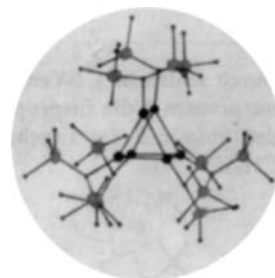


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

101 (1989) 1

**Das Titelbild zeigt** die Struktur von Hexakis[bis(trimethylsilyl)methyl]hexagermaprisman. Die Synthese dieses ersten Hexagermaprisman ist ein Ergebnis der Suche nach Polyhedranen mit Gerüsten aus schweren Hauptgruppenelementen. Dieser seit einigen Jahren blühende Zweig der Anorganischen Chemie dürfte auch in der nächsten Zeit mit weiteren Überraschungen aufwarten. Im Titelbildmolekül, das  $D_{3h}$ -Symmetrie hat, sind alle Ge–Ge-Bindungen im Vergleich zu denen in anderen Polygermanen stark aufgeweitet. Überrascht hat ferner, daß – anders als in Kohlenstoff-Analoga – die Bindungen in den Dreiecken länger sind als in den Rechtecken. Mehr über diese chemische Filigranarbeit berichten H. Sakurai et al. auf S. 97 ff.



## Aufsätze

**Den Verlust an Tritium**, das für die Fusion [Reaktion (a)] benötigt wird und mit den dabei gebildeten Neutronen gemäß Reaktion (b) aus  $^7\text{Li}$  erzeugt werden kann, im Brennstoffkreislauf so gering wie möglich zu halten, ist ein ganz wesentlicher Gesichtspunkt bei der Entwicklung eines Fusionsreaktors. Welche Lösungsansätze für dieses und eine Reihe anderer chemischer Probleme der Fusionstechnologie gemacht wurden, beschreibt dieser Beitrag.



H. J. Ache\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 1...21

Chemische Aspekte der Fusionstechnologie

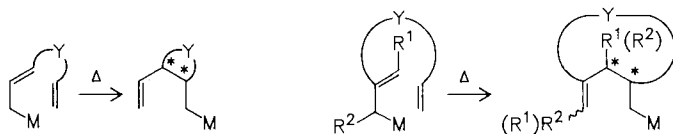
**Hauptkettenchiralität ist die Chiralität eines Polymers**, die allein auf der konfigurativen oder konformativen Anordnung in der Hauptkette beruht. Systematische Symmetriebetrachtungen hatten ein überraschendes Ergebnis: Auch bei Polymeren aus 1-substituierten und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen – den technisch wichtigsten Polymeren – treten zahlreiche chirale Strukturtypen auf, die bei Vorliegen eines einheitlichen Enantiomers auch optische Aktivität erwarten lassen. Durch eine asymmetrische Cyclopolymerisation konnten bestimmte Strukturtypen als optisch aktive Co- oder Homopolymere realisiert werden, z. B. Copolymere von Styrol-Methylmethacrylat oder auch Polystyrol.

G. Wulff\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) 22...38

Hauptkettenchiralität und optische Aktivität von Polymeren aus C-C-Ketten

**Bis vor wenigen Jahren kaum bekannt**, entwickelten sich intramolekulare Varianten von Metallo-En-Reaktionen in jüngster Zeit auf beeindruckende Weise. Die beiden möglichen Reaktionstypen sind unten skizziert: Das Enophil ist entweder mit dem endständigen oder dem zentralen C-Atom des Metallo-Ens verbunden. Der strategische Einsatz stereoselektiver Magnesium-En-Cyclisierungen ermöglicht ergiebige Synthesen zahlreicher, strukturell sehr verschiedener Naturstoffe, z. B. Sesquiterpene, Alkaloide, Riechstoffe, insekteneigene Abwehrstoffe, Fungitoxine.

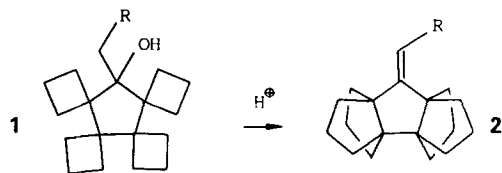


## Zuschriften

**Ein Sulfid-Ion im Zentrum eines Ni<sub>6</sub>-Prismas**, das zusätzlich von zwei Ni-Atomen überdacht ist, sowie neun  $\mu_2$ -S*t*Bu-Brücken kennzeichnen die Struktur von **1**. Als mittlere Oxidationsstufe für Nickel im diamagnetischen **1** resultiert +1.25. Das Anion **1** ist der erste reine Nickel-Schwefel-Komplex mit Nickel in einer ungewöhnlichen Oxidationsstufe. Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Thiolatoliganden *i*PrS<sup>−</sup> dagegen wird der neutrale, Ni<sup>2+</sup> enthaltende Komplex **2** gebildet.

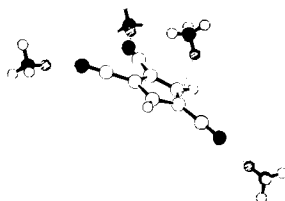


**Durch achtfache 1,2-Verschiebungen** entstehen aus den funktionalisierten Tetraspiranen **1** die Bispropellane **2**. Die säureinduzierten Umlagerungen wurden aufgrund der Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen gefunden (R = H, CH<sub>3</sub>).



**Während Organolithiumverbindungen normalerweise als Kontaktionenpaare kristallisieren**, sind in [Fluorenyllithium · 2 Ethylendiamin]<sub>∞</sub> Kation und Anion durch Lösungsmittelmoleküle getrennt. Besonders bemerkenswert ist der röntgenographische Nachweis von N–H...C-Wasserstoffbrücken zu einem „nackten“ Carbanion. Da Anion und Kation mit denselben Lösungsmittelmolekülen in Wechselwirkung treten, kann die Festkörperstruktur der Titelverbindung als Modell für ein solvens-verbrücktes („solvent-shared“) Ionenpaar dienen.

**Die erstmals im Kristall gefundene H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>–H...C-Wasserstoffbrücke** entspricht Vorstellungen, die Cram für den Mechanismus des unter außergewöhnlich hoher Retention (*k<sub>A</sub>/k<sub>Rac</sub>* = 148) verlaufenden D/H-Austausches bei einem Fluorenylderivat mit NH<sub>3</sub> entwickelt hat. Jedes Nitril-N-Atom der Titelverbindung ist über eine H-Brücke an ein NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion gebunden, und jedes NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion bildet drei H-Brücken zu Nitril-N-Atomen sowie eine zu einem Cyclopentadienid-C-Atom. Das Bild rechts zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur (●: N; ⊙: H in Wasserstoffbrücke).



W. Oppolzer\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **39**...53

Intramolekulare stöchiometrische (Li, Mg, Zn) und katalytische (Ni, Pd, Pt) Metallo-En-Reaktionen in der Organischen Synthese [Neue synthetische Methoden (75)]

T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **54**...55

Nickelkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Thiolatoliganden:

[Ni<sub>8</sub>S(SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>9</sub>]<sup>−</sup>, ein gemischtvalenter Nickel(sulfid)thiolat-Cluster, und [Ni<sub>4</sub>(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>8</sub>], ein homoleptisches Nickelthiolat

L. Fitjer\*, U. Quabeck

*Angew. Chem.* 101 (1989) **55**...57

Von Tetraspiranen zu Bispropellanen

S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **57**...58

Modell eines solvens-verbrückten Ionenpaares mit N–H...C-Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Carbanion – Kristallstruktur von [Fluorenyllithium · 2 Ethylendiamin]<sub>∞</sub>

S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **58**...59

Wasserstoffbrücken zwischen einem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion und einem Carbanion – Kristallstruktur von Ammonium-1,2,4-tricyclopentadienid

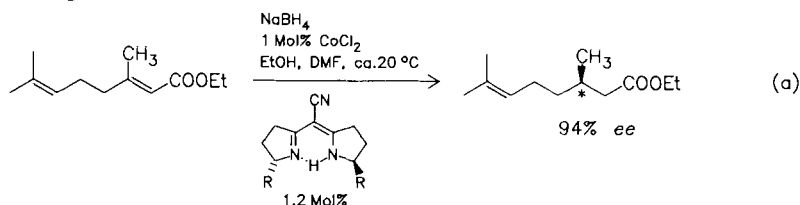
**Ein reiner Ge-MFI-Zeolith sollte nur schwer herstellbar sein.** Dies ist die Schlußfolgerung einer Studie über die Möglichkeiten und Auswirkungen des Si/Ge-Austauschs in Si-MFI-Zeolithen. Erhitzt man z. B. das Gemisch  $\text{GeCl}_4\text{-SiO}_2\text{-HF-0.5 Pr}_4\text{NBr-8 CH}_3\text{NH}_2\text{-35 H}_2\text{O}$  15 h auf 180°C, so resultiert ein Feststoff mit MFI-Struktur, der nach Calcinieren die Zusammensetzung  $\text{Si}_{63}\text{Ge}_{33}\text{O}_{192}$  hat. Der unerwartet hohe Ge-Gehalt überschreitet alle bisher beobachteten Substitutionsgrade bei MFI-Zeolithen.

Z. Gabelica\*, J.-L. Guth

*Angew. Chem.* 101 (1989) **60**...61

Ein Silicogermanat mit einem Si:Ge-Verhältnis  $\geq 2$  – ein neuartiger MFI-Zeolith

**Hohe Enantioselektivitäten (bis 96% ee), praktisch quantitative chemische Ausbeuten und milde Reaktionsbedingungen** zeichnen die Titelreaktion aus. Sie eignet sich z. B. zum Aufbau isoprenoider Ketten, wie sie in den Vitaminen E und K<sub>1</sub> vorkommen. Ein Beispiel ist Reaktion (a),  $\text{R} = \text{CH}_2\text{O-SiMe}_2\text{tBu}$ .

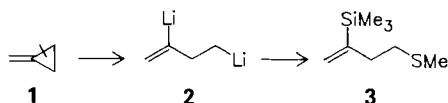


U. Leutenegger, A. Madin, A. Pfaltz\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **61**...62

Enantioselective Reduktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester mit  $\text{NaBH}_4$  und katalytischen Mengen chiraler Cobalt-Semicorrinkomplexe

**Schon bei Raumtemperatur reagiert 1 bereitwillig mit Lithiumpulver** unter Spaltung einer  $\sigma$ -Bindung zu dem ungewöhnlich stabilen 2,4-Dilithio-1-buten 2. Dieses spaltet im Gegensatz zu 1,3-Dilithiopropan kein Lithiumhydrid ab, so daß es gründlich NMR-spektroskopisch untersucht und unter anderem in zwei Stufen mit  $\text{Me}_2\text{S}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu 3 umgesetzt werden konnte.

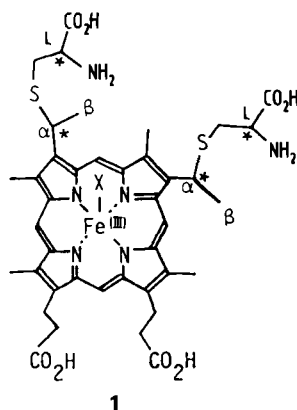


A. Maercker\*, K.-D. Klein

*Angew. Chem.* 101 (1989) **63**...64

Stabile offenkettige 1,3-Dilithium-Verbindungen durch die Reaktion von Methylencyclopropanen mit Lithiumpulver: 2,4-Dilithio-1-butene

**Auch neutrale Evolution hat gewissen Erfordernissen zu genügen.** Dies zeigt die Tatsache, daß 1, die prosthetische Gruppe von eukaryontischem Cytochrom c, aus *Saccharomyces cerevisiae*, Thunfisch, Huhn und Pferd immer das gleiche der vier möglichen Diastereomere ist. Dies macht den Erhalt von Moleküleigenschaften verständlicher, der notwendig ist, damit beispielsweise zwei Cytochrome c, die sich in 45 von 110 Aminosäureresten unterscheiden, sehr ähnliche Reaktionsmechanismen aufweisen können.

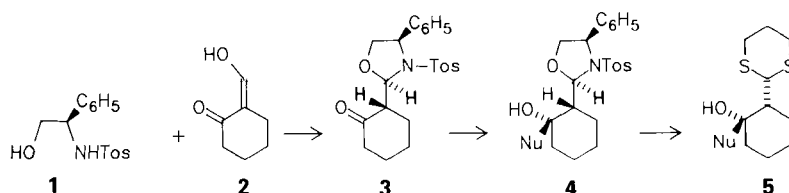


S. Kojo\*, K. Fukunishi, I. Tsukamoto

*Angew. Chem.* 101 (1989) **64**...65

Erhalt der Konfiguration bei der nicht-Darwinistischen Evolution von Cytochrom c

**Zwei neue stereogene Zentren** entstehen bei der Kondensation des Sulfamids 1 mit dem Enol 2 zum Oxazolidin 3, das Carbanionderivate MNu unter hoher diastereofacialer Selektivität zu 4 addiert. Die Abspaltung des chiralen Hilfsstoffs mit 1,3-Propandithiol führt zu diastereo- und enantiomerenreinen Aldehydderivaten 5. Alle Schritte verlaufen praktisch stereospezifisch.

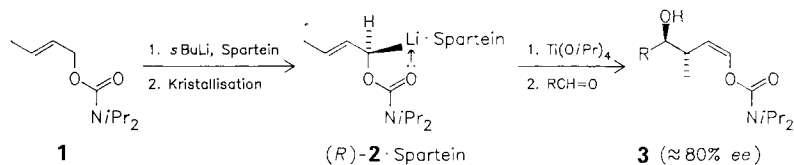


I. Hoppe, D. Hoppe\*, C. Wolff, E. Ebert\*, R. Herbst

*Angew. Chem.* 101 (1989) **65**...67

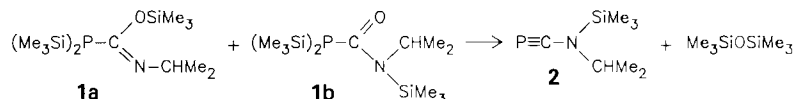
3-Arylsulfonyloxazolidine als chirale Template; asymmetrische Synthese von 2-substituierten 2-Hydroxycyclohexancarbaldehyden aus 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon

**Eine asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung** des primär aus **1** entstehenden konfigurationslabilen racemischen Lithiumkomplexes **2** ermöglicht die Gewinnung von kristallinem (*R*)-**2**·Sparteïn. Dies sowie die Ummetallierung von (*R*)-**2**·Sparteïn (als Feststoff!) zum konfigurationsstabilen Titanderivat sind entscheidend für die Titelreaktion. (*R*)-**2** ist nicht nur als chirales Homoenolat von Interesse, sondern auch als *anti*-selektives, mit guter reagenkontrollierter Stereoselektivität addierendes Propanalenolat-Äquivalent; ein Beispiel ist die Umsetzung zu **3**.

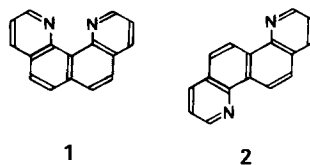


**Ein Teil Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf 60 Teile Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genügt**, um eine empfindliche Reaktion der Thermokraft  $\Theta$  von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf eine Änderung des Sauerstoffdrucks zu erzielen. Die unter 900 K stabile  $\beta$ -Phase der festen Lösung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein erfolversprechendes Material für Sauerstoffsensoren, die bei relativ niedrigen Temperaturen und ohne die Notwendigkeit eines Sauerstoffreferenzdrucks arbeiten. Die Ursache für die schnelle und reversible Änderung der Thermokraft in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ist noch unbekannt.

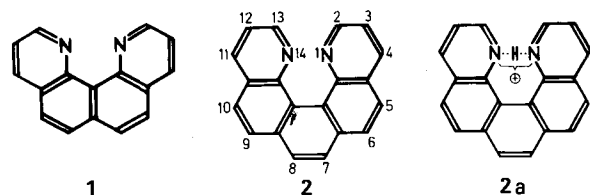
**Die Phosphaalkinchemie blüht!** *N*-Isopropyl-*N*-trimethylsilylaminophosphathin **2** ist das erste bei Raumtemperatur stabile aminosubstituierte Phosphaalkin. Es läßt sich durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Isopropylisocyanat – Bildung von **1a,b** – und nachfolgende Hexamethyldisiloxan-Abspaltung herstellen. Seine Struktur ist durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie eine Diels-Alder-Reaktion gesichert.



**Nahezu planar sind die beiden Titelverbindungen **1** und **2**** im Kristall. Durch Röntgenstrukturanalyse beider Verbindungen konnten über Jahrzehnte bestehende Unsicherheiten bezüglich Synthese und Strukturzuordnung ausgeräumt werden. Bei der extrem starken und auch kinetisch aktiven Base **1** fällt der große zentrale äußere Winkel der Naphthalineinheit auf (125.4°), der einen relativ großen N...N-Abstand (272.8 pm) ermöglicht.



**Trotz nahezu gleicher N...N-Abstände in **1** und **2**** (272.8 bzw. 270.5 pm) ist die Basizitätskonstante von **2** um fast zwei Zehnerpotenzen geringer als die von **1**. Ursache dürfte die helicale Struktur von **2** sein, die für die freie Base die destabilisierende „lone-pair“-Wechselwirkung der N-Atome nahezu aufhebt und für **2a** eine N...H...N-Brücke entlang der Vorzugsrichtungen der „lone pairs“ der N-Atome verhindert.



D. Hoppe\*, O. Zschage

*Angew. Chem.* 101 (1989) **67**...69

Asymmetrische Homoaldol-Reaktion durch enantioselektive Lithiierung eines prochiralen 2-Butenylcarbamats

A. V. Chadwick, W. Zhou, J. M. Thomas\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **69**...70

Die Thermokraft fester Lösungen von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Grundlage für einen neuen Sauerstoffsensor

R. Appel\*, M. Poppe

*Angew. Chem.* 101 (1989) **70**...71

Ein stabiles aminosubstituiertes Phosphaalkin

C. Krieger, I. Newsom, M. A. Zirnstein, H. A. Staab\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **72**...73

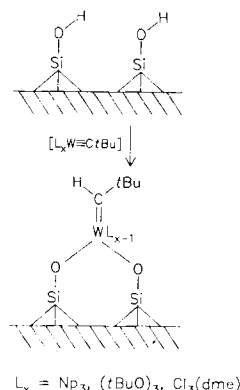
Strukturen von Chino[7,8-*h*]chinolin und Chino[8,7-*h*]chinolin

H. A. Staab\*, M. A. Zirnstein, C. Krieger

*Angew. Chem.* 101 (1989) **73**...75

Benzo[1,2-*h*:4,3-*h'*]dichinolin („1,14-Diaza[5]helicen“): Synthese, Struktur und Eigenschaften

**Reaktion der Oberflächen-SiOH-Gruppen von Kieselgel mit  $[L_3W \equiv C tBu]$ ,  $L = tBuO$ ,  $Cl$ ,  $tBuCH_2$ , ergibt bei Raumtemperatur lagerfähige heterogene Metathesekatalysatoren, die oberhalb 100°C eingesetzt werden können. Die Umsetzung der Carbinokomplexe mit dem reduzierten Phillips-Katalysator ergibt keine besonders metathese-aktiven Produkte. Das Bild rechts zeigt die Vorstellungen vom Mechanismus der Katalysatorsynthese.**

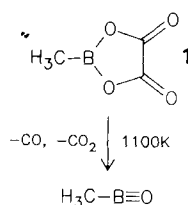


K. Weiss\*, G. Löbel

*Angew. Chem.* 101 (1989) **75**...77

Heterogene, metathese-aktive Schrock-Carbenkomplexe durch Reaktion von Carbinwolfram(IV)-Komplexen mit Kieselgel

**Als Analogon von Acetonitril** kann die Titelverbindung betrachtet werden, die durch energetisch günstige CO- und CO<sub>2</sub>-Eliminierung aus 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion **1** erzeugt wurde. Das CBO-Gerüst ist linear, und es liegt eine BO-Dreifachbindung vor. Nach den Befunden dieser Studie sollten sich R<sub>3</sub>C-B≡O-Verbindungen mit sperrigen Alkyl- oder Arylresten isolieren lassen.

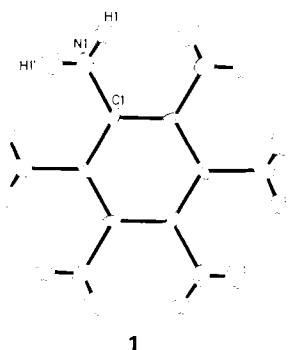


H. Bock\*, L. S. Cederbaum\*,  
W. von Niessen, P. Paetzold\*,  
P. Rosmus, B. Solouki

*Angew. Chem.* 101 (1989) **77**...78

Methylboroxid  $H_3C-B \equiv O$

**S<sub>6</sub>-Symmetrie für die Struktur geringster Energie** folgt aus dem Vergleich röntgenstrukturanalytischer und IR-spektroskopischer Daten von **1** mit theoretischen Werten. Damit erfüllt **1** eine wichtige Bedingung für Verbindungen, die als Radikalionen einen Ferromagnetismus aufweisen, der nur auf Elektronen in p-Orbitalen zurückzuführen ist. Derartige Verbindungen müssen so symmetrisch sein, daß ihr HOMO entartet ist, d.h. sie müssen D<sub>2d</sub>-Symmetrie oder eine drei- oder mehrzählige Drehachse haben.

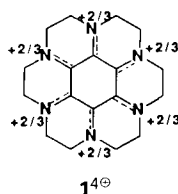


D. A. Dixon\*, J. C. Calabrese,  
J. S. Miller\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **79**...81

Struktur von Hexaaminobenzol

**Die Aromatizität des Benzolkerns** bleibt weitgehend erhalten, wenn **1** zu **1<sup>4+</sup>** oxidiert wird. Dies ergab ein Vergleich experimenteller und berechneter Strukturparameter, die am besten mit nebenstehender Resonanzstruktur für **1<sup>4+</sup>** in Einklang sind. Der für **1<sup>4+</sup>** prinzipiell vorstellbare Triplett-Grundzustand wurde jedoch nicht gefunden.

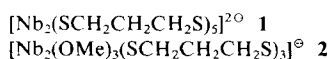
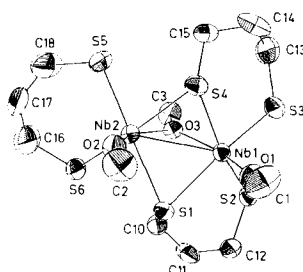


D. A. Dixon\*, J. C. Calabrese,  
R. L. Harlow, J. S. Miller\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **81**...82

Die Struktur des Tetrakations von Hexaazaoctadecahydrocoronen, einem einfachen Benzolderivat

**Die Größe des Chelattrings bestimmt die Reaktivität** von Nb<sup>V</sup>-Komplexen: Während  $[Ph_4P][Nb(SCH_2CH_2S)_3]$  in Acetonitril völlig stabil ist, findet bei dem homologen Titelkomplex eine reduktive Dimerisierung statt. Das primär entstehende Anion **1** reagiert mit Methanol weiter zu **2**, das als Ph<sub>4</sub>P-Salz isoliert wurde; die Struktur dieses Anions ist rechts abgebildet.



K. Tatsumi\*, Y. Sekiguchi,  
M. Sebata, A. Nakamura\*,  
R. E. Cramer, T. Chung

*Angew. Chem.* 101 (1989) **83**...84

Selbstreduktion von  $[Ph_4P][Nb(SCH_2CH_2CH_2S)_3]$  unter Bildung eines Nb<sub>2</sub><sup>IV</sup>-Komplexes

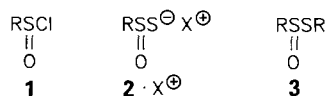
**Signifikant beeinflusst wurde die Barrierenhöhe für die Tautomerie** der inneren Protonen von Porphyrin durch spezifische Reduktion der Pyrrolringe.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch wurde in den Tetraphenylderivaten von Chlorin und Bakteriochlorin ein aromatischer Ringstrom festgestellt, in dem von Isobakteriochlorin dagegen fehlt er weitgehend. Die Aktivierungsbarriere wird bei der Hydrierung eines Pyrrolrings ca.  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher. Bei der Hydrierung zweier benachbarter Ringe entsteht ein System, in dem erstmals für eine intramolekulare Protonenübertragung zwei symmetrische Doppelminimumpotentiale unterschiedlicher Barrierenhöhe nachgewiesen wurden.

M. Schlabach, H. Rumpel,  
H.-H. Limbach\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **84** ... 87

Untersuchung der Tautomerie  $^{15}\text{N}$ -markierter Hydroporphyrine durch dynamische NMR-Spektroskopie

**Relativ stabil sind die Thiosulfinate 2**, die aus den Sulfinsäurechloriden 1 mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Alkylaminen zugänglich sind. Die für eine Chiralität von 2 erforderliche pseudo-tetraedrische Koordination des zentralen Schwefelatoms konnte für das Salz mit  $\text{R} = \text{Adamantyl}$  und dem (*S*)-Benzylthiuronium-Ion als Kation röntgenographisch belegt werden. Aus 2 ließen sich unter anderem Thiosulfinsäureester 3 herstellen ( $\text{R} = t\text{Bu}$ , Adamantyl, Triptyceny).

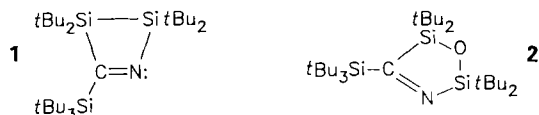


M. Mikołajczyk\*, P. Łyżwa,  
J. Drabowicz, M. Wieczorek, G. Bujacz

*Angew. Chem.* 101 (1989) **87** ... 88

Thiosulfinsäuren, eine neue Klasse chiraler Organoschwefelverbindungen

**Die erste [2 + 2]-Cycloaddition an die CN-Dreifachbindung** wird bei der Umsetzung von Tetra-*tert*-butyldisilen mit  $t\text{Bu}_3\text{SiCN}$  zu 1 beobachtet. Dagegen führt die analoge Reaktion mit dem Isocyanat  $t\text{Bu}_3\text{SiNCO}$  unter Umlagerung zur Fünfring-Verbindung 2. Beide Heterocyklen sind durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

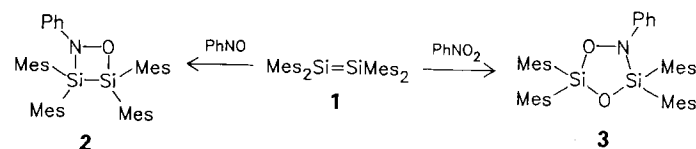


M. Weidenbruch\*, B. Flintjer,  
S. Pohl, W. Saak

*Angew. Chem.* 101 (1989) **89** ... 90

Disilen- versus Silandiyl(„Silylen“-)Additionen an CN- und NCO-Bindungen

**Durch INEPT-INADEQUATE- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie** konnte die Konstitution der beiden neuen Heterocyklen 2 und 3 geklärt werden. 2 entsteht durch [2 + 2]-Cycloaddition von Nitrosobenzol an Tetramesityldisilen 1 und 3 durch Umsetzung von Nitrobenzol mit 1.

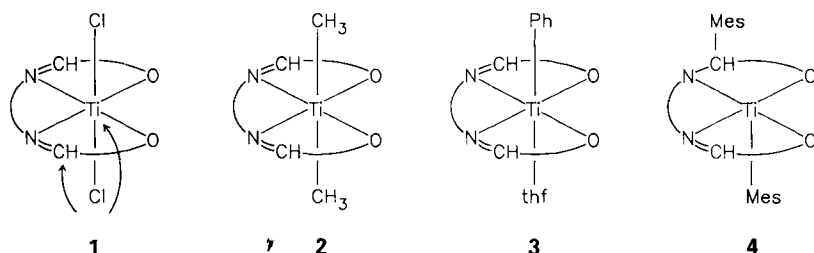


G. R. Gillette, J. Maxka, R. West\*

*Angew. Chem.* 101 (1989) **90** ... 91

Synthese der neuartigen Ringsysteme 1,2,3,4-Oxazadisiletidin und 1,3,4,2,5-Dioxazadisilolidin

**Sowohl am Liganden als auch am Zentralatom** kann der  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplex  $[\text{Ti}(\text{salen})\text{Cl}_2]$  1 von Nucleophilen angegriffen werden. Je nach Reagens und Bedingungen entstehen z. B. die Organotitan-Verbindungen 2–4 ( $\text{salen} = N,N'$ -Ethylenbis(salicylidiminato)).



C. Floriani\*, E. Solari,  
F. Corazza, A. Chiesi-Villa, C. Guastini

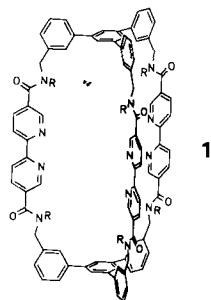
*Angew. Chem.* 101 (1989) **91** ... 93

Eine *trans*- $\text{Me}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindung mit oktaedrisch koordiniertem Ti-Atom: Alkylierungen und Arylierungen von  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexen mit Schiff-Basen

MBP

*Angew. Chem.* 101 (1989) **93**...94

**Die Wirtverbindung 1 mit einem konischen Hohlraum** bindet, wie auch zwei verwandte Wirte, Trihydroxybenzole, die dadurch gegenüber Oxidation auffallend stabilisiert werden. Die Ergebnisse sprechen für eine mehrfache Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wirt und Gast im Hohlraum.

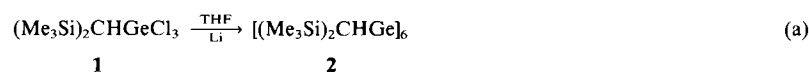


*Angew. Chem.* 101 (1989) **95**...96

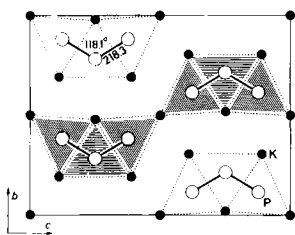
**Als unerwartet stabil** gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und thermischer Belastung erwies sich das erste Ge<sub>6</sub>-Prisman **2**, das sich aus dem Germaniumtrichlorid **1** durch Reduktion mit Lithiumpulver in 12% Ausbeute als orangefarbene Kristalle gewinnen ließ [Gl. (a)]. Die Farbe der Kristalle ändert sich reversibel von schwach gelb bei  $-196^{\circ}\text{C}$  zu intensiv orange bei  $+200^{\circ}\text{C}$ .

*Angew. Chem.* 101 (1989) **97** ...98

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHGe}]_6$ , das erste Hexagermanprisman



**Isoelektronisch und isostrukturell mit  $\text{O}_3^+$  und  $\text{ClO}_2$**  ist das Polyanion  $\text{P}_3^{4-}$  in  $\text{K}_4\text{P}_3$ ; es ist ein Radikalanion mit 19 Valenzelektronen. Der Magnetismus deutet auf das Vorliegen eines Systems mit drei ungepaarten Elektronen hin.  $\text{K}_4\text{P}_3$  entsteht in Form blauschwarzer, metallisch glänzender Plättchen, die sich beim Zerreiben explosionsartig zersetzen. Die Struktur von  $\text{K}_4\text{P}_3$  ist durch gewinkelte  $\text{P}_3$ -Ketten und kondensierte trigonale K-Prismen gekennzeichnet (siehe Bild rechts).



*Angew. Chem.* 101 (1989) **98**...99

**K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>**, eine Verbindung mit dem Radikalanion **P<sub>3</sub><sup>4⊖</sup>**

**In einem neuen Strukturtyp**, dessen dreidimensionales Ga-Gerüst ausschließlich durch die für intermetallische Phasen typischen Baueinheiten – Ikosaeder und Friauf-Polyeder – gebildet wird, kristallisiert  $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ . Die Verbindung weist eine erhebliche Phasenbreite auf. Die Strukturbestimmung gibt Hinweise darauf, daß trotz der metallischen Eigenschaften variable Elektronenzahlen lokale Änderungen der chemischen Bindung hervorrufen, die nur an einem einzigen terminal gebundenen Ga-Atom stattfinden.

*Angew. Chem.* 101 (1989) **99**...101

## Na<sub>x</sub>Mg<sub>5-x</sub>Ga<sub>9</sub>, eine neue intermetallische Phase als Bindeglied zwischen Zintl-Phasen und Metallen

\* Korrespondenzautor

---

## Neue Bücher

---

**Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E 20, Teil 1-3:**

**Makromolekulare Stoffe**

H. Bartl, J. Falbe

W. Heitz

*Angew. Chem.* 101 (1989) **101**

**Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung**

H. Friebolin

A. Kraft

*Angew. Chem.* 101 (1989) **104**

**Borane Reagents**

A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown

J. Mulzer

*Angew. Chem.* 101 (1989) **105**

**Inorganic Mass Spectrometry**

F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken

D. Stüwer

*Angew. Chem.* 101 (1989) **105**

---

**Neue Geräte und Chemikalien A-16**

**Bezugsquellen A-27**

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

---

---

## Advanced Materials

---

**Paving the Way ...**

*Angew. Chem.* 101 (1989) **107**

**Notice to Authors**

*Angew. Chem.* 101 (1989) **109**

**Advanced Ceramics for Biomedical Applications**

G. Heimke

*Angew. Chem.* 101 (1989) **111**

**Surface Chemistry with the Scanning Tunneling Microscope**

J. P. Rabe

*Angew. Chem.* 101 (1989) **117**

**Research News**

**Aluminum-rich Metallic Glasses**

R. W. Cahn

*Angew. Chem.* 101 (1989) **123**

**Conference Reports**

**High-Temperature Superconductors in Strasbourg**

H. Jäger

*Angew. Chem.* 101 (1989) **124**

**... and Colorado Springs**

*Angew. Chem.* 101 (1989) **125**

**Conference Calendar**

*Angew. Chem.* 101 (1989) **129**



In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

H. G. Floss et al.

Biosyntheseuntersuchungen an Antibiotica

W. F. Maier

Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse; C-H-Bindungsaktivierung als Fallstudie

H. Dürr

Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie

G. Boche

Zur Struktur der Lithioverbindungen von Sulfonen, Sulfoximiden, Sulfoxiden, Thioethern und 1,3-Dithianen, Nitrilen, Nitroverbindungen und Hydrazonen

M. Ballauff

Struktur und Phasenverhalten von kettensteifen Polymeren

M. H. Chisholm

Alkoxid-Cluster von Molybdän und Wolfram als Template in der Organometallchemie

A. Ammann, W. Gans

Die Theoretische Chemie auf dem Weg zu einer Theorie der Materie

G. Erker

Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen mit Metallocenen des Titans, Zirconiums und Hafniums

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

## Kuratorium:

H. G. von Schnering, H. Brunner, H. Dörfel,  
H. Harnisch, D. Oesterheld, H. Offermanns, H. Paulsen,  
C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach, G. Tölg,  
G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

**Chefredakteur:** Peter Göllitz

**Redakteurinnen:** Gerlinde Kruse, Ulrike Quabeck,  
Elisabeth Weber

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

## Redaktion:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 6023 15  
Telex 465 516 vchwh d  
Telefax (06201) 6023 28

## Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 6061 31  
Telex 467 155 vchwh d  
Telefax (06201) 6061 84

## Verlag:

VCH Verlagsgesellschaft  
Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0  
Telex 465 516 vchwh d  
Telefax (06201) 6023 28

**Erscheinungsweise:** Monatlich.

**Bezugspreise:** (zuzüglich Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 695.00
Einzelheft	DM 64.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder	DM 490.00
Ordentliche persönliche Mitglieder	DM 250.00
Studentische Mitglieder	DM 98.00

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

**Adressänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei 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 510101104 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\$ 426.00 including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00. - 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.