

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

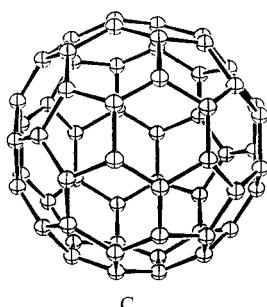
104 (1992) 2

Das Titelbild zeigt einen Ausschnitt einer Hochfrequenzofenanlage, in der Fullerene nach einem neuartigen Verfahren hergestellt werden. Man sieht die Reaktionszone (ca. 2800 °C, Helligkeit gedämpft durch bereits abgeschiedenen Ruß) zu Beginn der Fullerenbildung. Induktor, Bornitridisolationsrohr, 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 anfing 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 Himmelsosphäre, die zur Erde fiel

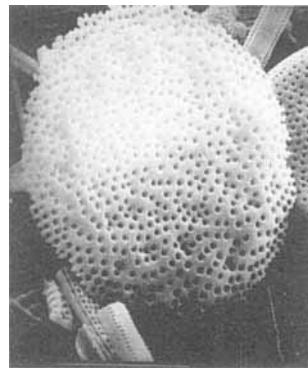
Mit nahezu atomarer Auflösung lassen sich inzwischen monomolekulare Langmuir-Filme amphiphiler Moleküle untersuchen. Dies machte die Synchrotronstrahlung als Quelle gut kollimierter Röntgen-Strahlung hoher Intensität möglich. In dieser Übersicht werden die Grundlagen und die Methoden der röntgenographischen 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 Biomineralsation 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*

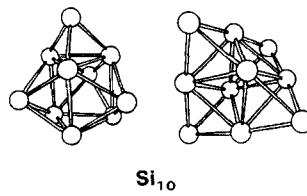
Angew. Chem. 1992, 104, 159...176

Kontroll- und Designprinzipien bei der Biomineralsation

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 isostrukturrell mit der $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -Baueinheit von Sodalith ist (Zuschrift auf S. 208).

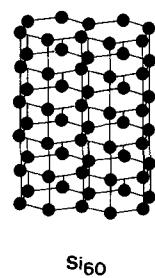
Im Hinblick auf die weitere Miniaturisierung in der Mikroelektronik und die Möglichkeit, analog zu den Fullerenen neue Materialien zu entdecken, werden Cluster von Halbleiterelementen wie Silicium derzeit intensiv untersucht. Durch Umsetzung von massenselektierten Si_n -Clustern mit reaktiven Gasen, 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} .



O. J. Scherer*

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

Phosphornitride – Stiefkinder der Phosphorchemie?



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.

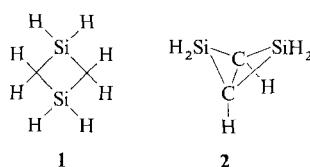
P. Eckes*

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.

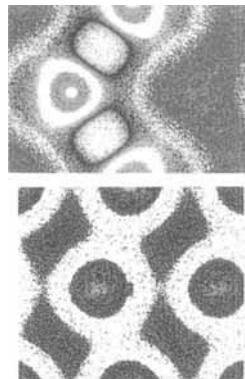


A. Savin*, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuß,
H. G. von Schnerring

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

Zur Bindung in Carbosilanen

Für **Festkörperstrukturen** die Elektronenklassifizierungsfunktion (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.

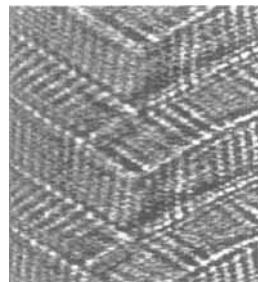


A. Savin*, O. Jepsen, J. Flad,
O. K. Anderson, H. Preuß,
H. G. von Schnering

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

Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: die Diamantstruktur

Struktur und Dynamik monomolekularer Adsorbschichten 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.

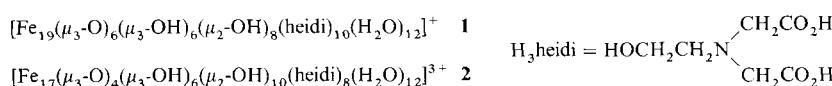


S. Buchholz, J. P. Rabe*

Angew. Chem. 1992, 104, 188–190

Abbildung von Alkanol-Monoschichten auf Graphit mit molekularer Auflösung

Eine Schale aus Eisenatomen und vierzähnigen 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 vor- kommender Hydroxo(oxo)eisen-Cluster beitragen.

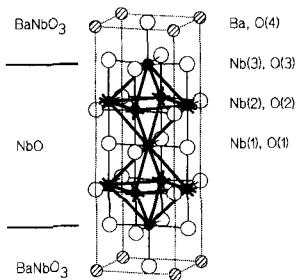


S. L. Heath, A. K. Powell*

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 zweidimensionalen 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 „Intergrowth“ von BaO und NbO oder auch des Perowskites BaNbO_3 und NbO diskutiert werden.

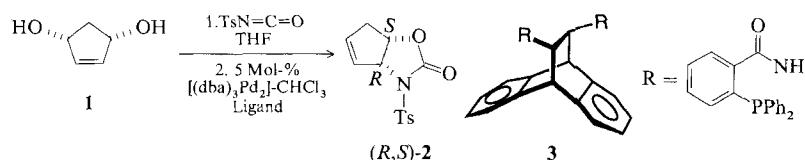


G. Svensson*, J. Köhler*, A. Simon

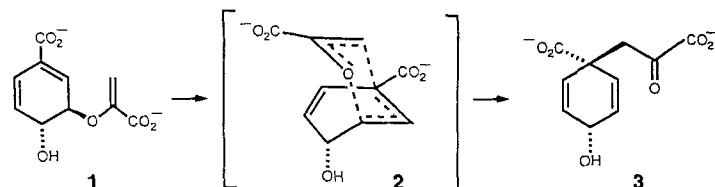
Angew. Chem. 1992, 104, 192...194

BaNb_7O_9 , ein neues Oxoniobat mit Doppelschichten spitzenverknüpfter Nb_6 -Oktaeder

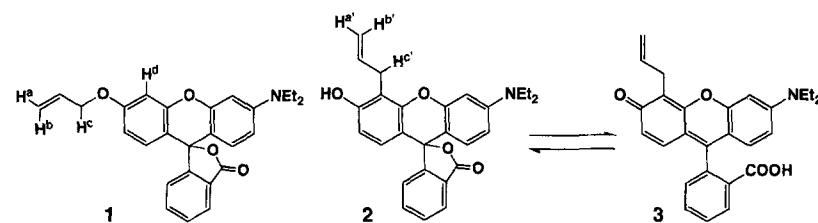
Für die Pd-katalysierte allylische Umfunktionalisierung haben sich eine Reihe neuer C_2 -symmetrischer Bis(diphenylphosphino)-Verbindungen als äußerst effiziente Liganden erwiesen. So läßt sich die Modellreaktion **1** \rightarrow **2** mit dem Diamid **3** als Ligand mit 88% ee (94% Ausbeute) durchführen.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



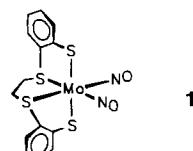
Die gleiche Reaktion mit unterschiedlichen Mechanismen zu katalysieren, das gelingt dank der Diversität der Immunantwort. So sind Antikörper bekannt, die die Chorismat-Prephenat-Umwandlung **1** \rightarrow **3** mit unterschiedlichen Aktivierungsparametern katalysieren, wobei die Antikörper jeweils 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 Antikörerkatalyse zuzutreffen scheint.



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.



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 $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ - und einer $1\text{e}^-/1\text{H}^+$ -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. Y. Jackson, M. N. Liang,
P. A. Bartlett, P. G. Schultz*

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

Aktivierungsparameter und Stereochemie einer Antikörerkatalysierten Claisen-Umlagerung

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

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

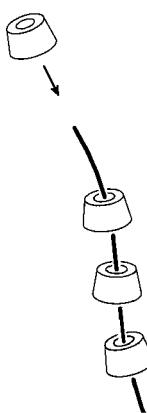
Rein thermisch erzeugbare Farbstoffe: Farbgebung durch sukzessive Claisen-Umlagerung und intramolekulare Säure-Base-Reaktion

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 Selbstanorganisation, 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** ($X = \text{Ph}$) und Methylalumoxan mit Erhöhung der Temperatur von -50 auf $+10^\circ\text{C}$, 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.

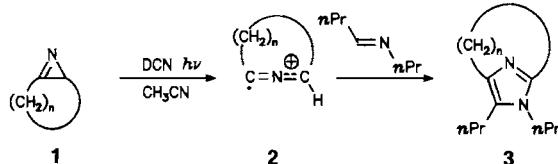


G. Erker*, C. Fritze

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

Selektivitätskontrolle durch Temperaturvariation bei der Bildung von isotaktischem versus syndiotaktischem Polypropylen an einem Titanocene/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.

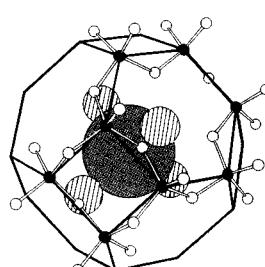


F. Müller, J. Mattay*

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 Sodalith-analogen $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ -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.

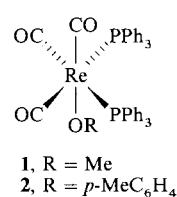


W. Schnick*, J. Lücke

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}-Spin-übergangssystemen 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. Gütlich*

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

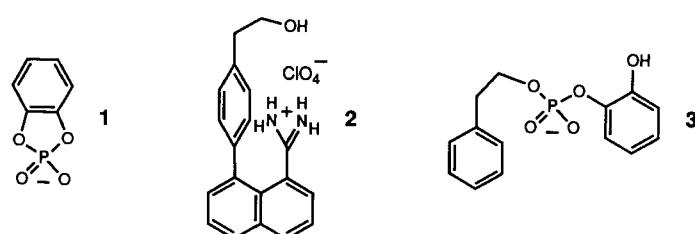
Mikrokalorimetrie an den Spinübergangssystemen [Fe(bts)₂(NCS)₂] und [Fe(2-pic)₃]Cl₂ · EtOH im Bereich 15 K < T < 300 K

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 Kontaktionspaar 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.

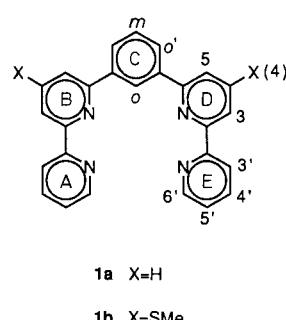
M. W. Göbel*, J. W. Bats, G. Dürner

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

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



Eine neue Klasse helixbildender Liganden sind die Verbindungen **1**. In ihnen erfolgt die Verdrehung 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 helicale Komplexe. Eine Kristallstrukturanalyse des Komplexes [Ni₂(OAc)₂ · **1a**]₂(PF₆)₂ ergab das Fehlen von Metall-Metall-Wechselwirkungen und das von Stapelwechselwirkungen zwischen nahezu coplanaren Ringen.

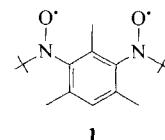


E. C. Constable*, M. J. Hannon, D. A. Tocher

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

Ein doppelt helicaler Dinickel(II)-Komplex mit einer 1,3-Phenyl-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.

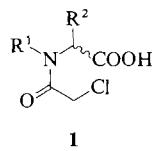


M. Dvolaitzky, R. Chiarelli, A. Rassat*

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 ($R^1 = Me, Et, nPr, R^2 = Me, Et$) 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 Aminoacylase mit einem noch breiteren Substratspektrum zu isolieren.

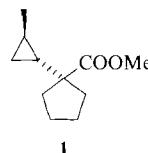


U. Groeger*, K. Drauz, H. Klenk

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'*-Tetramethylmethylenediamin 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.

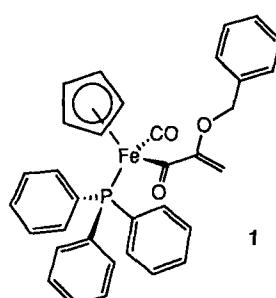


H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte,
A. Wilde

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.

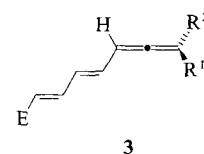
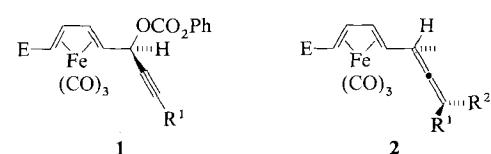


F. Stoltz, P. Strazewski, C. Tamm*,
M. Neuburger, M. Zehnder

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

Neuer chiraler α -Benzylxyacryl-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)tricarbonyleisenkomplexen 2. Durch Dekomplexierung mit Cerammoniumnitrat entstehen schnell und mit hohen Ausbeuten die α -[(1*E,3E*)-dienyl]allene 3. $R^1 = Ph, tBu, SiMe_3$, $R^2 = Et$; E = CO₂Me.

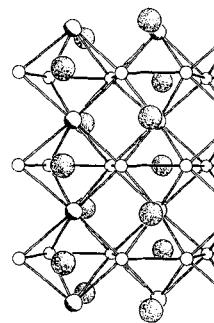


K. Nunn, P. Mosset, R. Grée*,
R. W. Saalfrank*, K. Peters,
H. G. von Schnering

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

Ein neuer Weg zu α -(1*E,3E*)-Dienylallenen über Butadientricarbonyleisen-Komplexe

Sich durchdringende rautenförmige Ta_2Ni_2 -Cluster, die zu zweidimensionalen Schichten zusammengelagert sind, enthält die neuartige metallreiche Schichtverbindung $TaNi_2Te_2$, 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 $TaNi_2Te_2$ metallische Eigenschaften zu erwarten sind.



W. Tremel*

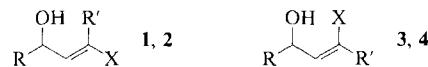
Angew. Chem. 1992, 104, 230...233

$TaNi_2Te_2$, ein neuartiges Schichttellurid und $TaCo_2Te_2$, eine Strukturvariante mit Peierls-Verzerrung

Durch coaxiales Mischen eines gepulsten CH_3NC/Ar -Strahls mit einem kontinuierlichen HF/Ar -Strahl wird der Komplex $CH_3NC \cdots HF$ gebildet. Da die beiden Komponenten bis zur Expansion im Fouriertransform-Mikrowellen-spektrometer getrennt sind, kann man ihre große Reaktivität wirksam unterdrücken. Das Rotationsspektrum des Komplexes entspricht dem eines symmetrischen Kreisels, d.h. eine lineare $CNC \cdots HF$ -Anordnung ist im C_{3v} -symmetrischen Molekül vorhanden.

Schnelligkeit und Genauigkeit bei sehr einfacher Probenbereitung macht die Ionspray-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.

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 = C_6H_{11} , Me, H; R' = H, Alkyl, $SnBu_3$; X = $SnBu_3$, $SiPhMe_2$).



Der Austausch zweier Chlor- durch Dimethylaminopyridinio-Substituenten in PCl_3 1, $MeOPCl_2$ 2 und $MeOP(O)Cl_2$ 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.

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

Mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, daß sowohl bei neutralem HeC_{60}^- als auch bei HeC_{60}^{+} das Edelgasatom im Fullerenkäfig eingeschlossen ist ($He@C_{60}^-$, $He@C_{60}^+$). Die $C_{60}He^{+}$ -Ionen werden dabei durch Hochenergiestöße von C_{60}^{+} mit quasistationären 4He -Targetatomen erzeugt und spalten – wie bei endohedralen MC_{60}^- -Komplexen unter massenspektrometrischen Bedingungen üblich – C_2 oder Vielfache von C_2 ab.

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

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

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

Ionspray-Massenspektrometrie von Lipopeptid-Vaccinen

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

R. Weiß*, S. Engel

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

Elektrostatische Aktivierung von Nucleofugen: Kationische Abgangsgruppen

G. Peters, M. Jansen*

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

Ein neuer Herstellungsweg für Fullerene

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

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

Beweis der Existenz einer endohedraalen $He@C_{60}$ -Struktur durch Gasphasenneutralisation von HeC_{60}^{+}

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

| | |
|--|---|
| Quanta. A Handbook of Concepts P. W. Atkins | W. Sander <i>Angew. Chem.</i> 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 <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 245 |
| Sulfur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Thiaarenes). Environmental Occurrence, Chemical and Biological Properties J. Jacob | R. Mayer <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 246 |
| Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques M. Valcárel, M. D. Luque de Castro | R. Fischbach <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 246 |
| Cyclopropane Derived Reactive Intermediates G. Boche, H. M. Walborsky | M. Christl <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 247 |
| Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen E. Schröder | D. Kuck <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 248 |
| Modern NMR Techniques and Their Applications in Chemistry A. I. Popov, K. Hallenga | A. Sebald <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 248 |
| Quasicrystals. Networks and Molecules of Fivefold Symmetry I. Hargittai | S. Lidin <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 249 |
| Chemical Kinetics K. A. Connors | F. L. Dickert <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 250 |
| Preparative Polar Organometallic Chemistry 2 L. Brandsma | G. Boche <i>Angew. Chem.</i> 1992, 104, 251 |
| Chaotic Evolution and Strange Attractors D. Ruelle | P. Schuster <i>Angew. Chem.</i> 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:

Alkinyl- 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. Wadebold

Multiple Peptidsynthesen und ihre Anwendungen

G. Jung et al.

Immunophiline – 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. Dehncke

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

H. Bock et al.

Hochauflöste molekulare Reaktionsdynamik durch Subdoppler- und Polarisationsspektroskopie

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 Gölitz

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

Redaktionsassistentin: Eva Schweikart

Redaktion:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 23 15

Telefax (0 62 01) 60 23 28

E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 61 31

Telex 467 155 vchwh d

Telefax (0 62 01) 60 61 56

Verlag:

VCH, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim

Tel. (0 62 01) 60 2-0

Telex 465 516 vchwh d

Telefax (0 62 01) 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.