. Dvorak

E. S. Simon,

G. M. Whitesides

Angew. Chem. 99 (1987) **1089**

T. Laube

Angew. Chem. 99 (1987) **1090**

J. Gasteiger

Angew. Chem. 99 (1987) **1090**

W. A. Schenk

Angew. Chem. 99 (1987) **1091**

P. Schuster

Angew. Chem. 99 (1987) **1092**

P. Valenta

Angew. Chem. 99 (1987) **1092**

D. Hasselmann

Angew. Chem. 99 (1987) **1093**

D. Ginsburg

Angew. Chem. 99 (1987) **1094**

H.-U. Reißig

Angew. Chem. 99 (1987) **1095**

J. Heinze

Angew. Chem. 99 (1987) **1096**

Neue Geräte und Chemikalien A-322

Bezugsquellen A-333

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

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. Göllitz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 6023 15
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328

Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Tel. (06201) 602-0
Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 602 328

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Adressänderungen 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.

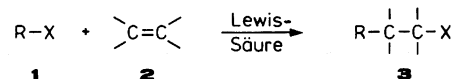
GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

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.

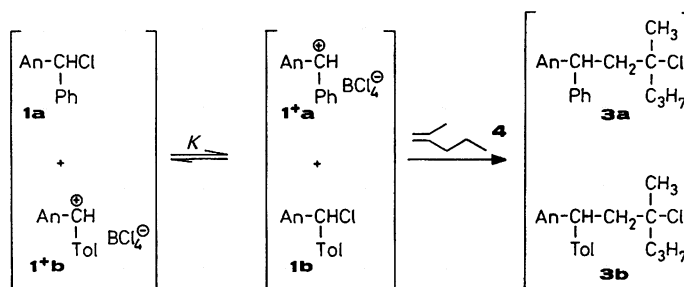
Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens 3 Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

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.



Treten bei derartigen Reaktionen Carbenium-Ionen nur in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen auf, ist die selektive Bildung von 1:1-Produkten nur dann möglich, wenn die Reaktanten **1** rascher ionisieren als die Produkte **3**^[1]. Läßt man die Bedingung $\Delta G^0(\text{Ionisation}) \gg 0$ fallen, ergeben sich andere Gesetzmäßigkeiten, und die obige Regel erweist sich als Spezialfall eines allgemeineren Reaktionsprinzips^[2]. Wir zeigen nun an einer Modellreaktion, wie durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration die relativen Reaktivitäten von Alkylierungsmitteln gesteuert und sogar umgekehrt werden können (siehe Schema 1).



Schema 1. An = *p*-Methoxyphenyl, Tol = *p*-Tolyl.

Gibt man zu einer Lösung der Diarylmethylchloride **1a** (0.40 mmol) und **1b** (0.80 mmol) in Dichlormethan 5 Äquivalente Bortrichlorid (6.0 mmol) sowie 0.20 mmol 2-Methyl-1-penten **4**, entstehen die beiden 1:1-Addukte **3a** und **3b** im Verhältnis 2.98 : 1. Die daraus berechnete^[3] Konkurrenzkonstante $k_a/k_b = 7.2$ ähnelt dem Verhältnis der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (7.06)^[4] der Reaktionen von **1+a** und **1+b** mit **4**, da unter diesen Bedingungen beide Diarylmethylchloride vollständig ionisiert vorliegen.

Verringert man die BCl₃-Konzentration, sinkt die relative Reaktivität a/b; sie nimmt bei 0.05 Äquivalenten BCl₃

Steuerung der relativen Elektrophilie von Alkylierungsmitteln durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration**

Von Herbert Mayr*, Christian Schade, Monika Rubow und Reinhard Schneider

Professor George A. Olah zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Alkylhalogeniden **1** an Alkene **2** ist eine einfache Methode zur Knüpfung von CC-Bindungen.

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. C. Schade, M. Rubow, Dipl.-Chem. R. Schneider
Institut für Chemie der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C. S. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kekulé-Stipendium.

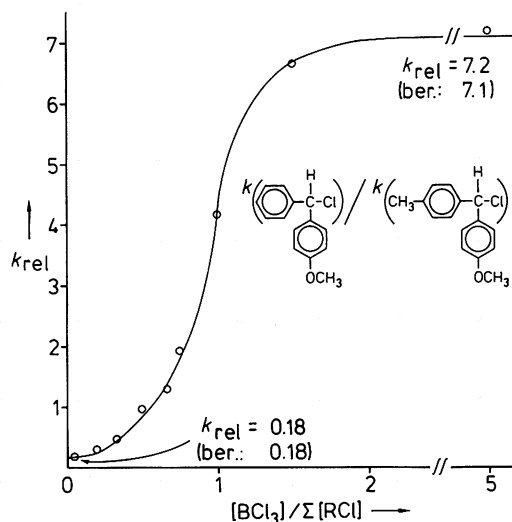


Abb. 1. Relative Reaktivität der Diarylmethylchloride **1a/b** gegenüber 2-Methyl-1-penten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lewis-Säure (CH₂Cl₂/–70°C).

den Wert 0.18 an (Abb. 1). Das weniger reaktive Carbenium-Ion 1^+b reagiert nun bevorzugt, da es in dem vorgelagerten Gleichgewicht in größerer Konzentration vorliegt (Curtin-Hammett-Situation^[5]). Einen theoretischen Wert von 0.18 ermittelt man für die Konkurrenzkonstante bei niedriger Katalysator-Konzentration, indem man das Verhältnis $k(1^+a)/k(1^+b)$ mit der NMR-spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K = ([1^+a][1b])/([1a][1^+b]) = 0.025$ multipliziert.

Der Reaktivitätsunterschied zweier Elektrophile wird um so größer, je stärker sich ihre freien Standard-Ionisationsenthalpien ($\Delta\Delta G^\circ_{\text{ionisation}}$) unterscheiden. Unter den Bedingungen weitgehender Ionisation ist das *p*-Phenoxy-substituierte Benzhydryl-Kation 5400mal reaktiver als das bis-*p*-methoxy-substituierte Benzhydryl-Kation, während in Gegenwart katalytischer Mengen Lewis-Säure die relative Reaktivität 0.016 beträgt (Abb. 2).

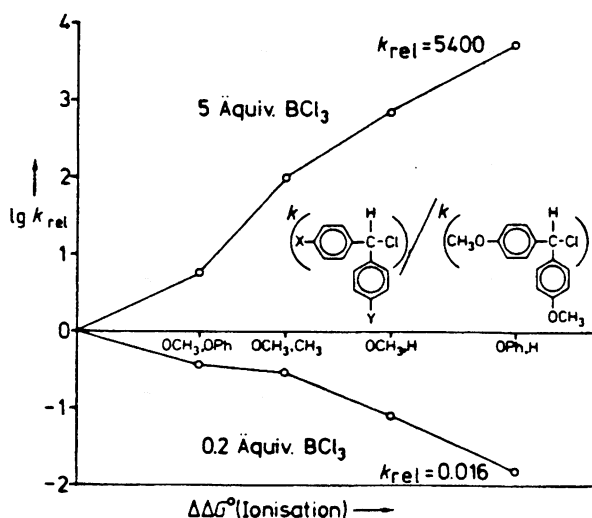


Abb. 2. Relative Reaktivität *para*-substituierter Diarylmethylchloride gegenüber 2-Methyl-1-penten in Gegenwart katalytischer Mengen der Lewis-Säure (unten) und bei vollständiger Ionisation (oben) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/-70^\circ\text{C}$).

Die hier geschilderte Konkurrenz-Situation liegt generell bei elektrophilen Alkylierungen des Typs $1 + 2 \rightarrow 3$ vor. Die Paare $1/1^+$ und $3/3^+$ konkurrieren um das Alken 2, und es hängt von der Größe der jeweiligen Konkurrenzkonstanten ab, ob es zur selektiven Bildung von $3/3^+$ oder zur Polymerisation kommt. Daraus ergeben sich folgende Regeln:

- A: Ist das Carbenium-Ion 1^+ weniger stabilisiert als 3^+ [d. h. $\Delta G^\circ_{\text{ionisation}}(1) > \Delta G^\circ_{\text{ionisation}}(3)$] benötigt man für die selektive Bildung von 1:1-Produkten mindestens äquivalente Mengen einer vollständig ionisierenden Lewis-Säure.
- B: Ist das Carbenium-Ion 1^+ besser stabilisiert als 3^+ [d. h. $\Delta G^\circ_{\text{ionisation}}(1) < \Delta G^\circ_{\text{ionisation}}(3)$] erreicht man mit (katalytischen Mengen) einer möglichst schwachen Lewis-Säure die höchste Selektivität für die Bildung der 1:1-Produkte.

Da $\Delta H^\circ (\approx \Delta G^\circ + \text{Konst.})$ der Ionisation von Alkylchloriden und ΔG° ihrer Solvolysereaktionen einander proportional sind^[6], ist Regel B den früheren Alkylierungsregeln^[1a,b] äquivalent, deren Gültigkeitsbereich auf Systeme mit geringem Ionisationsgrad beschränkt war. Die nun erweiterten Regeln haben sich bei elektrophilen Carboxylierungen und Carbonylierungen von Olefinen sowie bei einer neuen Cyclopropen- und Cyclopropenon-Synthese

durch Addition von Trichlorcyclopropenyl-Ionen an Olefine als nützlich erwiesen^[7].

Eingegangen am 26. Mai 1987 [Z 2261]

- [1] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 184; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1159; c) H. Mayr, H. Klein, G. Kolberg, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2555.
- [2] H. Mayr, R. Schneider, R. Pock, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 3 (1986) 19.
- [3] a) R. Huisgen: *Ausführung kinetischer Versuche in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band III/1*, Thieme, Stuttgart 1970, S. 144; b) C. K. Ingold, F. R. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1949, 575.
- [4] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
- [5] a) D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.* 15 (1954) 111; b) L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1970; c) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* 83 (1983) 83.
- [6] E. M. Arnett, C. Petro, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 522.
- [7] a) H. Mayr, U. von der Brüggen, *Chem. Ber.*, im Druck; b) K. Musigmann, H. Mayr, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4517.