(sämtliche Daten) für $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + (g_2 \cdot P)$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ und $g_1 = 0.0754$ und $g_2 = 0.9659$; minimale/maximale Restelektronendichte: 1.072/-1.294 e Å $^{-3}$.

Kristallstrukturdaten von 6: $C_{30}H_{58}Ga_4N_2O_6Si_4$, $M_r = 934.02$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a=11.484(2), b=12.707(3), c=15.674(3) Å, $\beta=107.71(3)^\circ$, V=2178.9(7) Å³, Z=2, $\rho_{\rm ber.}=1.424~{\rm g\,cm}^{-3}$, F(000)=960, $\lambda=0.71073$ Å, T = 193(2) K, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 2.59 \text{ mm}^{-1}$. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer an einem Kristall mit den Abmessungen $0.60 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$ im Bereich von $5^{\circ} \le 2\theta \le 50^{\circ}$ nach der Learnt-profile-Methode [25] gemessen. Von den 4627 gesammelten Reflexen waren 3820 unabhängig, und 3819 wurden zur Strukturverseinerung benutzt. $R1 = \sum |F_0 - F_c|/r$ $\sum F_o = 0.0384 \ (F > 4\sigma F), \ wR2 = \left[w(F_o^2 - F_c^2)/\sum wF_o^4\right]^{1/2} = 0.1260 \ (\text{sämtliche Da-}$ ten) für $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + (g_2 \cdot P)$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $g_1 = 0.0495$ und $g_2 = 2.1870$; minimale/maximale Restelektronendichte: $0.706/-0.642 \text{ e Å}^{-3}$. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [26] gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F2 mit allen Daten verfeinert (SHELXL-93) [27]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen von 5 und 6 wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-1" bzw. "supplementary publication no. CCDC-179-2" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 6. November 1995 [Z 8526]

$\textbf{Stichworte:} \ Galliumverbindungen \cdot K\"{a} figverbindungen \cdot Siliciumverbindungen$

- [1] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, Angew. Chem. 1988, 100, 232; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 226.
- [2] R. L. Schneider, R. F. Howe, K. L. Waters, J. Catal. 1983, 79, 298.
- [3] M. Ichikawa, L. R. Rao, A. Fukuoka in Catalytic Science and Technology, Vol. 1, VCH, Weinheim, 1991.
- [4] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7288.
- [5] F. J. Feher, K. J. Weller, Organometallics 1990, 9, 2638.
- [6] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, Angew. Chem. 1992, 104, 670; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 599.
- [7] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, Angew. Chem. 1994, 106, 1414; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 1352.
- [8] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, Organometallics 1996, 15, 918.
- [9] A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, I. Usón, H.-G. Schmidt, Organometallics, im Druck.
- [10] G. Perego, G. Ballussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo, A. Esposito, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 129.
- [11] P. Kumar, V. R. Hegde, B. Pandey, T. Ravindranathan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 1553.
- [12] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, Nature 1990, 345, 240.
- [13] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, 476.
- [14] L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. 1986, 94; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 1986, 35, 81.
- [15] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1086, 571
- [16] G. Giannetto, A. Montes, N. S. Gnep, A. Florentino, P. Cartraud, M. Guisnet, J. Catal. 1993, 145, 86.
- [17] A. Haoudi-Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, Z. Naturforsch. B 1991, 46, 584.
- [18] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 1965, 77, 206; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1965, 4, 201.
- [19] H. Schmidbaur, W. Findeiss, Chem. Ber. 1966, 99, 2187.
- [20] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, Angew. Chem. 1994, 106, 2198; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 2103.
- [21] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, Angew. Chem. 1995, 107, 2761; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2504.
- [22] Bei koordinierendem 1,4-Dioxan sind zwei Signale zu erwarten. Vermutlich durch schnellen Austausch wird nur ein Signal beobachtet.
- [23] Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist eine OH-Bande bei 3379 cm⁻¹ auf. Ein ähnlicher achtgliedriger Ring entsteht bei der Reaktion eines Silantriols mit Alkylaluminiumverbindungen [20].
- [24] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, Organometallics 1995, 14, 5298.
- [25] W. Clegg, Acta Crystallogr. Sect. A 1983, 39, 158.
- [26] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A 1990, 46, 467.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen, 1993.

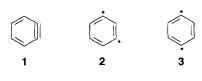
Angew. Chem. 1996, 108, Nr. 7

1,3-Didehydrobenzol (meta-Benzin)**

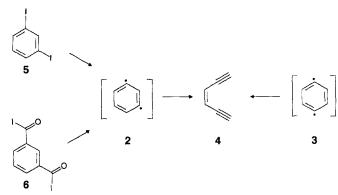
Ralph Marquardt, Wolfram Sander* und Elfi Kraka*

1,2-Didehydrobenzol 1 ist das einzige der drei isomeren Didehydrobenzole, das eindeutig durch direkte spektroskopische Methoden nachgewiesen wurde^[1]. 2,4-Didehydrophenol konnte als bisher einziges Derivat von 2 durch Matrix-IR-Spektroskopie charakterisiert werden^[2]. Frühe Arbeiten zur UV/Visspektroskopischen Charakterisierung von 2 und 3 sind zu hinterfragen, da die an-

gegebenen Reaktionsbedingungen und Moleküleigenschaften eher auf ein stabileres Isomer von 2, z.B. das Endiin 4, hinweisen.



Für die Ringöffnung von 3 wurde von Roth et al. [3] eine Energiebarriere von nur 19.8 kcal mol⁻¹ bestimmt, die in guter Übereinstimmung mit den von Kraka und Cremer auf CCSD(T)-Niveau berechneten Barrieren von 19.4 und 20.5 kcal mol⁻¹ steht [4, 5]. Bei der Blitzvakuumthermolyse von 1,3-Diiodbenzol 5 [6] und Isophthaloyldiiodid 6 [7] wurde 4 als Hauptprodukt gebildet, was darauf hindeutet, daß auch 2 eine Ringöffnung zu 4 eingeht (Schema 1).



Schema 1. Thermochemie von 1,3-Diiodbenzol 5 und Isophthaloyldiiodid 6.

Squires et al. bestimmten die Bildungswärmen der "Arine" 1-3 durch Messung der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) zu 106.6 ± 3.0 , 122.0 ± 3.1 bzw. 137.3 ± 3.3 kcalmol $^{-1}$ [8,9]. Diese thermodynamischen Daten wurden durch Kraka und Cremer $^{[4,5]}$ sowie Lindh et al. $^{[10]}$ durch ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau bestätigt. Hier beschreiben wir die Matrixisolation und IR-spektroskopische Charakterisierung von 1,3-Didehydrobenzol 2, das aus zwei unabhängigen Vorstufen generiert wurde.

Telefax: Int. + 234/709-4353

Prof. Dr. E. Kraka

Department of Theoretical Chemistry

Universität Göteborg

Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)

Telefax: Int. + 31/772-2933

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Swedish Natural Science Research Council (NFR) und dem Swedish Institute (SI) gefördert. Besonderer Dank gilt dem Nationellt Superdatorcentrum (NSC), Linköping, Schweden, für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit.

^[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. R. Marquardt Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität D-44780 Bochum

Bestrahlung von matrixisoliertem^[11] [2.2]Metaparacyclophan-2,9-dion $7^{[12]}$ mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 305$ nm führte zur Bildung von Kohlenmonoxid, p-Xylylen $8^{[13]}$ und einer neuen Verbindung mit einer intensiven IR-Absorptionsbande bei 547 cm⁻¹ (Schema 2, Tabelle 1). Die neue Verbindung ist gegenüber fortgesetzter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm photostabil. Durch Vergleich des experimentellen IR-Spektrums mit dem ab initio berechneten IR-Spektrum (Abb. 1) wurde dieser Verbindung die Struktur von 2 zugeordnet.

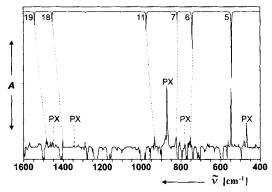


Abb. 1. Unten: IR-Differenzspektrum der Photolyse ($\lambda > 305$ nm, Argon, 10 K) von matrixisoliertem [2.2]Metaparacyclophan-2,9-dion 7. Banden von 7, die bei Bestrahlung verschwinden, sind nach unten gerichtet; Banden von 2 und 8, die neu entstehen, zeigen nach oben; PX: Absorptionsbanden des p-Xylylens 8. Oben: Auf CCSD(T)/6-31G(d,p)-Niveau berechnetes IR-Spektrum von 2.

Blitzvakuumthermolyse (300 °C) von Isophthaloyldiacetylperoxid 9^[14] und anschließendes Abfangen der Reaktionsprodukte in Argon bei 10 K führte zu Kohlendioxid und Methylradikalen (Schema 2)^[15]. Außerdem konnte die gleiche intensive IR-Absorptionsbande bei 547 cm⁻¹ beobachtet werden, die Verbindung 2 zugeordnet wurde. Beim Erwärmen der Matrix auf 30–35 K verschwanden die Absorptionsbanden der Methylradikale bei gleichzeitiger Intensitätsverringerung der Absorptionsbanden von 2. In festem Argon ist oberhalb 30 K die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Moleküle (z.B. CH₃) bereits so groß, daß Radikalrekombinationen möglich sind. Die während des Temperns der Matrix gebildeten Reaktionsprodukte

Schema 2. Photochemie von [2.2]Metaparacyclophan-2,9-dion 7 und Thermochemie von Isophthaloyldiacetylperoxid 9.

konnten nicht identifiziert werden, jedoch ermöglichte diese thermische Folgereaktion die Identifizierung weiterer Absorptionsbanden von 2 geringer Intensität.

Energie und Geometrie von 2 wurden mit ab-initio-Rechnungen auf CCSD(T)/6-31G(d,p)-Niveau unter Verwendung analytischer Energiegradienten ermittelt^[4,5]. Nach diesen Rechnungen ist 2 ein planares verzerrtes Sechseck (Abb. 2). Die CCSD(T)-Methode liefert zuverlässig die energetischen Verhältnisse der Dehydrobenzole^[4,5] und das Schwingungsspektrum von o-Didehydrobenzol 1^[16]. Es sei darauf hingewiesen, daß entgegen früherer Annahmen weder HF-, GVB(1)- und MP2-noch CCSD-Rechnungen zu einer brauchbaren Beschreibung der Schwingungsspektren von Dehydrobenzolen führen, da in diesen Fällen sowohl große dynamische Korrelationskorrekturen als auch Multireferenzeffekte berücksichtigt werden müssen.

In Anwesenheit anderer Didehydrobenzole kann 2 durch die starke Ring-Deformationsschwingung bei 547 cm⁻¹ identifiziert werden, die im Falle der o- und p-Isomere im IR-Spektrum bei 470 (exp. 472) bzw. 727 cm⁻¹ auftreten^[16]. Der Vergleich des auf CCSD(T)-Niveau berechneten IR-Spektrums mit den IR-Spektren der Zersetzungsprodukte von 7 und 9 ermöglicht die Identifizierung weiterer Absorptionsbanden von 2 geringer Intensität (Tabelle 1, Abb. 1). Bei diesen Absorptionen handelt es sich um C-H-Kippschwingungen (824 und 751 cm⁻¹, Tabelle 1) sowie um Ring-Streck- und C-H-Deformationsschwingungen (936, 1402, 1486 cm⁻¹, Tabelle 1). Abhängig vom Ausmaß der Überlappung mit Banden anderer Produkte (8 etc.) können diese Absorptionen ebenfalls zum Nachweis von 2 verwendet werden.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von 1,3-Didehydrobenzol 2.

	CCSD(T)/6-31G(d,p)				Argon, 10 K	
Nr. [a]	ṽ [cm ⁻¹] [b]	/ [c]	Sym. [d]	Beschreibung [e]	ṽ [cm ⁻¹]	<i>I</i> [c]
24	3289	5	a ₁	C-H-Streckschwingung	3037 [f]	5
23	3256	7	a_1	C-H-Streckschwingung		
22	3251	12	b_1	C-H-Streckschwingung		
21	3210	22	$a_{_{\rm I}}$	C-H-Streckschwingung		
20	1706	4	$\mathbf{a_i}$	C-C-Streckschwingung		
9	1544	18	b_1	H-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung	1486	15
.8	1454	14	$\mathbf{a_i}$	C-C-Streck- und H-C-C-Deformationsschwingung	1402	15
1	975	28	b ₁	H-C-C-Deformationsschwingung	936	25
7	818	10	b ₂	C-H-Kippschwingung	824	20
6	743	54	b_2	C-H-Kippschwingung	751	.45
5	545	100	b _i	Ring-Deformationsschwingung	547	100
2	386	6	$\mathbf{a_1}$	Ring-Deformationsschwingung		
1	367	4	b ₂	Boot o. o. p. [g]		

[a] Modennummer der berechneten Schwingung (ab-initio). Es werden nur berechnete Schwingungsfrequenzen mit einer relativen Intensität größer als 1 aufgeführt. [b] Unskalierte ab initio berechnete Frequenzen. [c] Relative Intensitäten, bezogen auf die intensivste Bande (100). [d] Symmetrie der Schwingungen aus berechnetem Spektrum. [e] Die Zuordnung der experimentellen zu den berechneten Schwingungsfrequenzen beruht auf dem Vergleich von Bandenlagen und relativen Intensitäten. [f] Wegen der Überlappung von Absorptionsbanden konnte nur eine C-H-Streckschwingung identifiziert werden. Man beachte, daß \tilde{v}_{24} skaliert mit 0.92 einen Wert von 3026 cm⁻¹ ergibt. [g] o. o. P. = out of plane.

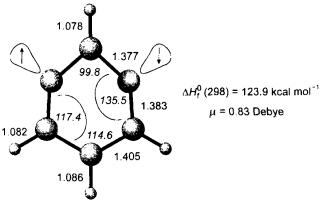


Abb. 2. Auf CCSD(T)/6-31G(d,p)-Niveau berechnete Geometrie, Standardbildungsenthalpie ΔH_t^0 und Dipolmoment μ von 2. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel (kursiv) in Grad.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß wir meta-Dehydrobenzol aus zwei Vorstufen erzeugen und erstmals spektroskopisch charakterisieren konnten. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten IR-Spektren zeigt deutlich, daß IR-Spektren von Diradikalen mit nicht zu hohem Multireferenzcharakter auf CCSD(T)-Niveau mit hoher Genauigkeit berechnet werden können.

Eingegangen am 2. November 1995 [Z 8520]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · 1.3-Didehydrobenzol · Diradikale · Photolyse · Thermolyse

- a) J. G. Radziszewski, B. A. J. Hess, R. Zahradnik, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 52-57; b) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr. ibid. 1973, 95, 6134 6135; G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer, R. Askani, Chem. Ber. 1981, 114, 3935.
- [2] G. Bucher, W. Sander, E. Kraka, D. Cremer, Angew. Chem. 1992, 104, 1225-1228; Angew. Chem. Im. Ed. Engl. 1992, 31, 1230-1233.
- [3] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, Chem. Ber. 1994, 127, 1765 1779.
- [4] E. Kraka, D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4929 4936.
- [5] E. Kraka, D. Cremer, Chem. Phys. Lett. 1993, 216, 333-340.
- [6] I. P. Fisher, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 1018-1019.
- [7] R. Marquardt, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig. 1993.
- [7] K. Hardwald, Sphandolff, Technical Contestant Bladistivety, 1951.[8] P. G. Wenthold, J. A. Paulino, R. R. Squires, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7414–7415.
- [9] P. G. Wenthold, R. R. Squires, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 6401-6412.
- [10] R. Lindh, T. J. Lee, A. Bernhardsson, B. Joakim Persson, G. Karlstroem, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7186-7194.
- [11] Die Photolysen erfolgten mit Hilfe von Quecksilberhochdrucklampen (Osram HBO 500 W in einem Lampengehäuse mit Quarzoptik der Fa. Oriel) unter Verwendung geeigneter Kantenfilter. Für eine Beschreibung der Matrixapparatur siehe: W. W. Sander, J. Org. Chem. 1989, 54, 333-339.
- [12] V. Bockelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1558–1564.
- [13] p-Xylylen 8 wurde durch Vergleich mit einer authentisch matrixisolierten Probe nachgewiesen, siehe. O. L. Chapman, J. W. Johnson, R. J. McMahon, P. R. West, J. Am. Chem. Soc. 1988, 116, 501 - 509.
- [14] Isophthaloyldiacetylperoxid 9 wurde durch Reaktion von Isophthaldipersäure mit Acetylchlorid in Anwesenheit von Pyridin in Chloroform synthetisiert. Isophthaldipersäure wurde nach der von Baeyer und Villiger beschriebenen Methode zur Synthese von Terephthaldipersäure dargestellt, siehe: A. Baeyer, V. Villiger, Chem. Ber. 1901, 34, 762 767.
- [15] J. Pacansky, J. Bargon, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6896—6897.
- [16] E. Kraka. D. Cremer, unveröffentlicht.

Spontane Bildung von optischer Aktivität in J-Aggregaten mit Davydov-Aufspaltung**

Umberto De Rossi*, Siegfried Dähne, Stefan C. J. Meskers und Harry P. J. M. Dekkers

Professor Heinz A. Staab zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Ursprung optischer Aktivität auf der Erde ist bis heute Gegenstand von Diskussionen. Alle bisher bekannten Syntheseverfahren führen in Abwesenheit von optisch aktiven Substanzen oder äußeren Kräften zu Racematen, d.h. entsprechend dem Paritätsprinzip zu einem 1:1-Gemisch beider Enantiomere. Die Existenz einer Vielzahl optisch aktiver Verbindungen in der Biosphäre ist daher schwer zu verstehen. Neben Mechanismen wie der Oberflächenkatalyse durch enantiomorphe Kristalle werden Vorgänge, die zum spontanen Auftreten von optischer Aktivität führen, zur Erklärung der Entstehung von Enantiomerenüberschüssen herangezogen. Bekannte Beispiele sind die Kristallisation von 1,1'-Binaphthyl^[1] und Natriumehlorat^[2]. Mit den lange Alkylketten enthaltenden. J-aggregierenden Benzimidocyaninen 1 und 2^[3] stellen wir zwei Modellsysteme vor.

1 : R', $R' = (CH_1)_1 CO_1H$; R, $R = C_1H_2$. A = Br

2 : R', R' = (CH₁), CO₂H; R. R = C₂H₂, A= Br

bei denen spontan optische Aktivität durch Aggregation von achiralen Monomermolekülen entsteht. Dabei werden offensichtlich chirale J-Aggregate gebildet. J-Aggregate sind für die Aufklärung biologisch relevanter Prozesse von großer Bedeutung, da sie als Modell für die Energieleitung in Antennensystemen dienen^[4]. Darüber hinaus spielen Aggregationsphänomene ganz allgemein eine wichtige Rolle in der Natur^[5].

Cyaninfarbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zur Selbstassoziation aus. Die gebildeten Aggregate sind UV Visspektroskopisch anhand einer scharfen, im Vergleich zum Monomerspektrum rotverschobenen Absorptionsbande (J-Aggregate) oder einer hypsochrom verschobenen, breiten Absorptionsbande (H-Aggregate) leicht zu identifizieren. Qualitativ lassen sich die spektroskopischen Eigenschaften auf der Basis des Excitonenmodells von McRae und Kasha¹⁶¹ verstehen.

- [*] U. De Rossi, Prof. Dr. S. Dähne Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Laboratorium für zeitaufgelöste Spektroskopie Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin Telefax: Int. + 30:6392-5787 S. C. J. Meskers, Dr. H. P. J. M. Dekkers Leiden Institute of Chemistry Gorlaeus Laboratories, Leiden University P.O. Box 9502, NL-2300RA Leiden (Niederlande)
- [**] Energieleitungsphänomene in J-Aggregaten, 7. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmalig am 8. März 1995 am Institut für Organische Chemie der Universität Eindhoven vorgetragen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 337) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Modellfarbstoffe 1 und 2 wurden von Frau M. Lisk vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung synthetisiert [3]. Zwecks Überprüfung der hier vorgestellten Ergebnisse wurde das Modellsystem 1 auf einem zweiten, unabhängigen Syntheseweg hergestellt [3 b]. Wir danken Prof. Dr. W. Saenger, Freie Universität Berlin, für die Bereitstellung des CD-Spektrometers. 6. Mitteilung U. De Rossi, S. Dähne, M. Lindrum, Langmair, im Druck.