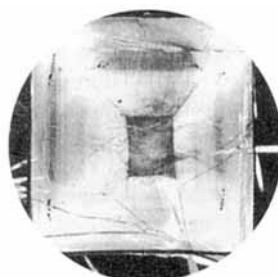


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 1

Das Titelbild zeigt nicht das Bild eines „Neuen Wilden“, sondern – durch gekreuzte Polarisatoren (45°) betrachtet – ein Kristalltäfelchen von 1,8-Dihydroxyanthrachinon entlang [001]. Dies ist eine von vielen Verbindungen, von denen schon lange optisch anomales Verhalten (Doppelbrechung) beschrieben wurde und die neuerdings unter anderem im Hinblick auf ihre Verwendung als Materialien für die nichtlineare Optik Interesse finden. Die berühmteste optisch anomale Verbindung dürfte das Silicat Apophyllit sein, dem bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts das Hauptinteresse Brewsters galt und bei dem bis heute die vollständige Klärung der Ursache für die Doppelbrechung aussteht. Mehr über den historischen Streit beim Versuch, das optisch anomale Verhalten bestimmter kristalliner Verbindungen zu erklären, und über den heutigen Kenntnisstand berichten McBride und Kahr auf den Seiten 1 ff.



Aufsätze

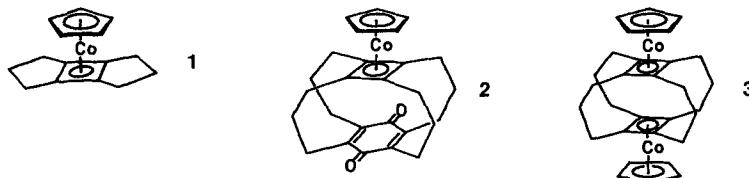
Die Polarisationsmikroskopie beendet allmählich ihren Dornröschenschlaf. Auf welches enorme Interesse das mit ihr mögliche Studium optisch anomaler, d.h. doppelbrechender Kristalle im vergangenen Jahrhundert gestoßen ist und welche Kontroversen bei den Versuchen, die optischen Anomalien zu erklären, ausgefochten wurden, warum Anfang dieses Jahrhunderts das Interesse an der optischen Anomalie nahezu vollständig erlosch, obwohl die richtige Erklärung noch keineswegs gefunden war, und was die Gründe für die in den letzten 10 bis 15 Jahren wieder zunehmende Forschungsaktivität auf diesem Gebiet sind – das sind die Themen dieses Beitrags.

B. Kahr*, J. M. McBride*

Angew. Chem. 1992, 104, 1...28

Optisch anomale Kristalle

Als Modellsysteme zur Untersuchung transanularer elektronischer Effekte und als Ausgangsverbindungen für Cyclophane und Käfigverbindungen sind cyclische Diacetylene mittlerer Ringgröße von Interesse. Sie lassen sich durch Ringschluß- und Eliminierungsreaktionen herstellen, und die Stärke ihrer transanularen Wechselwirkungen kann mit Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Die Reaktionen von Cycloalkadiinen mit $[CpCo(CO)_2]$ ergeben Cyclobutadienkomplexe wie **1–3**. Das Synthesepotential von cyclischen Diacetylenen ist damit aber noch lange nicht erschöpft.



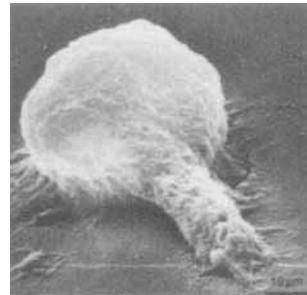
R. Gleiter*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 29 ... 46

Cycloalkadiine – von der gebogenen Dreifachbindung bis zur gespannten Käfigstruktur

Highlights

Für die Analyse der Signalverarbeitung in kleinen neuronalen Netzwerken erbrachte der Einsatz von Feldeffekttransistoren als Spannungssonden einen deutlichen Fortschritt. Fromherz et al. gelang es kürzlich, Neuronen direkt auf einer dünnen isolierenden Schicht des Gate-Oxids auf n-Silicium wachsen zu lassen (Bild rechts). Die Spannungsänderungen in der Zelle bei einem Aktionspotential wirken durch kapazitive Kopplung so auf den Source-Drain-Strom wie Spannungsänderungen an einem Metallgitter. Das Ziel, eine Spannungsdetektion an Neuronenkulturen auf einem Chip mit Auflösungen von $1\text{ }\mu\text{m}$ und darunter zu erreichen, ist in greifbare Nähe gerückt.

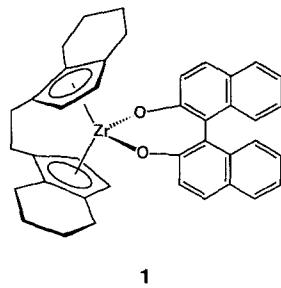


H.-J. Galla*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 47 ... 49

Feldeffekttransistoren als Sensoren neuronaler Systeme

Eine Übergangsmetall-katalysierte enantioselektive Cyclopolymerisation gelang Waymouth et al. in der Umsetzung des achiralen Monomers 1,5-Hexadien zu Hauptketten-chiralem Poly(methylen-1,3-cyclopantan) mit dem optisch aktiven Metallocen-Katalysator **1** und Methylalumoxan; diastereoselektiv verknüpfte Cyclopentan-Einheiten dagegen sind mit Katalysatoren wie $[Cp_2ZrCl_2]/$ Methylalumoxan zugänglich. Diese Befunde sind recht vielversprechend, ist man damit doch einer rationaleren Synthese von organischen Polymeren mit definierter Mikrostruktur über die Modifizierung der Ligandsphäre des Übergangmetallkatalysators ein deutliches Stück näher gekommen.



J. Okuda*

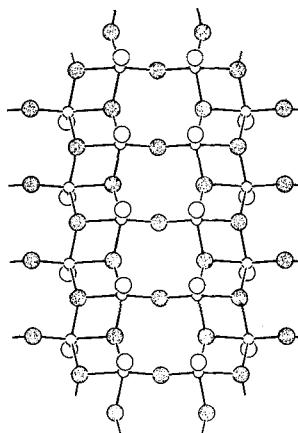
Angew. Chem. **1992**, *104*, 49 ... 50

Synthese optisch aktiver Makromoleküle mit löslichen Metallocen-Katalysatoren

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; 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\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). — Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Als Ausschnitte aus der V_2O_5 -Schichtstruktur (Bild rechts; verbrückende O-Atome große schattierte, terminale O-Atome große weiße und V-Atome kleine weiße Kugeln) lassen sich die im Titel erwähnten, in jüngster Zeit hergestellten, neuartigen Polyvanadat-Strukturen beschreiben und systematisieren. Diese im Gegensatz zu den klassischen Polyoxoanionen vom Keggin- und Schlemper-Typ „offeneren“ Strukturen enthalten leicht zugängliche Vanadiumzentren mit freien Koordinationsstellen, was bereits in manchen Fällen eine Wirt-Gast-Chemie ermöglicht hat.



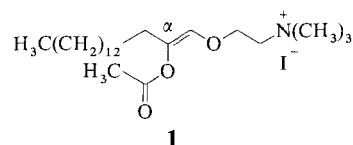
W. G. Klemperer*, T. A. Marquart,
O. M. Yaghi

Angew. Chem. 1992, 104, 51...53

Neue Richtungen in der Polyvanadat-Chemie: Von Käfigen und Clustern zu Körben, Bändern, Schalen und Fässern

Zuschriften

Die als Zellbestandteile nachgewiesenen α -Acyloxyplasmalogene enthalten als Strukturelement einen maskierten α -Hydroxyaldehyd. Die cytotoxischen Eigenschaften freier Aldehyde sollten durch eine α -ständige OH-Gruppe noch verstärkt werden. Säugetierzellen enthalten also in Form maskierter α -Hydroxyaldehyde ein spezifisches Abwehrsystem gegen Zelltartung. Die Modellverbindung **1** mit dem Enolether-Enolacetat-Strukturelement erwies sich in vitro als potentes Cytostaticum gegen Ovarian-Tumorzellen.

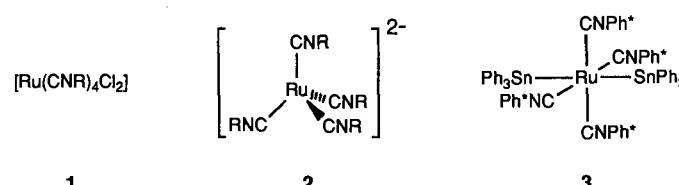


W. Kern, A. Lutz, G. Spiteller*,
W. J. Zeller

Angew. Chem. 1992, 104, 54...55

1-O-(2-Acetoxyhexadec-1-enyl)choliniodid, ein neues Cytostaticum

Die Naphthalinkalium-Reduktion der Dichloro(tetraisocyanid)rutheniumkomplexe **1** ergibt die Tetraisocyanidruthenat-Dianionen **2**, die mit Elektrophilen abgefangen werden können und sich zum Teil IR-spektroskopisch charakterisieren lassen. So reagiert **2** mit Ph_3SnCl unter oxidativer Addition zu **3** (*trans*-Isomere), aber auch Si- und C-Elektrophile können – ähnlich wie Collmanns Reagens $[Fe(CO)_4]^{2-}$ – umgesetzt werden. R = *t*Bu, 2,6-Me₂C₆H₃.

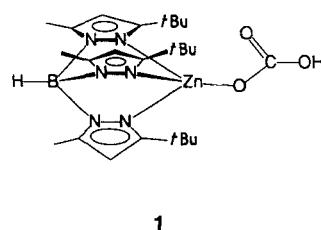


J. A. Corella II, R. L. Thompson,
N. J. Cooper*

Angew. Chem. 1992, 104, 55...57

Isocyanidruthenate – Analoga von Tetracarbonylferrat

Struktur und Funktion des aktiven Zentrums des Zinkenzymms Carboanhydrase – des biologischen Gegenstücks zum Hämoglobin –, das das Verbrennungsprodukt CO₂ aus dem Körper transportiert, sind zwar recht gut bekannt, keines der postulierten Intermediate des Katalysecyclus ist jedoch charakterisiert. Mit dem labilen Hydrogencarbonatokomplex **1**, der aus dem analogen Hydroxokomplex durch reversible CO₂-Aufnahme entsteht, liegt nun erstmals einer Modellverbindung für einen der Schlüsselschritte im Katalysecyclus vor.

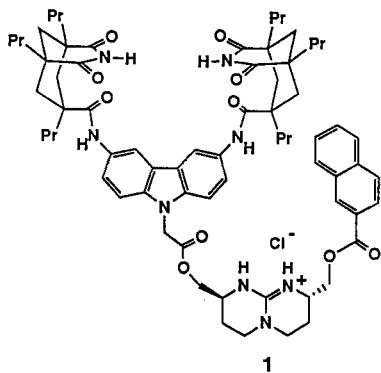


A. Looney, G. Parkin*, R. Alsfasser,
M. Ruf, H. Vahrenkamp*

Angew. Chem. 1992, 104, 57...58

Pyrazolylboratozink-Komplexe mit Bezug zur biologischen Funktion der Carboanhydrase

Bei der molekularen Erkennung von Nucleotiden durch Rezeptoren werden Wasserstoffbrückenbindungen, Aren-Stapelwechselwirkungen und Coulomb-Wechselwirkungen genutzt. Der synthetische Rezeptor **1**, bei dem alle drei Bindungsarten zum Zuge kommen können, extrahiert in der Tat in einer 1:1-Stöchiometrie 2',3'- und 3',5'-cAMP aus Wasser in Dichlormethan. NMR-spektroskopische Befunde geben Hinweise auf die Struktur des Komplexes.

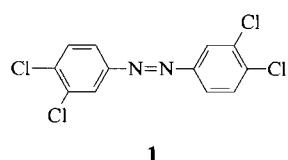


G. Deslongchamps, A. Galán,
J. de Mendoza*, J. Rebek, Jr.*

Angew. Chem. 1992, 104, 58...60

Ein synthetischer Rezeptor für *cyclo*-Adenosinmonophosphat

Bei Untersuchungen zur biologischen Dekontaminierung spielt der Weißfäulepilz eine große Rolle. Die Lignin-Peroxidase dieses Pilzes katalysiert die Bildung von 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol **1** aus Dichloranilin. Da dieses hochtoxische Produkt zu etwa 15% entsteht, müssen eingehende biochemische Untersuchungen vor dem Einsatz des Pilzes in der Biotechnologie durchgeführt werden.

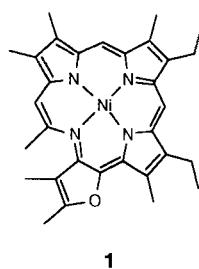


D. H. Pieper, R. Winkler,
H. Sandermann, Jr.*

Angew. Chem. 1992, 104, 60...61

Bildung eines toxischen Dimerisierungsproduktes aus 3,4-Dichloranilin durch Lignin-Peroxidase von *Phanerochaete chrysosporium*

Ein Tetraazamakrocyclus aus drei Pyrroleinheiten und einem ankondensierten Furanring – „Furochlorophin“ – umgibt das Ni^{II} -Ion in **1.** Dieses 18π -Elektronensystem mit Chlorin-Grundstruktur bildet sich überraschend einfach bei der Thermolyse von (Octadehydrocorrinato)nickel(II)-chlorid. Diese Synthese dürfte nicht nur der Corrinoidchemie neue Impulse geben; die Absorptionscharakteristika des Metallkomplexes und der freie Base machen diese Verbindungen auch für Anwendungen in der photodynamischen Krebstherapie interessant.

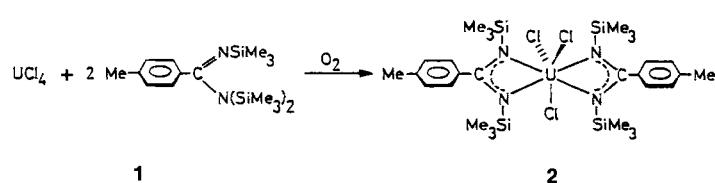


C. K. Chang*, W. Wu, S.-S. Chern,
S.-M. Peng*

Angew. Chem. 1992, 104, 61...64

Unerwartete oxidative Ringöffnung eines (Octadehydrocorrinato)nickel(II)-Salzes zu einem Chlorophin-Derivat

Ein verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniertes Uran(V)-Zentrum liegt in **2** vor, das sich aus UCl_4 und **1** unter Luftoxidation bildet. Vom UCl_5 abgeleitete Komplexe mit teilweise ausgetauschten Chloroliganden waren bisher nicht bekannt; lediglich Lewis-Basis-Addukte und Uran(V)-alkoxide des Typs $[\text{U}(\text{OR})_5]$ ließen sich aus $(\text{UCl}_5)_2$ herstellen.



M. Wedler, M. Noltemeyer,
F. T. Edelmann*

Angew. Chem. 1992, 104, 64...65

Synthese und Struktur eines ungewöhnlichen Uranpentachlorid-Derivats

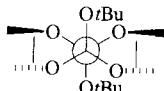
Durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) lässt sich die Stammverbindung der Phosphor-Ylide, Methylenphosphoran CH_2PH_3 , erzeugen und eindeutig charakterisieren. Diese Substanz lässt sich zwar nicht „auf Flaschen ziehen“, ist aber unter den Bedingungen des NRMS-Experiments stabil. Ihre Eigenschaften stimmen mit den theoretisch vorhergesagten überein.

H. Keck, W. Kuchen*, P. Tommes,
J. K. Terlouw, T. Wong

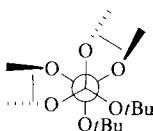
Angew. Chem. 1992, 104, 65...66

Das Phosphor-Ylid CH_2PH_3 ist stabil in der Gasphase

Diastereoisomere Binaphtholatokomplexe der Formel $[W_2(\text{bino})_2(\text{OtBu})_2]$ ($\text{H}_2\text{bino} = 1,1'\text{-Bi}-2\text{-naphthol}$), die *anti*- und *gauche*-Isomere **1** und **2**, entstehen bei der Umsetzung von $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$ mit *rac*- H_2bino bzw. $(R)\text{-H}_2\text{bino}$. **1** und **2** unterscheiden sich beträchtlich in ihrer thermodynamischen Stabilität: **1** ist bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar und kann für weitere diastereoselektive Austauschreaktionen genutzt werden, **2** zerfällt innerhalb kurzer Zeit zu *tert*-Butylalkohol, Isobutene und $[\text{W}_2\{(R,R,R)\text{-bino}\}_3]$, wobei die *gauche*-Anordnung der *t*BuO-Liganden wohl einen intramolekularen Protonentransfer begünstigt.



1



2

S. D. Dietz, N. W. Eilerts, J. A. Heppert*

Angew. Chem. 1992, 104, 67...69

Präzedenzloser stereospezifischer Ligandenaustrausch an einem $\text{W} \equiv \text{W}$ -Templat

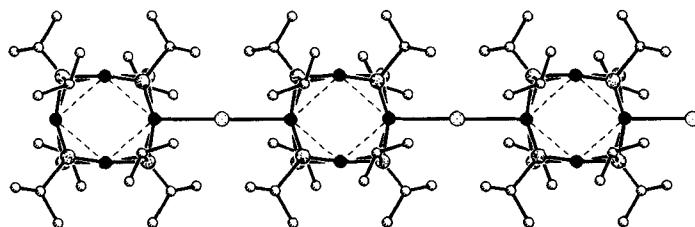
Die Standardbildungsenthalpie von kristallinem Buckminsterfulleren C_{60} beträgt $544.99 \pm 1.35 \text{ kcal mol}^{-1}$, was $9.08 \pm 0.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro C-Atom entspricht. Dies folgt aus der kalorimetrischen Bestimmung der Verbrennungswärme von hochreinem Buckminsterfulleren; von den vielen theoretisch vorausgesagten Bildungswärmen für C_{60} stimmt die mit dem Kraftfeld MM3 erhaltene ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 570 \text{ kcal mol}^{-1}$) am besten mit der experimentellen überein.

H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt*, M. Kao, F. Diederich*, C. S. Foote*

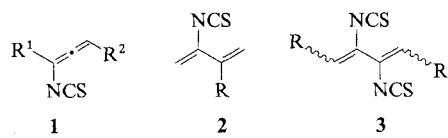
Angew. Chem. 1992, 104, 69...70

Die Stabilität von Buckminsterfulleren C_{60} : Experimentelle Bestimmung der Bildungswärme

Durch Oxidation von $[\text{Ni}_4(\text{SiPr})_8]$ mit elementarem Halogen entstehen die Titelverbindungen. Beide Komplexe kristallisieren isotyp, das Nickelthiolat mit Br^- als Anion ist jedoch im Festkörper aus diskreten Molekülen aufgebaut, während die analoge Iodverbindung (siehe Bild) als ein eindimensional-unendliches Koordinationspolymer vorliegt. In beiden Thiolatokomplexen jedoch sind die Ni-Ni-Abstände für bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen zu groß.



Ungewöhnlich reaktiv gegenüber Nucleophilen sind die Allenylisothiocyanate **1** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ oder Me), die über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen aus leicht zugänglichen Propargylthiocyanaten hergestellt werden können. Über ähnliche Isomerisierungsreaktionen gelingt auch die Herstellung von **2** und **3** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Diese Verbindungen eignen sich für die Synthese von Heterocyclen und für Cycloadditionsreaktionen.



Die Strukturaufklärung bei Organoalkalimetallverbindungen zeittigt immer neue Überraschungen: Im Falle des Natriumketimids $[(\text{tBu}_2\text{C}=\text{NNa})_4(\text{HN}=\text{CrBu}_2)_2]$ **1** fungieren überraschenderweise nichtmetallierte Ketimin-Einheiten gegenüber zwei von vier Na^+ -Ionen des Cuban-artigen (NNa_4)-Gerüsts als einzähnige Liganden. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu wohlbekannten Lithiumketimiden wie $(\text{tBu}_2\text{C}=\text{NLi})_6$, die einer Komplexierung im allgemeinen nicht zugänglich sind. In Analogie zu Organolithiumverbindungen lässt sich **1** jedoch auch nach dem „Ringstapelungsprinzip“ als Stapel aus zwei $(\text{NNa})_2$ -Ringen auffassen.

K. Banert*, H. Hückstädt, K. Vrobel

Angew. Chem. 1992, 104, 72...74

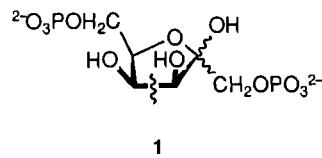
Synthese und Reaktionen von Isothiocyanat-substituierten Allenen und 1,3-Butadienen

W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey*, P. A. O’Neil

Angew. Chem. 1992, 104, 74...76

Struktur des neuartigen, zweifach Ketimin-komplexierten Natriumketimids $[(\text{tBu}_2\text{C}=\text{NNa})_4(\text{HN}=\text{CrBu}_2)_2]$ im Kristall und in Lösung: Die Stapelung komplexierter und nicht komplexierter $(\text{NNa})_2$ -Ringe zu einem stark verzerrten $(\text{NNa})_4$ -Cuban

Eine neue Aldolase aus *E. coli*, die D-Tagatose-1,6-bisphosphat-Aldolase (TagA), katalysiert die asymmetrische Addition von Dihydroxy-acetonphosphat an D-Glycerinaldehyd-3-phosphat, was zu einer effizienten Synthese des Bisphosphats **1** des seltenen Kohlenhydrat-Metabolits D-Tagatose genutzt werden kann. Ein in geringen Anteilen mitgebildetes 4-Epimer kann nach spezifischen enzymatischen Folgereaktionen leicht aus dem Produktgemisch entfernt werden.



W.-D. Fessner*, O. Eyrisch

Angew. Chem. **1992**, *104*, 76...78

Eintopfsynthese von Tagatose-1,6-bisphosphat durch diastereoselektive enzymatische Aldoladdition

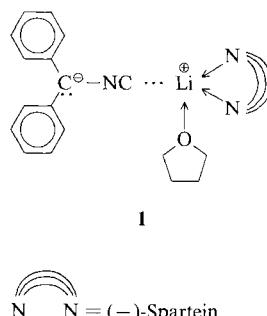
Nicht der zweizähnige Aminligand, sondern Wasser koordiniert an die Li-Kationen in $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]_\infty$. **1** (TMEDA = Tetramethylethylenediamin), ein für lithiierte organische Verbindungen sehr ungewöhnliches Strukturmerkmal. Statt dessen liegen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des Aqualiganden und den N-Atomen von TMEDA vor. **1** ist darüber hinaus die erste Wasser-komplexierte lithiierte organische Verbindung, die sich von einer C-H-Säure ableitet.

C. Lambert, P. von R. Schleyer*, U. Pieper, D. Stalke

Angew. Chem. **1992**, *104*, 78...79

Wasser als Ligand in lithiierten organischen Verbindungen:
 $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]_\infty$

Bindungslängen und -winkel der $\text{C}^\ominus\text{-NC}$ -Einheit von **1** belegen, daß die negative Ladung durch den induktiven Effekt des N-Atoms der Isocyanidgruppe stabilisiert wird, was frühere experimentelle Befunde und theoretische Vorhersagen stützt. Nicht in Einklang mit ab-initio-Rechnungen an der Stammverbindung $\text{LiCH}_2\text{-NC}$ ist allerdings die planare Umgebung des anionischen C-Atoms sowie die Tatsache, daß **1** im Kristall monomer vorliegt. Dies kann auf den starken elektronischen Einfluß der beiden Phenylgruppen zurückgeführt werden.

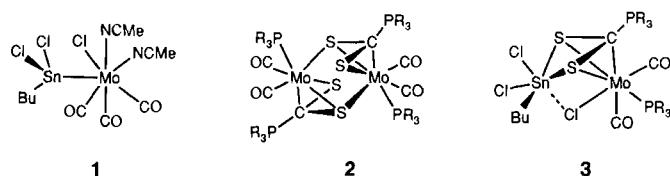


B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 80...81

Lithiodiphenylmethylisocyanid-($-$)-Spartein-Bis(tetrahydrofuran): Kristallstruktur eines lithiierten Isocyanids

Ein Hauptgruppen- und ein Übergangsmetall verbrückt der S_2CPR_3 -Ligand ($\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, Et, Bu) in den Komplexen **3**, die aus **1** oder **2** durch Addition von S_2CPR_3 bzw. BuSnCl_3 zugänglich sind. Aufgrund der Strukturparameter lassen sich die Komplexe **3** als Zwischenstufe bei der oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung von RSnCl_3 an Molybdän(0)-Zentren auffassen.

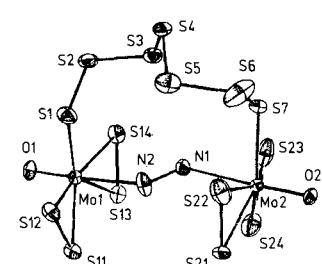


D. Miguel, J. A. Pérez-Martínez, V. Riera*, S. García-Granda

Angew. Chem. **1992**, *104*, 81...83

Stabile Zwischenstufen bei der Addition von BuSnCl_3 an Molybdänzentren und bei seiner Eliminierung unter Spaltung bzw. Knüpfung einer Sn-Cl-Bindung: die Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)(\text{BuSnCl}_2)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zwei M^{VI} -Zentren, die pentagonal-bipyramidal umgeben sind, wobei die Spitzen des Koordinationspolyeders der jeweilige Oxo-ligand und ein N-Atom des verbrückenden H_2NNH_2 -Liganden bilden, enthalten die Titelkomplexe (im Bild rechts für $\text{M} = \text{Mo}$ gezeigt). Die fünf Schwefelatome der Bipyramide und auch das zickzackförmige $[\text{M}-\text{H}_2\text{NNH}_2-\text{M}]$ -Fragment sind nahezu planar angeordnet. Diese Komplexe sind nicht nur strukturell, sondern auch als Modellsysteme für Enzyme wie die Nitrogenase von Interesse.

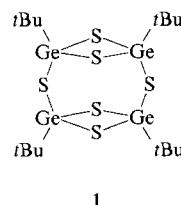


Z. Nianyong, D. Shaowu, W. Xintao*, L. Jiaxi

Angew. Chem. **1992**, *104*, 83...84

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{MO}(\text{S}_2)_2)_2(\mu_2\text{-S}_7)(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) – zweifach verbrückte Komplexe mit einem S_7^{2-} - und einem doppelt end-on-gebundenen H_2NNH_2 -Brückenliganden

Zwei schwefelverbrückte, nahezu planare Ge_2S_2 -Vierringe liegen im neuartigen Sesquichalcogenid 1 vor, das sich bei der Umsetzung von $t\text{BuGeCl}_3$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ bildet. 1 lagert bei thermischer Belastung in das bereits bekannte $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ -Isomer mit Adamantangerüst um. Wird dieses direkt aus $t\text{BuGeCl}_3$ und $\text{H}_2\text{S}/\text{Pyridin}$ hergestellt, so lassen sich als Zwischenstufen Bisgermanothiolate nachweisen.

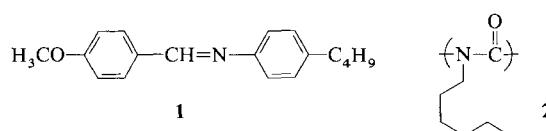


W. Ando*, T. Kadowaki, Y. Kabe,
M. Ishii

Angew. Chem. 1992, 104, 84...85

Ein Germaniumsesquisulfid der Zusammensetzung $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ ohne Adamantanstruktur

Höchst empfindlich reagieren racemische helicale Poly(*n*-alkylisocyanate) auf die minimale mikroskopische Chiralität cholesterischer Flüssigkristalle. Eine Aufhebung der Entartung der beiden Helixkonformationen des optisch aktiven 2 ($M \approx 35000$) durch die Wechselwirkung mit der Helix der cholesterischen Phasen aus 1 und Cholesterylchlorid (0.6 Gew.-%) oder -propionat (0.4 Gew.-%), obwohl der Direktor der Moleküle 1 sich über die gesamte Länge von 2 maximal um 0.2° dreht, dürfte der Grund dafür sein, daß bereits weniger als 0.1 Gew.-% 2 die Ganghöhen dieser Phasen drastisch reduzieren.

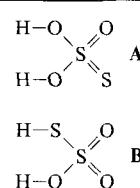


M. M. Green*, D. Weng, W. Shang,
M. M. Labes

Angew. Chem. 1992, 104, 86...87

Ein ungewöhnliches Wechselspiel zwischen makromolekularer und supramolekularer Helicität bei in einem chiralen Flüssigkristall gelösten Polyisocyanaten

Nicht die in Lehrbüchern weitverbreitete Formel A gibt die Struktur der Thioschwefelsäure richtig wieder, sondern die Schreibweise als SH-Form B ist wohl die korrekte. Dies ergaben Hartree-Fock-ab-initio-Rechnungen mit einem 6-311G**-Basissatz und MP2- bis MP4-Verfeinerungen. Entsprechendes gilt für das Monoanion. Im stabileren Isomer HSO_3^- liegt darüber hinaus eine ungewöhnlich lange S-S-Bindung vor, die wahrscheinlich für die Zersetzung von Thioschwefelsäure in Wasser von entscheidender Bedeutung ist.



K. Miaskiewicz*, R. Steudel*

Angew. Chem. 1992, 104, 87...89

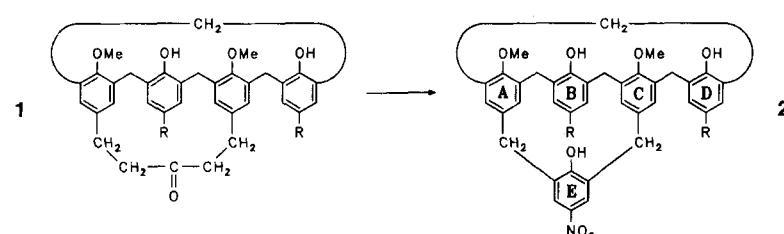
Die Struktur der Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und ihres Monoanions HS_2O_3^-

Der Aufbau eines Makrobicyclus aus drei Calix[4]aren-Einheiten wie in 2 gelingt durch doppelte Aldolkondensation von Nitromalonaldehyd mit der verbrückenden Keton-Einheit in 1. Der neu entstandene Nitrophenol-Teil ist im Kristall parallel zu einem der nicht verbrückten Phenol-Bausteine angeordnet, in Lösung schwingt er im Hohlraum des Calix[4]arens A-B-C-D ähnlich dem Klöppel in einer Glocke. R = cyclo-C₆H₁₁.

B. Berger, V. Böhmer*, E. Paulus,
A. Rodriguez, W. Vogt

Angew. Chem. 1992, 104, 89...92

Bicyclocalix[4]arene

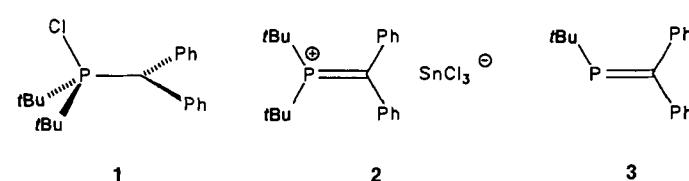


Moleküle mit unterschiedlichen P-Cl-Abständen und Torsionswinkeln bezüglich der P-C(Ylid)-Bindung liegen in Kristallen des chlorierten Phosphor-Ylids 1 vor; diese „eingefrorenen“ Konformere entsprechen Zuständen auf der Energiehyperfläche der Rotation um die Ylid-Bindung. Mit SnCl_2 läßt sich 1 zum Methylenphosphonium-Ion 2 umsetzen, das in Lösung zu 3 zerfällt.

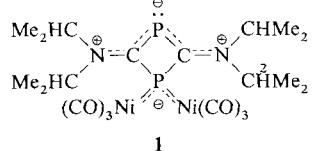
H. Grützmacher*, H. Pritzkow

Angew. Chem. 1992, 104, 92...94

Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle eines Phosphor-Ylids; Änderungen der Molekülgeometrie bei der Rotation um die Phosphor-Kohlenstoff-Ylidbindung



Ein weitgehend delokalisiertes Elektronensystem zeichnet den Ni_2 -Komplex **1** aus, bei dem die Atome der $(\text{C}_2\text{NCP})_2$ -Einheit des cyclischen Phosphanliganden in einer Ebene liegen. Beide $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Fragmente sind, was beispiellos ist, an dasselbe P-Atom des Di-phosphacyclobutadienrings koordiniert. Das Bild rechts zeigt eine Grenzstruktur von **1**.

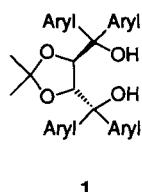


J. Grobe*, D. Le Van, M. Hegemann,
B. Krebs, M. Läge

Angew. Chem. 1992, 104, 94...96

Ungewöhnliche Koordination des 1,3-Diphosphacyclobutadiens ($i\text{Pr}_2\text{NCP}$)₂ an zwei $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Komplexfragmente

Nucleophile Additionen an Ketone unter C-C-Verknüpfung, die selektiv tertiäre stereogene Kohlenstoffzentren erzeugen, sind selten. Den Autoren gelang es, enantioselektive Grignard-Reagentien mit TADDOL **1** herzustellen, die sich mit Methylketonen unter Bildung tertiärer Alkohole mit Enantiomerenreinheiten bis zu 98%ee umsetzen (**1**, Aryl = Phenyl, 2-Naphthyl).

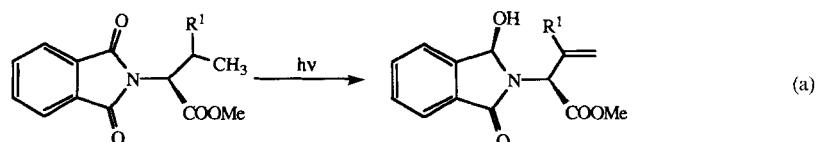


B. Weber, D. Seebach*

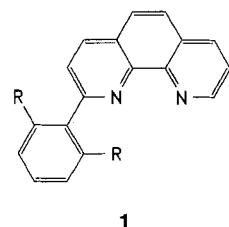
Angew. Chem. 1992, 104, 96...97

Enantiomerenreine tertiäre Alkohole durch TADDOL-vermittelte Additionen an Ketone – oder wie man ein Grignard-Reagens enantioselektiv macht

Als Enzyminhibitoren interessierende β,γ -ungesättigte α -Aminosäuren können durch Belichtung der entsprechenden *N*-Phthaloylmethylester synthetisiert werden [Reaktion (a)]. Daneben werden, außer beim Valin-Derivat, zwei weitere Reaktionswege beobachtet: in Abwesenheit von γ -Wasserstoffatomen, wie beim *tert*-Leucin-Derivat, die 1,5-Diradikal-Cyclisierung und die Bildung von Dihydrobenzazepindioncarbonsäureestern, vermutlich über ϵ -Norrish-Typ-II-Intermediate. $R^1 = H, Me, Et$.



Gute Stereoselektivitäten bei der Reprotonierung von Nitronat-Ionen $R_2\text{C}^\ominus-\text{NO}_2$ erreicht man, wenn als Puffer die bis-*ortho*-substituierten 2-Aryl-1,10-phenanthroline **1** eingesetzt werden. Sowohl bei cyclischen als auch bei acyclischen Nitronat-Ionen verläuft die Reaktion über Übergangszustände, die zum thermodynamisch instabileren Produkt führen. R beispielsweise H, Me, Ph.

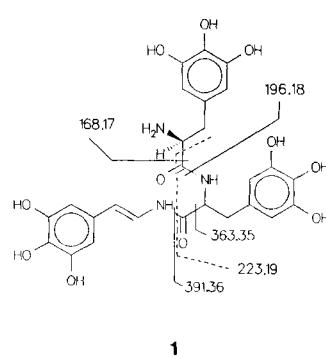


A. G. Griesbeck*, H. Mauder

Angew. Chem. 1992, 104, 97...99

Photochemie von *N*-Phthaloyl- α -amino-säureestern: Ein neuer Zugang zu β,γ -ungesättigten α -Aminosäuren und Dihydrobenzazepindionen

Um Peptide aus β -(3,4,5-Trihydroxyphenyl)-L-alanin und β -(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanin mit C-terminalen Styrylamiden handelt es sich bei den Tunichromen der vanadiumreichernden *Phallusia mammillata* aus dem Unterstamm der Manteltiere (Tunicata). Als wichtigste Methode zur Strukturermittlung von **1**, dem Haupttunichrom aus *P. mammillata*, erwies sich die Massenspektrometrie (in der Formel rechts ist deshalb das Fragmentierungsmuster eingezzeichnet). Die Tunichrome sind nativ nicht an Vanadium gebunden. Das äquimolare Verhältnis von Tunichrom und Vanadium in den Blutzellen der Tunicaten legt nahe, daß die Tunichrome für die millionenfache Anreicherung von Vanadium aus Meerwasser verantwortlich sind.



E. Bayer*, G. Schiefer, D. Waidelich,
S. Scippa, M. de Vincentiis

Angew. Chem. 1992, 104, 102...104

Struktur der Tunichrome von Tunicaten und deren Rolle bei der Vanadiumanreicherung

Neue Bücher

Lexikon Ökotoxikologie B. Streit	H. Parlar <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 104
Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E 16a, Teil 1 und 2: Stickstoffverbindungen I D. Klamann	E. Schmitz <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 105
Chemistry of Organosulfur Compounds. General Problems L. I. Belen'kii	E. Schaumann <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 106
Particle Beam Microanalysis. Methods and Applications E. Fuchs, H. Oppholzer, H. Rehme	R. Schlögl <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 107
Plants for Medicines. A Chemical and Pharmacological Survey of Plants in the Australian Region D. J. Collins, C. C. J. Culvenor, J. A. Lamberton, J. W. Loder, J. R. Price	H. Becker <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 108
One Dimensional and Two Dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques K. Nakanishi	S. Berger <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 108
Chemie der Umweltbelastung G. Fellenberg	F. Zabel <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 109
The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Vol. 1. F. R. Hartley, S. Patai	R. Schmutzler <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 109
Carbohydrates as Organic Raw Materials F. W. Lichtenthaler	R. Öhrlein <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 110
Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for in-situ Interface Characterization H. D. Abruna	R. Schumacher <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 111
Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties A. Ciferri	E. Wischerhoff, R. Zentel <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 111

Berichtigung 112

Autorenregister und Konkordanz A-14

Neue Geräte und Chemikalien A-20

Bezugsquellen A-23

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredakteur: Peter Gölitz

Redakteur/innen: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst)

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 602315
Telefax (0 6201) 602328
E-Mail Z16@HDURZ2 in EARN Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 606131
Telex 467155 vchwh d
Telefax (0 6201) 606156

Verlag:

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (0 6201) 6020
Telex 465516 vchwh d
Telefax (0 6201) 602328

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten):

Jahresbezugspreis	DM 870.00
Einzelheft	DM 83.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 770.00
Ordentliche Mitglieder	DM 280.00
Studentische Mitglieder	DM 125.00

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, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte 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 eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.