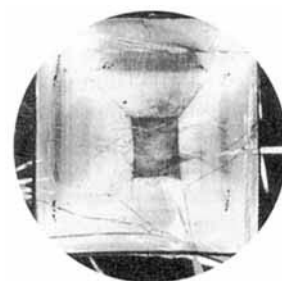


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**104 (1992) 1**

Das Titelbild zeigt nicht das Bild eines „Neuen Wilden“, sondern – durch gekreuzte Polarisatoren ( $45^\circ$ ) 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

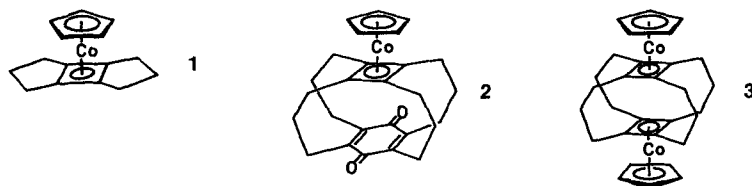
**Die Polarisationsmikroskopie beendet allmählich ihren Dornröschenschlaf.** Auf welches enorme Interesse das mit ihr mögliche Studium optisch anomaler, d.h. doppelbrechender Kristalle im vergangenen Jahrhundert gestoßen ist und welche Kontroversen bei den Versuchen, die optischen Anomalien zu erklären, 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 Cycloalkadienen mit  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  ergeben Cyclobutadienkomplexe wie **1–3**. Das Synthesepotential von cyclischen Diacetylenen ist damit aber noch lange nicht erschöpft.



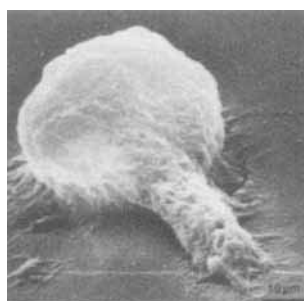
R. Gleiter\*

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

Cycloalkadiene – 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  $1\ \mu\text{m}$  und darunter zu erreichen, ist in greifbare Nähe gerückt.

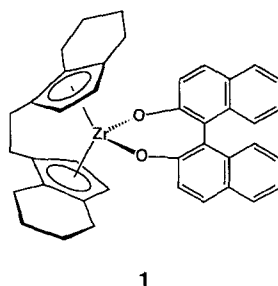


H.-J. Galla\*

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

Feldeffekttransistoren als Sensoren neuronaler Systeme

Eine Übergangsmetall-katalysierte enantioselective Cyclopolymerisation gelang Waymouth et al. in der Umsetzung des achiralen Monomers 1,5-Hexadien zu Hauptkettenchiralem Poly(methylen-1,3-cyclopentan) mit dem optisch aktiven Metallocen-Katalysator **1** und Methylalumoxan; diastereoselektiv verknüpfte Cyclopentan-Einheiten dagegen sind mit Katalysatoren wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{Methylalumoxan}$  zugänglich. Diese Befunde sind recht vielversprechend, ist man damit doch einer rationaleren Synthese von organischen Polymeren mit definierter Mikrostruktur über die Modifizierung der Ligandensphäre des Übergangmetallkatalysators ein deutliches Stück näher gekommen.



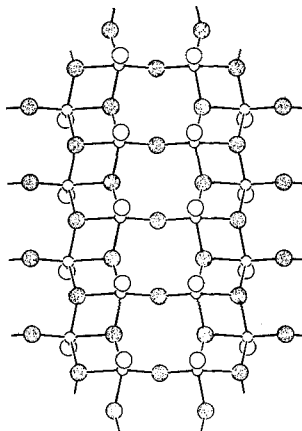
J. Okuda\*

*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.



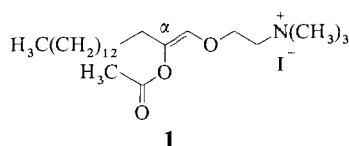
W. G. Klemperer\*, T. A. Marquart,  
O. M. Yaghi

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

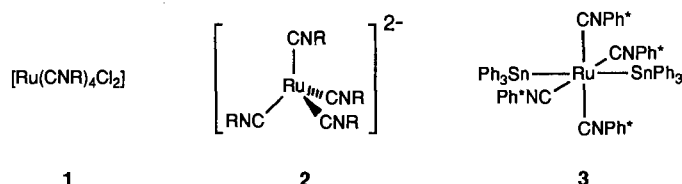


W. Kern, A. Lutz, G. Spiteller\*,  
W. J. Zeller

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

1-O-(2-Acetoxyhexadec-1-enyl)cholin-iodid, 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-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

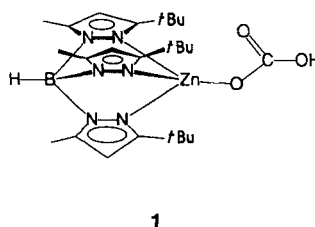


J. A. Corella II, R. L. Thompson,  
N. J. Cooper\*

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

Isocyanidruthenate – Analoga von Tetracarbonylferrat

Struktur und Funktion des aktiven Zentrums des Zinkenzym Carboanhydrase – des biologischen Gegenstücks zum Hämoglobin –, das das Verbrennungsprodukt CO<sub>2</sub> aus dem Körper transportiert, sind zwar recht gut bekannt, keines der postulierten Intermediate des Katalysezyklus ist jedoch charakterisiert. Mit dem labilen Hydrogencarbonatkomplex **1**, der aus dem analogen Hydroxokomplex durch reversible CO<sub>2</sub>-Aufnahme entsteht, liegt nun erstmals einer Modellverbindung für einen der Schlüsselschritte im Katalysezyklus vor.

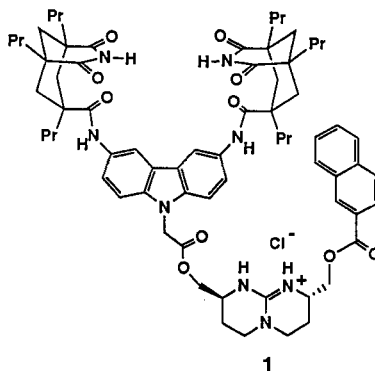


A. Looney, G. Parkin\*, R. Alsasser,  
M. Ruf, H. Vahrenkamp\*

*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.

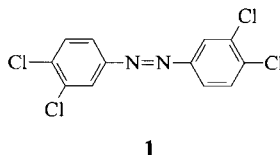


G. Deslongchamps, A. Galán, J. de Mendoza\*, J. Rebek, Jr.\*

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.

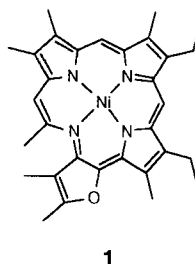


D. H. Pieper, R. Winkler, H. Sander mann, Jr.\*

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<sup>II</sup>-Ion in **1**. Dieses 18 $\pi$ -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 freien Base machen diese Verbindungen auch für Anwendungen in der photodynamischen Krebstherapie interessant.

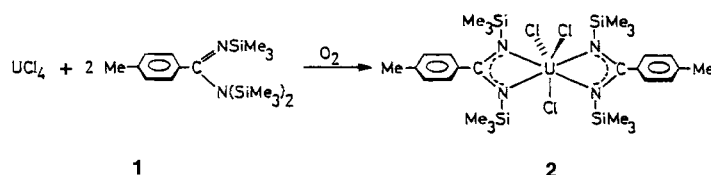


C. K. Chang\*, W. Wu, S.-S. Chern, S.-M. Peng\*

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<sub>4</sub> und **1** unter Luftoxidation bildet. Vom UCl<sub>5</sub> abgeleitete Komplexe mit teilweise ausgetauschten Chloroliganden waren bisher nicht bekannt; lediglich Lewis-Base-Addukte und Uran(v)-alkoxide des Typs [U(OR)<sub>5</sub>] ließen sich aus (UCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub> herstellen.



M. Wedler, M. Noltemeyer, F. T. Edelm ann\*

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

Synthese und Struktur eines ungewöhnlichen Uranpentachlorid-Derivats

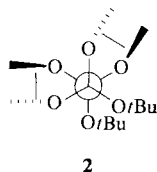
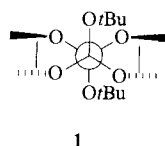
Durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) läßt sich die Stammverbindung der Phosphor-Ylide, Methylphosphoran CH<sub>2</sub>PH<sub>3</sub>, erzeugen und eindeutig charakterisieren. Diese Substanz läßt sich zwar nicht „auf Flaschen ziehen“, ist aber unter den Bedingungen des NRMS-Experiments 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<sub>2</sub>PH<sub>3</sub> ist stabil in der Gasphase

**Diastereoisomere Binaphtholatokomplexe** der Formel  $[W_2(bino)_2(OrBu)_2]$  ( $H_2bino = 1,1'$ -Bi-2-naphthol), die *anti*- und *gauche*-Isomere **1** und **2**, entstehen bei der Umsetzung von  $[W_2(OrBu)_6]$  mit *rac*- $H_2bino$  bzw. (*R*)- $H_2bino$ . **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** zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit zu *tert*-Butylalkohol, Isobuten und  $[W_2\{(R,R,R)\text{-}bino\}_3]$ , wobei die *gauche*-Anordnung der *t*BuO-Liganden wohl einen intramolekularen Protonentransfer begünstigt.



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

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

Präzedenzloser stereospezifischer Ligandenaustausch an einem  $W \equiv W$ -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 ( $\Delta H_f^0(g) = 570 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) am besten mit der experimentellen überein.

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

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

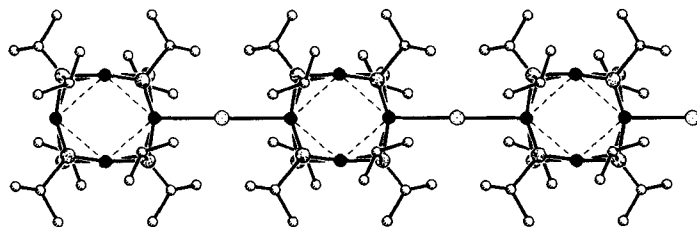
Die Stabilität von Buckminsterfulleren  $C_{60}$ : Experimentelle Bestimmung der Bildungswärme

**Durch Oxidation von  $[Ni_4(SiPr)_8]$  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.

T. Krüger, B. Krebs\*, G. Henkel\*

Angew. Chem. **1992**, 104, **71**... 72

$[Ni_4(SC_3H_7)_8Br]$  und  $[Ni_4(SC_3H_7)_8I]$ : gemischtvalente Nickelthiolate mit ganzzahligen bzw. gebrochenen Metalloxidationsstufen

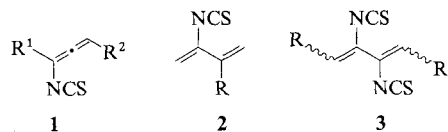


**Ungewöhnlich reaktiv gegenüber Nucleophilen** sind die Allenylisothiocyanate **1** ( $R^1, R^2 = H$  oder Me), die über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen aus leicht zugänglichen Propargylthiocyanaten hergestellt werden können. Über ähnliche Isomerisierungsreaktionen gelingt auch die Herstellung von **2**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

K. Banert\*, H. Hückstädt, K. Vrobel

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

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



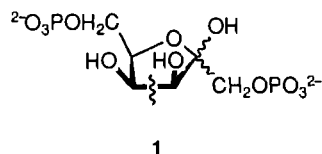
**Die Strukturaufklärung bei Organoalkalimetallverbindungen** zeitigt immer neue Überraschungen: Im Falle des Natriumketimids  $[(tBu_2C=NNa)_4(HN=CtBu_2)_2]$  **1** fungieren überraschenderweise nichtmetallisierte Ketimin-Einheiten gegenüber zwei von vier  $Na^+$ -Ionen des Cuban-artigen  $(NNa)_4$ -Gerüsts als einzähnige Liganden. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu wohl bekannten Lithiumketimiden wie  $(tBu_2C=NLi)_6$ , die einer Komplexierung im allgemeinen nicht zugänglich sind. In Analogie zu Organolithiumverbindungen läßt sich **1** jedoch auch nach dem „Ringstapelungsprinzip“ als Stapel aus zwei  $(NNa)_2$ -Ringen auffassen.

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

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

Struktur des neuartigen, zweifach Ketimin-komplexierten Natriumketimids  $[(tBu_2C=NNa)_4(HN=CtBu_2)_2]$  im Kristall und in Lösung: Die Stapelung komplexierter und nicht komplexierter  $(NNa)_2$ -Ringe zu einem stark verzerrten  $(NNa)_4$ -Cuban

**Eine neue Aldolase aus *E. coli***, die D-Tagatose-1,6-bisphosphat-Aldolase (TagA), katalysiert die asymmetrische Addition von Dihydroxyacetonphosphat 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

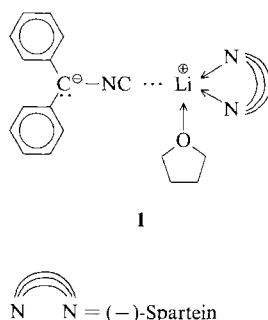
**Nicht der zweizählige Aminligand, sondern Wasser koordiniert** an die Li-Kationen in  $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]_\infty$  **1** (TMEDA = Tetramethylethylen-diamin), ein für lithiierte organische Verbindungen sehr ungewöhnliches Strukturmerkmal. Statt dessen 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.

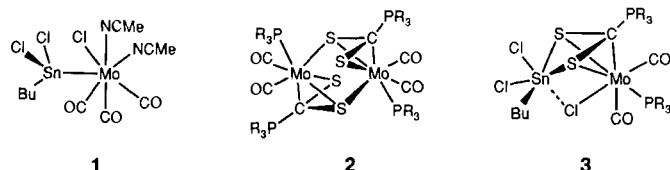


B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche\*

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

Lithiodiphenylmethylisocyanid-(–)-Sparteine-Bis(tetrahydrofuran): Kristallstruktur eines lithiierten Isocyanids

**Ein Hauptgruppen- und ein Übergangsmetall** verbrückt der  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Ligand ( $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ , Et, Bu) in den Komplexen **3**, die aus **1** oder **2** durch Addition von  $\text{S}_2\text{CPR}_3$  bzw.  $\text{BuSnCl}_3$  zugänglich sind. Aufgrund der Strukturparameter lassen sich die Komplexe **3** als Zwischenstufe bei der oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung von  $\text{RSnCl}_3$  an Molybdän(o)-Zentren auffassen.

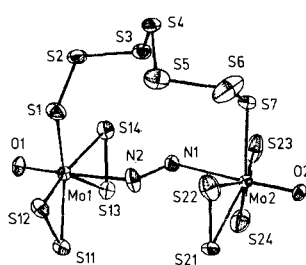


D. Miguel, J. A. Pérez-Martínez, V. Riera\*, S. García-Granda

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

Stabile Zwischenstufen bei der Addition von  $\text{BuSnCl}_3$  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  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Zentren**, die pentagonal-bipyramidal umgeben sind, wobei die Spitzen des Koordinationspolyeders der jeweilige Oxoligand und ein N-Atom des verbrückenden  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ -Liganden bilden, enthalten die Titelkomplexe (im Bild rechts für  $\text{M} = \text{Mo}$  gezeigt). Die fünf Schwefelatome der Bipyramide und auch das zickzackförmige  $[\text{M}-\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2-\text{M}]$ -Fragment sind nahezu planar angeordnet. Diese Komplexe sind nicht nur strukturell, sondern auch als Modellsysteme für Enzyme wie die Nitrogenase von Interesse.

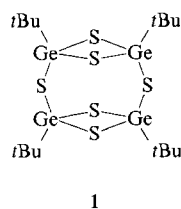


Z. Nianying, D. Shaowu, W. Xintao\*, L. Jiayi

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

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

**Zwei schwefelverbrückte, nahezu planare  $\text{Ge}_2\text{S}_2$ -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  $\text{H}_2\text{S}$ /Pyridin hergestellt, so lassen sich als Zwischenstufen Bisgermanthiolate nachweisen.

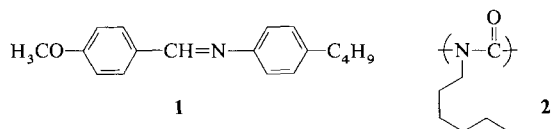


W. Ando\*, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii

*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  $0.2^\circ$  dreht, dürfte der Grund dafür sein, daß bereits weniger als 0.1 Gew.-% **2** die Ganghöhen dieser Phasen drastisch reduzieren.

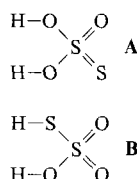


M. M. Green\*, D. Weng, W. Shang, M. M. Labes

*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  $\text{HSSO}_3^-$  liegt darüber hinaus eine ungewöhnlich lange S-S-Bindung vor, die wahrscheinlich für die Zersetzung von Thioschwefelsäure in Wasser von entscheidender Bedeutung ist.

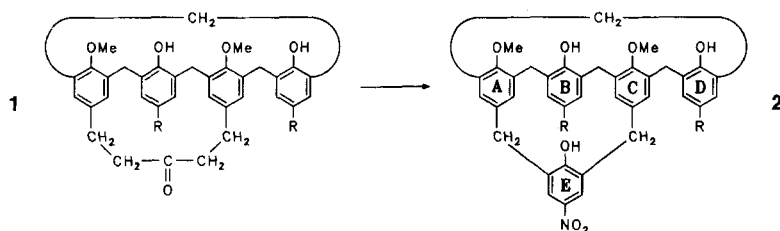


K. Miaskiewicz\*, R. Steudel\*

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

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

**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.  $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ .

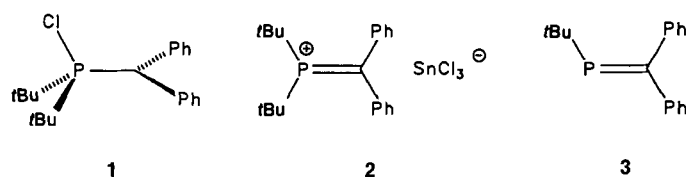


B. Berger, V. Böhmer\*, E. Paulus, A. Rodriguez, W. Vogt

*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  $\text{SnCl}_2$  läßt sich **1** zum Methylenphosphonium-Ion **2** umsetzen, das in Lösung zu **3** zerfällt.

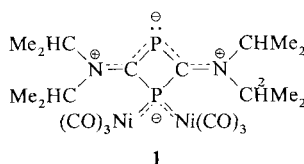


H. Grützmacher\*, H. Pritzkow

*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  $\text{Ni}_2$ -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 Diphosphacyclobutadienrings koordiniert. Das Bild rechts zeigt eine Grenzstruktur von **1**.

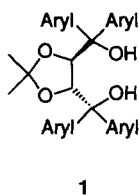


J. Grobe\*, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge

*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, enantioselective 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).

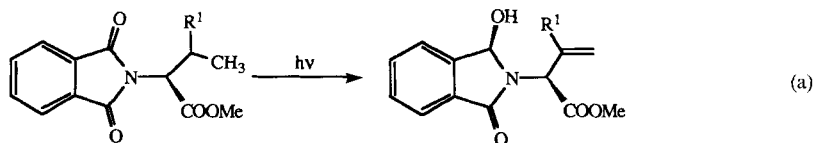


B. Weber, D. Seebach\*

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

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

Als Enzyminhibitoren interessierende  $\beta,\gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -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  $\gamma$ -Wasserstoffatomen, wie beim *tert*-Leucin-Derivat, die 1,5-Diradikal-Cyclisierung und die Bildung von Dihydrobenzazepindioncarbonsäureestern, vermutlich über  $\epsilon$ -Norrish-Typ-II-Intermediate.  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ .

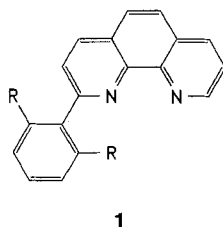


A. G. Griesbeck\*, H. Mauder

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

Photochemie von *N*-Phthaloyl- $\alpha$ -amino-säureestern: Ein neuer Zugang zu  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Aminosäuren und Dihydrobenzazepindionen

Gute Stereoselektivitäten bei der Reprotonierung von Nitronat-Ionen  $\text{R}_2\text{C}^\ominus - \text{NO}_2$  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.

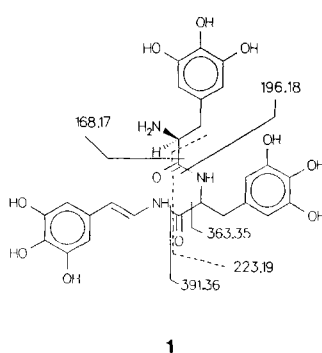


U. Lünig\*, M. Müller

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **99**...102

Konkav verpackte Protonen: Reagentien für contra-thermodynamische Protonierungen

Um Peptide aus  $\beta$ -(3,4,5-Trihydroxyphenyl)-L-alanin und  $\beta$ -(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanin mit C-terminalen Styrylamiden handelt es sich bei den Tunichromen der vanadiumanreichernden *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 eingezeichnet). 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

\* Korrespondenzautor



## Neue Bücher

### Lexikon Ökotoxikologie

B. Streit

### Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie.

Band E 16a, Teil 1 und 2: Stickstoffverbindungen I

D. Klamann

### Chemistry of Organosulfur Compounds. General Problems

L. I. Belen'kii

### Particle Beam Microanalysis. Methods and Applications

E. Fuchs, H. Oppholzer, H. Rehme

### 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

### One Dimensional and Two Dimensional NMR Spectra by

Modern Pulse Techniques

K. Nakanishi

### Chemie der Umweltbelastung

G. Fellenberg

### The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Vol. 1.

F. R. Hartley, S. Patai

### Carbohydrates as Organic Raw Materials

F. W. Lichtenthaler

### Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for in-situ Interface

Characterization

H. D. Abruna

### Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties

A. Ciferri

H. Parlar

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **104**

E. Schmitz

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **105**

E. Schaumann

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **106**

R. Schlögl

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **107**

H. Becker

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **108**

S. Berger

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **108**

F. Zabel

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **109**

R. Schmutzler

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **109**

R. Öhrlein

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **110**

R. Schumacher

*Angew. Chem.* **1992**, *104*, **111**

E. Wischerhoff, R. Zentel

*Angew. Chem.* **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. Oesterheld, H. Offermanns, H. Paulsen,  
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,  
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

**Chefredakteur:** Peter Göllitz

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

**Redaktionsassistentin:** Eva Schweikart

#### Redaktion:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim

Tel. (06201) 60 23 15

Telefax (06201) 60 23 28

E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

#### Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim

Tel. (06201) 60 61 31

Telex 467155 vchwh d

Telefax (06201) 60 61 56

#### Verlag:

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602-0

Telex 465 516 vchwh d

Telefax (06201) 60 23 28

**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 unmittel-  
bar 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 Sor-  
timentsbuchhandel. 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.