

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

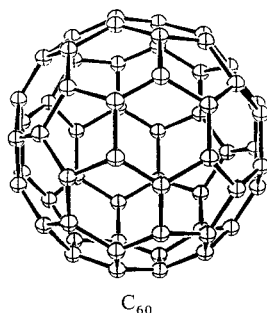
104 (1992) 2

Das Titelbild zeigt einen Ausschnitt einer Hochfrequenzofenanlage, in der Fullere nach einem neuartigen Verfahren hergestellt werden. Man sieht die Reaktionszone (ca. 2800 °C, Helligkeit gedämpft durch bereits abgeschiedenen Ruß) zu Beginn der Fullerenbildung. Induktor, Bornitridisoliationsrohr, Quarzglasrohr und die beginnende Rauchentwicklung sind erkennbar. Mehr über das neuartige, effiziente Herstellungsverfahren berichten M. Jansen und G. Peters auf Seite 240. – Die Fullerenchemie boomt weiter. Nach Highlights im Januar und Juni vergangenen Jahres werden im nächsten Heft wichtige neuere Ergebnisse wiederum in einem Highlight präsentiert, und die Publikation eines Gesamtüberblicks über Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von C_{60} ist geplant. In diesem Heft finden Sie ferner zwei Highlights über Si-Cluster, unter anderem über Si_{60} (S. 180), eine Zuschrift über $He@C_{60}$ (S. 242) und, last but not least, einen äußerst spannenden Bericht von H. Kroto darüber, wie alles anfang bei den Fullerenen (S. 113).



Aufsätze

Eine „runde Organische Chemie“ entstand im vergangenen Jahr explosionsartig nach der Entwicklung eines effizienten Verfahrens zur Herstellung von Fullerenen 1989/1990. Wie es zu dieser äußerst faszinierenden neuartigen Chemie kam, das schildert einer der Protagonisten in einem lebhaften, persönlichen Stil. Fesselnd beschreibt er, daß die Entdeckung von C_{60} 1985 nicht auf das Konto von anwendungsorientierter, sondern auf das der reinen Grundlagenforschung geht.



C_{60}

H. W. Kroto*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **113**...133

C_{60} : Buckminsterfulleren, die Himmelskugel, die zur Erde fiel

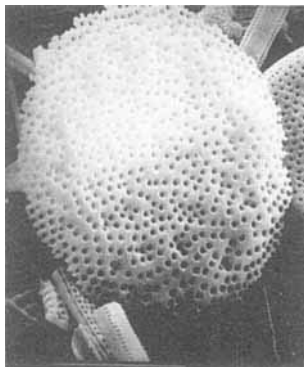
Mit nahezu atomarer Auflösung lassen sich inzwischen monomolekulare Langmuir-Filme amphiphiler Moleküle untersuchen. Dies machte die Synchrotronstrahlung als Quelle gut kollimierter Röntgen-Strahlung hoher Intensität möglich. In dieser Übersicht werden die Grundlagen und die Methoden der röntgenographischen Untersuchung von dünnen Filmen besprochen. Bei derartigen Untersuchungen fand man beispielsweise einen sehr starken Einfluß von in der Subphase gelösten Molekülen oder Ionen auf die Kristallinität der monomolekularen Schicht: α -Glycin erhöht die Kristallinität einer Fluorkohlenwasserstoff-Monoschicht, β -Alanin dagegen reduziert sie. Mögliche Erklärungen für die beobachteten Phänomene werden ebenfalls angeboten.

D. Jacquemain, S. G. Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer*, J. Als-Nielsen*, M. Lahav*, L. Leiserowitz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **134**...158

Zweidimensionale Kristallographie an amphiphilen Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Viele Millionen Jahre der evolutionären Anpassung spiegelt das Phänomen Biomineralisation wider. Doch wie ein großer, geordneter Bereich von Makromolekülen und Kristallen letztendlich von Organismen gebildet wird, dies ist Gegenstand intensiver Forschung. SiO_2 gehört zu den amorphen Mineralien, die, wie rechts gezeigt, unter anderem von Meeresdiatomeen unter Bildung phantastischer Strukturen abgelagert werden. Aus der Polymerstruktur von SiO_2 resultiert die hohe Viskosität und geringe Löslichkeit des Materials und aus der Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder die Bildung offener Strukturen. Beides sind wichtige Faktoren, die die Ablagerung von SiO_2 durch Organismen ermöglichen.



L. Addadi*, S. Weiner*

Angew. Chem. **1992**, 104, **159**...176

Kontroll- und Designprinzipien bei der Biomineralisation

Highlights

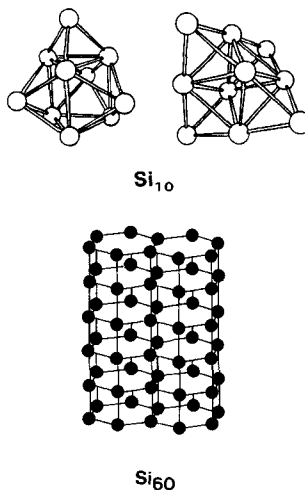
Lange bekannt, also vollständig charakterisiert – dies ist meist der erste Gedanke bei einfachen, anorganischen Verbindungen wie den Phosphornitriden. P_3N_5 , beispielsweise wurde zwar bereits 1903 synthetisiert, doch ist die Struktur bis heute unbekannt. W. Schnick et al. haben der Chemie dieser Verbindungen neue Impulse verliehen, indem sie P-N-Analoga bekannter Strukturtypen herstellten. So gelang ihnen vor kurzem die Synthese und Charakterisierung des Lithium-Salzes des komplexen Anions $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$, dem Stickstoff-Analogon zu P_4O_{10} (*Angew. Chem.* **1991**, 103, 857) und von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$, dessen $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ -Teilgitter isostrukturell mit der $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -Baueinheit von Sodalith ist (Zuschrift auf S. 208).

O. J. Scherer*

Angew. Chem. **1992**, 104, **177**...178

Phosphornitride – Stiefkinder der Phosphorchemie?

Im Hinblick auf die weitere Miniaturisierung in der Mikroelektronik und die Möglichkeit, analog zu den Fullerenen neue Materialien zu entdecken, werden Cluster von Halbleiterelementen wie Silicium derzeit intensiv untersucht. Durch Umsetzung von massenselektierten Si_n -Clustern mit reaktiven Gasen, z.B. Ethylen, und eine anschließende Produktanalyse lassen sich Aussagen zur Struktur solcher Cluster machen. Danach ist z.B. Si_{10} nicht adamantanartig aufgebaut, wie es von elementarem Silicium her zu erwarten wäre, sondern kompakter (zwei nahezu energiegleiche berechnete Strukturen im Bild rechts) mit weniger freien Valenzen an den Si-Atomen. Eine C_{60} -analoge „runde Si_{60} -Chemie“ scheint es nicht zu geben, auch wenn Si_{60} (berechnete Struktur im Bild rechts) einem Stabilitätsmaximum entspricht. Eine direkte Strukturbestimmung von Si_{60} steht aber noch aus, da die absolute Stabilität von Si_{60} um Größenordnungen geringer ist als die von C_{60} .



T. Lange*, T. P. Martin*

Angew. Chem. **1992**, 104, **179**...180

Struktur und Reaktivität von Siliciumclustern in der Gasphase

C. Zybill*

Angew. Chem. **1992**, 104, **180**...182

Si_{60} , ein Analogon zu C_{60} ?

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.

Reife Tomaten zu einem selbst bestimmten Zeitpunkt zu erhalten, dies gelang einer amerikanischen Arbeitsgruppe durch Einsatz der Antisense-RNA-Technologie. Mit dieser molekularbiologischen Methode läßt sich hier die Biosynthese von Ethylen, dem Signalstoff, der die Reifung auslöst, unterdrücken und damit die Lager- und Transportqualität der Früchte verbessern. Durch Begasen mit Ethylen kann schließlich die Reifung ausgelöst werden. Auch in vielen anderen Bereichen, z.B. der medizinischen Forschung, kann die Antisense-RNA-Technologie sinnvoll eingesetzt werden.

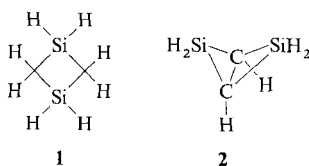
P. Eckes*

Angew. Chem. **1992**, 104, **182**...184

Inhibierung der Fruchtreifung durch Antisense-RNA-Technologie

Zuschriften

Keine direkte Si-Si-Bindung trotz des kurzen Abstands bei 1, dafür aber eine schwache C-C-Bindung trotz des großen Abstands bei 2, das sind die Ergebnisse einer Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktionen von 1 und 2. Zur Erklärung für den kurzen Si-Si-Abstand in 1 wird auf die unterschiedliche Größe von C und Si zurückgegriffen.

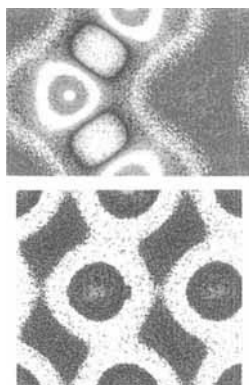


A. Savin*, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuß, H. G. von Schnering

Angew. Chem. **1992**, 104, **185**...186

Zur Bindung in Carbosilanen

Für Festkörperstrukturen die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) zu bestimmen gelingt, indem ELF etwas anders interpretiert wird als bei Molekülen üblich. Am Beispiel der Diamantstrukturen von C (rechts oben), Si, Ge und α -Sn sowie der Struktur von β -Sn (rechts unten) wird deutlich, daß ELF im Ortsraum die elektronischen Veränderungen beim Übergang von der kovalenten zur metallischen Bindung zeigt.

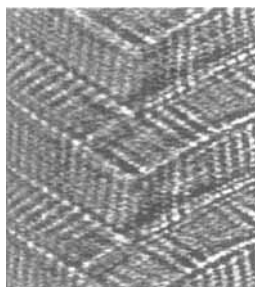


A. Savin*, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Anderson, H. Preuß, H. G. von Schnering

Angew. Chem. **1992**, 104, **186**...188

Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: die Diamantstruktur

Struktur und Dynamik monomolekularer Adsorbatschichten langkettiger 1-Alkanole sichtbar zu machen, ermöglicht die Rastertunnelmikroskopie. Die Packungsmuster in Monodomänen wie an Domänengrenzen (im Bild rechts für 1-Octadecanol gezeigt) belegen die wesentliche Rolle der Hydroxygruppen für die Packung der einzelnen Moleküle; die zeitlich invarianten Strukturen der einzelnen Domänengrenzen sind damit vereinbar, daß alle möglichen Wasserstoffbrücken auch tatsächlich gebildet werden. Auch die Reorganisation defektreicher Stellen der Domänenstruktur und der Einbau von Verunreinigungen lassen sich auf diese Weise verfolgen.

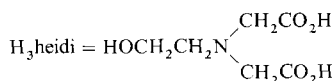
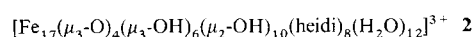
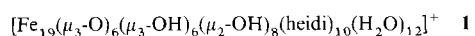


S. Buchholz, J. P. Rabe*

Angew. Chem. **1992**, 104, **188**...190

Abbildung von Alkanol-Monoschichten auf Graphit mit molekularer Auflösung

Eine Schale aus Eisenatomen und vierzähligen Aminoliganden umgibt den 1 und 2 gemeinsamen dichtest gepackten Clusterkern $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_4\{(\mu_3\text{-O})\text{Fe}\}_2]^{13+}$. Derartige Verbindungen können zum Verständnis natürlich vorkommender Hydroxo(oxo)eisen-Cluster beitragen.

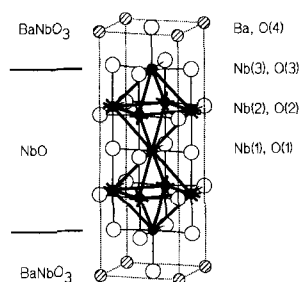


S. L. Heath, A. K. Powell*

Angew. Chem. **1992**, 104, **191**...192

Der Einschluß von Eisenhydroxid-Struktureinheiten durch den Liganden „heidi“: zwei neue Hydroxo(oxo)eisen-Cluster mit 19 und 17 Eisenatomen

Der erste Schritt des Übergangs vom zwei- zum dreidimensionalen System bei reduzierten Oxoniobaten wird in der Titelverbindung vollzogen, die oberhalb von 1800 K aus NbO_2 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ und Nb entsteht. Die Struktur (Bild rechts) kann als „Inter-growth“ von BaO und NbO oder auch des Perowskits BaNbO_3 und NbO diskutiert werden.

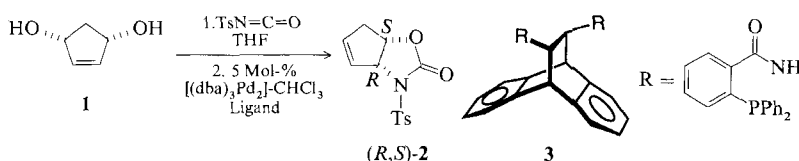


G. Svensson*, J. Köhler*, A. Simon

Angew. Chem. **1992**, 104, **192**...194

$\text{BaNb}_7\text{O}_{29}$, ein neues Oxoniobat mit Doppelschichten spitzenverknüpfter Nb_6 -Oktaeder

Für die Pd-katalysierte allylische Umfunktionalisierung haben sich eine Reihe neuer C_2 -symmetrischer Bis(diphenylphosphino)-Verbindungen als äußerst effiziente Liganden erwiesen. So läßt sich die Modellreaktion **1** \rightarrow **2** mit dem Diamid **3** als Ligand mit 88% ee (94% Ausbeute) durchführen. Ts = *para*-Toluolsulfonyl, dba = Dibenzylidenacetонат.

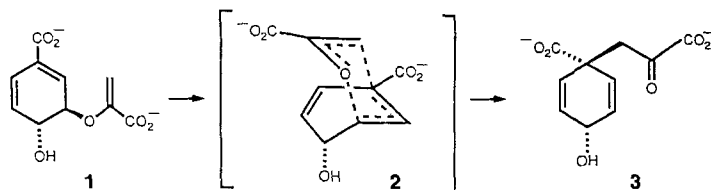


B. M. Trost*, D. L. Van Vranken

Angew. Chem. **1992**, 104, **194**...196

Asymmetrische Liganden für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen: 2-Diphenylphosphinobenzoylderivate C_2 -symmetrischer Diole und Diamine

Die gleiche Reaktion mit unterschiedlichen Mechanismen zu katalysieren, das gelingt dank der Diversität der Immunantwort. So sind Antikörper bekannt, die die Chorismat-Prephenat-Umwandlung **1** \rightarrow **3** mit unterschiedlichen Aktivierungsparametern katalysieren, wobei die Antikörper jeweils gegen ein Analogon des Übergangszustands **2** erzeugt wurden. Für den Antikörper 11F1-2E11 wurde jetzt eine extrem niedrige Aktivierungsentropie gefunden, ein Hinweis darauf, daß das Konzept der „Konformationseinschränkung“ bei der Antikörperkatalyse zutreffen scheint.

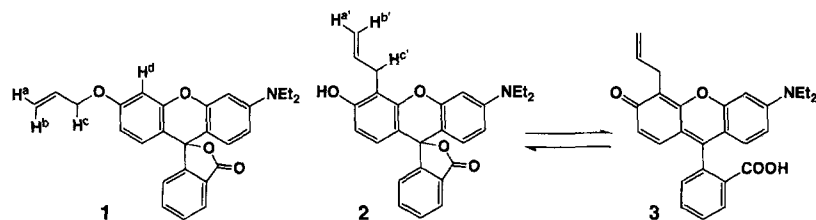


D. Y. Jackson, M. N. Liang, P. A. Bartlett, P. G. Schultz*

Angew. Chem. **1992**, 104, **196**...198

Aktivierungsparameter und Stereochemie einer Antikörper-katalysierten Claisen-Umlagerung

Anwendungen in der Informationsspeicherung und bei der Entwicklung von Temperatursensoren versprechen die neuartigen Allylarylether **1**, die sich beim Erhitzen auf ca. 180 °C in das Phenollacton **2** umlagern, das durch intramolekulare Protonenwanderung das farbige **3** ergibt.

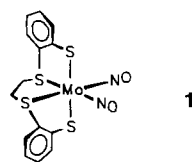


M. Inouye*, K. Tsuchiya, T. Kitao

Angew. Chem. **1992**, 104, **198**...200

Rein thermisch erzeugbare Farbstoffe: Farbgebung durch sukzessive Claisen-Umlagerung und intramolekulare Säure-Base-Reaktion

Das koordinativ flexible und redoxaktive Komplexfragment $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4)]$ in **1** ermöglicht die stufenweise und im Prinzip katalytische Reaktion von NO zu NH_2OH . Dabei lassen sich die beiden Einzelschritte einer $2e^-/2\text{H}^+$ - und einer $1e^-/1\text{H}^+$ -Reduktion unterscheiden. Diese Reaktion kann somit als ein Modell für den molekularen Ablauf der Reduktion von NO zu NH_2OH innerhalb der Umwandlung von NO_3^- in NH_3 im Stickstoffkreislauf angesehen werden.

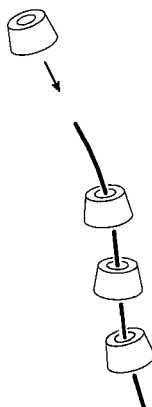


D. Sellmann*, B. Seubert

Angew. Chem. **1992**, 104, **200**...201

Molekulare Mechanismen der Reduktion von NO zu NH_2OH an Molybdän-Schwefel-Zentren

Eine weitere Form der molekularen Selbstorganisation, das Auf- und Abfädeln von ringförmigen Molekülen auf eine Polymerkette (im Bild rechts schematisch dargestellt) konnte bei der Bildung polymerer Einschlußverbindungen aus Cyclodextrinen und Poly(imino-oligomethylenen) NMR-spektroskopisch beobachtet und qualitativ verfolgt werden. Die Strukturen der polymeren Einschlußverbindungen lassen sich durch polymeranaloge Umsetzungen zu Polyrotaxanen beweisen.



G. Wenz*, B. Keller

Angew. Chem. **1992**, 104, **201**... 204

Über das Auffädeln von Cyclodextrin-Ringen auf Polymerketten

Gegenläufige Aktivierungsenthalpie- und -entropie-Effekten ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß bei der Propen-Polymerisation mit dem löslichen Metallocen-Katalysator **1** (X = Ph) und Methylalumoxan mit Erhöhung der Temperatur von -50 auf $+10$ °C, bei den Produkten ein Übergang von (in der Regel begünstigtem) isotaktischem über ataktisches zu syndiotaktischem Polypropylen beobachtet wird. Dies zeigt, wie wichtig es bei Struktur/Reaktivitäts-Diskussionen ist, immer auch den Einfluß der Temperatur in Betracht zu ziehen.

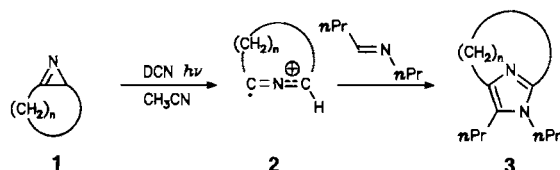


G. Erker*, C. Fritze

Angew. Chem. **1992**, 104, **204**... 206

Selektivitätskontrolle durch Temperaturvariation bei der Bildung von isotaktischem versus syndiotaktischem Polypropylen an einem Titanocen/Alumoxan-Katalysator

Kurzkettig verbrückte Imidazolophane **3** ($n = 5, 6$) sind durch [3 + 2]-Cycloaddition von Iminen mit **2**, das aus bicyclischen Azirinen **1** unter Elektronentransferbedingungen entsteht, einfach zugänglich. Auch andere Heterocyclophane lassen sich mit dieser Methode herstellen. DCN = Naphthalindicarbonitril.

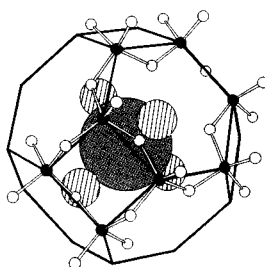


F. Müller, J. Mattay*

Angew. Chem. **1992**, 104, **207**... 208

Darstellung von Imidazolo- und Pyrrolophanen durch [3 + 2]-Cycloadditionen mit Azaallenyl-Radikalkationen

Ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder liegt im Sodalithanalogen $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ -Gerüst der Titelverbindung vor, die einfach aus NH_4Cl (PNCl_2)₃ und ZnCl_2 erhalten werden kann. Im Zentrum der β -Käfige befindet sich dabei, wie im Strukturbild rechts gezeigt, jeweils ein tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen umgebenes Cl^- -Ion. Die Modifizierung des Sodalith-Gerüsts durch den Austausch von O- gegen N-Atome eröffnet der Zeolithforschung neue Perspektiven.

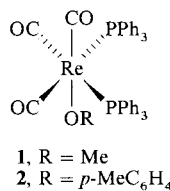


W. Schnick*, J. Lücke

Angew. Chem. **1992**, 104, **208**... 209

$\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ – ein Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst

Äußerst schnell und bei sehr niedrigen Temperaturen reagiert der Alkoxidokomplex **1** mit CS_2 zum entsprechenden Re-O-Insertionsprodukt, wobei das Elektrophil direkt am O-Atom des Alkoxidoliganden angreift. Die Umsetzung des Aryloxidokomplexes **2** mit CS_2 erfordert dagegen Temperaturen von 100 °C und Reaktionszeiten von sieben Tagen, wobei im ersten Schritt vermutlich ein Phosphanligand abgespalten wird. Die Bedeutung derartiger Studien für den Entwurf von Katalysatorsystemen liegt auf der Hand.



R. D. Simpson, R. G. Bergman*

Angew. Chem. **1992**, 104, **209**... 212

Drastische Reaktivitätsunterschiede von Alkoxido- und Aryloxidorhenium-Komplexen bei Insertionsreaktionen

Erst nach Zugabe des Substrats Methylmalonyl-CoA zum binären Komplex aus hochgereinigter Methylmalonyl-CoA-Mutase und Coenzym B₁₂ tritt ein deutliches ESR-Signal auf. Dies beweist, daß während der enzymatischen Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden, die bei analogen Umwandlungen bisher nur postuliert wurden.

Y. Zhao, P. Such, J. Rétey*

Angew. Chem. **1992**, 104, **212**... 213

Nachweis von radikalischen Zwischenstufen in der Coenzym-B₁₂-abhängigen Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion durch ESR-Spektroskopie

Die experimentell nicht belegten γ -Schleifen in cyclischen Hexapeptiden findet man auch in Moleküldynamiksimulationen nicht mehr, wenn diese unter Berücksichtigung eines umgebenden Lösungsmittels statt unter der Annahme von Vakuum durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde die durch Simulation im Vakuum erhaltene Struktur anschließend für Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel weiter simuliert. Dabei verschwanden die beiden ursprünglich erhaltenen γ -Schleifen, und nur die experimentell belegten β -Schleifen blieben übrig. Diese Befunde zeigen, daß bei MD-Simulationen von Peptidkonformationen in Lösung das Lösungsmittel explizit berücksichtigt werden sollte.

M. Kurz, D. F. Mierke, H. Kessler*

Angew. Chem. **1992**, 104, **213**... 214

Moleküldynamikrechnungen für Peptide in Dimethylsulfoxid: Eliminierung von Vakuumeffekten

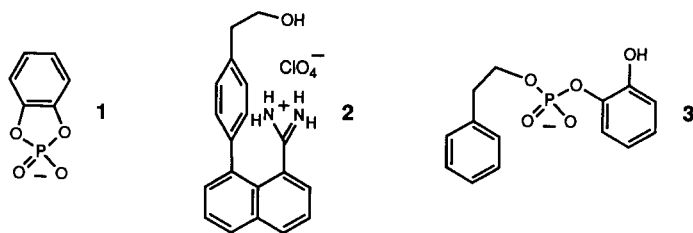
Von schlecht wärmeleitenden Proben und Substanzen im mg-Bereich läßt sich in dem hier vorgestellten Mikrokalorimeter mit großer Genauigkeit die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur bestimmen. Dies wird an zwei Fe^{II}-Spinübergangssystemen gezeigt. In einem Fall konnte mit den Ergebnissen einer Messung nach der konventionellen Nernst-Methode, die etwa die tausendfache Substanzmenge benötigt, verglichen werden. Die Übereinstimmung war erfreulich gut. Bei denselben Messungen konnte auch erstmals die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Spinübergang nachgewiesen werden.

R. Jakobi, H. Romstedt, H. Spiering, P. Gülich*

Angew. Chem. **1992**, 104, **214**... 216

Mikrokalorimetrie an den Spinübergangssystemen [Fe(bts)₂(NCS)₂] und [Fe(2-pic)₃]Cl₂ · EtOH im Bereich 15 K < T < 300 K

Räumliche Nähe und elektrophile Aktivierung wirken zusammen bei der Beschleunigung der ringöffnenden Umesterung von **1** durch den Amidiniumalkohol **2**. Die räumliche Nähe tritt in einem Kontaktionepaar aus **1** und **2** auf. Die elektrophile Aktivierung führt nicht nur dazu, daß **1** mit **2** 9000mal schneller reagiert als mit Phenylethanol, sondern auch dazu, daß durch Zusatz von **2** die Reaktion von **1** mit Phenylethanol zu **3** 25mal schneller wird.

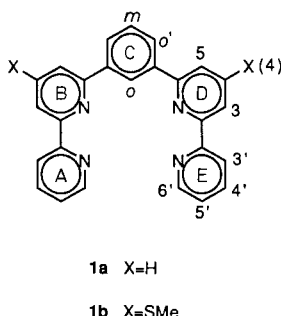


M. W. Göbel*, J. W. Bats, G. Dürner

Angew. Chem. **1992**, 104, **217**... 218

Auf dem Weg zu synthetischen Phosphodiesterasen: Supramolekularer Phosphoryltransfer, vermittelt durch Amidinium-Phosphat-Kontaktionepaare

Eine neue Klasse helixbildender Liganden sind die Verbindungen **1**. In ihnen erfolgt die Verdrillung der Molekülketten, die für die Bildung doppelt helicaler Komplexe durch spontane Selbstorganisation erforderlich ist, um C-C-Bindungen zwischen aromatischen Ringen. Sowohl mit Cu⁺- und Ag⁺- als auch mit Ni²⁺-Salzen bilden die Verbindungen **1** doppelt helical Komplexe. Eine Kristallstrukturanalyse des Komplexes [Ni₂(OAc)₂-(**1b**)₂](PF₆)₂ ergab das Fehlen von Metall-Metall-Wechselwirkungen und das von Stapelwechselwirkungen zwischen nahezu coplanaren Ringen.

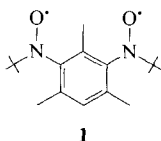


E. C. Constable*, M. J. Hannon, D. A. Tocher

Angew. Chem. **1992**, 104, **218**... 220

Ein doppelt helicaler Dinickel(II)-Komplex mit einer 1,3-Phenylen-Spacergruppe durch spontane Selbstorganisation

Anders als *m*-Xylylen und verwandte Diradikale hat das Bisnitroxid **1** einen Singulett-Grundzustand, wie ESR-spektroskopische Untersuchungen ergaben. **1** kann in Form zweier stabiler Atropisomere isoliert werden. Möglicherweise ist in beiden Isomeren das freie Elektron am Sauerstoffatom lokalisiert, was auf die Aufhebung der Konjugation durch die sterische Hinderung der Methylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Stammverbindung mit unsubstituiertem Benzolring hat einen Triplett-Grundzustand.

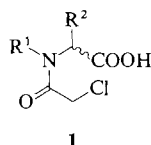


M. Dvolaitzky, R. Chiarelli, A. Rassat*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **220**... 222

Stabile *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*meta*-phenylenbisnitroxide – unerwartetes Auftreten von Singulett-Grundzuständen

Aus *N*-acylierten racemischen Vorstufen **1** ($R^1 = \text{Me, Et, } n\text{Pr}$, $R^2 = \text{Me, Et}$) lassen sich mit einer bakteriellen Aminoacylase die auf chemischem Wege nur schwer zugänglichen entsprechenden L-Aminosäuren enantiomerenrein gewinnen. Die Durchführbarkeit der Reaktion hängt zwar entscheidend vom Substitutionsmuster am α -Kohlenstoffatom ab, es sollte jedoch möglich sein, durch mikrobiologisches Screening ähnliche Aminoacylasen mit einem noch breiteren Substratspektrum zu isolieren.

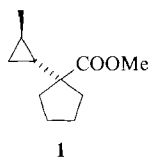


U. Groeger*, K. Drauz, H. Klenk

Angew. Chem. **1992**, *104*, **222**... 224

Enzymatische Gewinnung enantiomerenreiner *N*-Alkyl-aminosäuren

Deutlich höhere Ausbeuten an funktionalisierten Cyclopropanen wie **1** lassen sich erzielen, wenn bei der Umsetzung von π -Allylpalladiumkomplexen mit Lithiumesterenolaten *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin und anschließend CO zugegeben werden. Die im Normalfall beobachtete, energetisch begünstigte Allyl-Alkylierung läßt sich somit wirkungsvoll unterdrücken. Entscheidend ist die Rolle des Aminliganden: Beim Zusatz von 1,2-Bis(dimethylamino)methan entsteht überhaupt kein Cyclopropanierungsprodukt, mit Spartein sind die Ausbeuten nur mäßig.

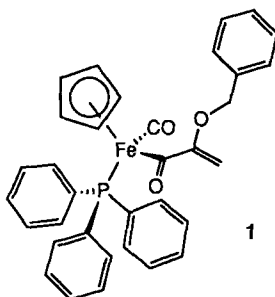


H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde

Angew. Chem. **1992**, *104*, **224**... 225

Nucleophiler Angriff am zentralen Kohlenstoffatom von π -Allylpalladium-Komplexen: Bildung von α -Cyclopropylestern

Aus einfachen, achiralen Ausgangsverbindungen läßt sich der chirale Organoeisen(II)-Komplex **1** – nach (*R*)- und (*S*)-Form getrennt – herstellen. Eine Michael-Addition mit anschließender stereospezifischer Alkylierung führt nach oxidativer Abspaltung des Fe-Komplexfragments und Hydrogenolyse der O-Benzylbindung zu α,α -Dialkyl- α -hydroxycarbonylverbindungen gewünschter Chiralität.

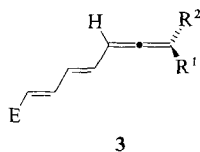
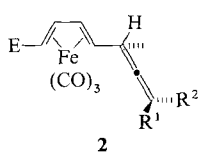
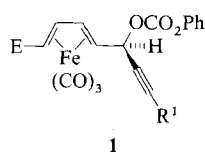


F. Stolz, P. Strazewski, C. Tamm*, M. Neuburger, M. Zehnder

Angew. Chem. **1992**, *104*, **225**... 227

Neuer chiraler α -Benzyloxyacryl-Eisen(II)-Komplex zur asymmetrischen Synthese von α,α -Dialkyl- α -hydroxycarbonylverbindungen

Die komplexierten Propargylcarbonate **1** reagieren mit Organokupfer(I)-Verbindungen stereoselektiv zu den α -(Allenylbutadien)tricarboneisenkomplexen **2**. Durch Dekomplexierung mit Cerammoniumnitrat entstehen schnell und mit hohen Ausbeuten die α -[(1*E*,3*E*)-dienyl]allene **3**. $R^1 = \text{Ph, } t\text{Bu, SiMe}_3$, $R^2 = \text{Et}$; $E = \text{CO}_2\text{Me}$.

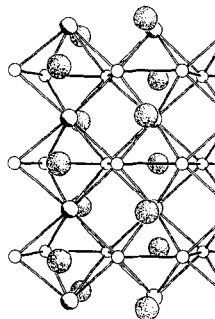


K. Nunn, P. Mosset, R. Grée*, R. W. Saalfrank*, K. Peters, H. G. von Schnering

Angew. Chem. **1992**, *104*, **228**... 229

Ein neuer Weg zu α -[(1*E*,3*E*)-Dienyl]-allenen über Butadientricarbonyleisen-Komplexe

Sich durchdringende rautefförmige Ta₂Ni₂-Cluster, die zu zweidimensionalen Schichten zusammengelagert sind, enthält die neuartige metallreiche Schichtverbindung TaNi₂Te₂, die bei 950 °C aus den Elementen hergestellt wurde (Strukturbild rechts: große punktierte Kugeln Te, mittelgroße schraffierte Kugeln Ta, kleine Kugeln Ni). Tight-Binding-Bandstrukturrechnungen zeigen, daß für TaNi₂Te₂ metallische Eigenschaften zu erwarten sind.



W. Tremel*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **230**... 233

TaNi₂Te₂, ein neuartiges Schichttellurid und TaCo₂Te₂, eine Strukturvariante mit Peierls-Verzerrung

Durch coaxiales Mischen eines gepulsten CH₃NC/Ar-Strahls mit einem kontinuierlichen HF/Ar-Strahl wird der Komplex CH₃NC...HF gebildet. Da die beiden Komponenten bis zur Expansion im Fouriertransform-Mikrowellenspektrometer getrennt sind, kann man ihre große Reaktivität wirksam unterdrücken. Das Rotationsspektrum des Komplexes entspricht dem eines symmetrischen Kreisels, d.h. eine lineare CNC...HF-Anordnung ist im C_{3v}-symmetrischen Molekül vorhanden.

A. C. Legon*, D. G. Lister, H. E. Warner

Angew. Chem. **1992**, *104*, **233**... 234

Beobachtung und Eigenschaften einer Wasserstoffbrückenbindung an Kohlenstoff in einem kurzlebigen Gasphasenkomplex von Methylisocyanid und Fluorwasserstoff

Schnelligkeit und Genauigkeit bei sehr einfacher Probenbereitung macht die Ionenspray-Massenspektrometrie zur Methode der Wahl bei hoch lipophilen und amphiphilen Molekülen hoher Masse und speziell bei Biomolekülen, die sich bislang einer massenspektrometrischen Charakterisierung entzogen. Im Routinebetrieb lassen sich damit Molekülmassen bis zu 6000 u auf ± 1 u genau ermitteln.

J. W. Metzger, W. Beck, G. Jung*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **235**... 237

Ionenspray-Massenspektrometrie von Lipopeptid-Vaccinen

Unter milden Reaktionsbedingungen und Rh⁺-katalysiert konnten die (E)/(Z)-γ-Hydroxyvinylstannane und -silane **1** und **3** bzw. **2** und **4** im Autoklaven bei ca. 10⁷ Pa hydriert werden. Bisher waren Hydrierungen auf Olefine mit Alkyl-, Aryl- und Acylsubstituenten beschränkt. Die Diastereoselektivität der neuen Reaktion hängt dabei von der Größe der Substituenten R und R' ab (R = C₆H₁₁, Me, H; R' = H, Alkyl, SnBu₃; X = SnBu₃, SiPhMe₂).

M. Lautens*, C. H. Zhang, C. M. Crudden

Angew. Chem. **1992**, *104*, **237**... 239

Durch eine Hydroxygruppe gesteuerte Hydrierung von Vinylstannanen und -silanen: ein hochdiastereoselektiver Weg zu β-Stannyl- und β-Silylalkoholen



Der Austausch zweier Chlor- durch Dimethylaminopyridinio-Substituenten in PCl₃ **1**, MeOPCl₂ **2** und MeOP(O)Cl₂ **3** führt im Falle von **1** und **2** zu dikationischen und im Falle von **3** zu einem monokationischen Phosphorderivat. Diese sind gegenüber nucleophilen Angriffen außerordentlich aktiviert. Bei den entsprechenden Reaktionen treten erstmals kationische Nucleofuge auf, wobei das von **3** abgeleitete Nucleofug bereits eine bessere Abgangsgruppe als das Trifluormethansulfonat-Ion ist.

R. Weiß*, S. Engel

Angew. Chem. **1992**, *104*, **239**... 240

Elektrostatische Aktivierung von Nucleofugen: Kationische Abgangsgruppen

Größere Fullerenmengen bei einer bemerkenswert niedrigen Bildungstemperatur von 2700 °C (Heliumdruck 150 hPa) liefert ein neues Syntheseverfahren. Hierbei werden zylindrische Kohlenstoffformkörper induktiv geheizt und verdampft, die entstandenen Fullerene aus Ruß extrahiert, und die Produktverteilung wird massenspektrometrisch ermittelt.

G. Peters, M. Jansen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **240**... 242

Ein neuer Herstellungsweg für Fullerene

Mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, daß sowohl bei neutralem HeC₆₀ als auch bei HeC₆₀⁺ das Edelgasatom im Fullerenkäfig eingeschlossen ist (He@C₆₀, He@C₆₀⁺). Die C₆₀He⁺-Ionen werden dabei durch Hochenergiestöße von C₆₀⁺ mit quasistationären ⁴He-Targetatomen erzeugt und spalten – wie bei endohedralen MC₆₀-Komplexen unter massenspektrometrischen Bedingungen üblich – C₂ oder Vielfache von C₂ ab.

T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **242**... 244

Beweis der Existenz einer endohedralen He@C₆₀-Struktur durch Gasphasenneutralisation von HeC₆₀⁺

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Quanta. A Handbook of Concepts

P. W. Atkins

W. Sander

Angew. Chem. **1992**, 104, **244****Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment.**

Serienherausgeber: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer

Volume 5: Phase Transformations in Materials

Bandherausgeber: P. Haasen

R. Kniep

Angew. Chem. **1992**, 104, **245****Sulfur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Thiaarenes).****Environmental Occurrence, Chemical and Biological Properties**

J. Jacob

R. Mayer

Angew. Chem. **1992**, 104, **246****Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques**

M. Valcárel, M. D. Luque de Castro

R. Fischbach

Angew. Chem. **1992**, 104, **246****Cyclopropane Derived Reactive Intermediates**

G. Boche, H. M. Walborsky

M. Christl

Angew. Chem. **1992**, 104, **247****Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen**

E. Schröder

D. Kuck

Angew. Chem. **1992**, 104, **248****Modern NMR Techniques and Their Applications in Chemistry**

A. I. Popov, K. Hallenga

A. Sebald

Angew. Chem. **1992**, 104, **248****Quasicrystals. Networks and Molecules of Fivefold Symmetry**

I. Hargittai

S. Lidin

Angew. Chem. **1992**, 104, **249****Chemical Kinetics**

K. A. Connors

F. L. Dickert

Angew. Chem. **1992**, 104, **250****Preparative Polar Organometallic Chemistry 2**

L. Brandsma

G. Boche

Angew. Chem. **1992**, 104, **251****Chaotic Evolution and Strange Attractors**

D. Ruelle

P. Schuster

Angew. Chem. **1992**, 104, **251**

Autorenregister und Konkordanz A-45**Neue Geräte und Chemikalien A-46****Bezugsquellen A-55**

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der Februar-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im März-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

Alkynyl- und Alkenyl(phenyl)iodonium-Verbindungen

P. J. Stang

Zum Heteroatomeinfluß in α - und β -funktionalisierten Alkylübergangsmetallverbindungen

D. Steinborn

Synthetische Doppelschicht-Membranen: Moleküldesign, Selbstorganisation und Anwendungen

T. Kunitake

Hochauflösungsspektroskopie unter der Dopplerbreite

H. J. Neusser et al.

Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen

H. Wadepohl

Multiple Peptidsynthesen und ihre Anwendungen

G. Jung et al.

Immunophilin – Naturstoffe als Sonden zum Studium zellulärer Funktionen

S. L. Schreiber et al.

Die faszinierenden Alkaloide aus Yuzuriha

C. H. Heathcock

Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

K. N. Houk et al.

Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungsmöglichkeiten der Radialene

H. Hopf et al.

Moleküle mit großen Hohlräumen in der Supramolekularen Chemie

F. Vögtle

Nitridokomplexe von Übergangsmetallen – 10 Jahre Entwicklung

J. Strähle und K. Dehnicke

Ladungsgestörte und räumlich überfüllte Moleküle: Voraussagen, Darstellung, Strukturen und Folgerungen

H. Bock et al.

Hochaufgelöste molekulare Reaktionsdynamik durch Subdoppler- und Polarisationspektroskopie

F. J. Comes

Transport und Verbleib von Xenobiotica in der globalen Umwelt

K. Ballschmiter

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 Göltz

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

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 23 15
Telefax (06201) 60 23 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 61 31
Telex 467 155 vchwh d
Telefax (06201) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 10 11 61, 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 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.