

Bildungswärmens) sind jeweils fast 20 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger als die der 5-6-Addukte. Die Kohlenstoffatome, an denen die Addition erfolgt ist, sind sp<sup>3</sup>-hybridisiert. Die berechnete Bindungslänge zwischen diesen Kohlenstoffatomen ist etwa 1.57 Å und die Bindungsordnung 0.93. Die Fullereneproto-nen sind stark entschirmt (Mulliken-Partialladung +0.16 in 1), was in Einklang mit der Tieffeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals ( $\delta = 6.67$ ) ist. Die Berechnung der Zwischenstufe C<sub>60</sub>/Bu<sup>-</sup> zeigt, daß die negative Ladung nicht delokalisiert ist (Abb. 3)<sup>[12]</sup>. Die signifikant höchste Elektronendichte befindet sich an dem C-Atom, das dem sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatom über die 6-6-Bindung hinweg direkt benachbart ist.

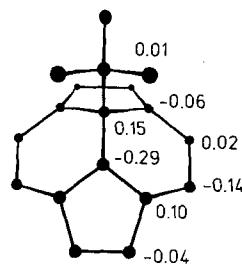


Abb. 3. AM1-Elektronendichten (Mulliken-Partialladungen) der vom nucleophilen Angriff betroffenen Pyracycleneinheit in der Zwischenstufe C<sub>60</sub>/Bu<sup>-</sup>.

Die hier beschriebene Titrationsmethode ermöglicht die quantitative Kontrolle von nucleophilen Additionen an Fullerene C<sub>60</sub>, was eine wichtige Voraussetzung für die Synthese und Trennung von spezifischen Additionsprodukten in vernünftigen Ausbeuten ist. Der Angriff an eine 6-6-Doppelbindung führt zu isomerenreinen Einzelsubstanzen. Damit könnte ein allgemeiner Zugang zu den Organofullerenen C<sub>s</sub>-C<sub>60</sub>RR' und D<sub>2d</sub>-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub> mit R = C-, H-, N-, P-, O- oder S-Substituent gefunden sein.

#### Experimentelles

Für ein typisches Experiment wurden 30 mg C<sub>60</sub> in 50 mL Toluol gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 µL entnommen und eine Verdünnungsreihe in n-Hexan [1.66, 0.83, 0.42 und 0.17 (10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) in 10 mL] für die HPLC-Kalibrierung hergestellt. Dies ermöglicht die Bestimmung jeder C<sub>60</sub>- und Monoaddukt-konzentration innerhalb dieses Konzentrationsbereichs. Die Nucleophile

*tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan) und Ethylmagnesiumbromid (0.4 M in THF) wurden in Portionen von 0.2 Äquivalenten relativ zu C<sub>60</sub> zugegeben. Um die Bildung von Mehrfachaddukten weitgehend zu unterdrücken, wurden die Reaktanten unter intensivem Rühren der Reaktionsmischung langsam zugetropft, was einen hohen lokalen Überschuß an Nucleophil verhinderte. Nach erfolgter Monoaddition bildete sich ein feiner, schwarzer Niederschlag des Lithium- oder Magnesiumfullerids, der aufgrund des Rührens homogen suspendiert war. Nach jeder Nucleophiladdition wurden 200 µL der Reaktionsmischung entnommen, in einem Meßkolben mit methanolischer HCl gequencht und mit n-Hexan auf ein Volumen von 10 mL für die quantitative HPLC-Analyse verdünnt. Um die Konzentration von C<sub>60</sub> mit denen der Monoaddukte 1 und 2 vergleichen zu können, wurden die Extinktionskoeffizienten bei 340 nm, der HPLC-Detektionswellenlänge, bestimmt. Nach Beendigung der Titrationen wurden die Reaktionsmischungen mit 4 mL 0.01 M HCl in Methanol gequencht, was zu einem spontanen Auflösen des Niederschlags führte; anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Isolierung von 1 und 2 erfolgte mit präparativer HPLC.

Eingegangen am 27. März 1992 [Z 5265]

- [1] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shabato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6250.
- [2] Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Shen, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351.
- [3] T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *Science* **1991**, *254*, 1186.
- [4] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160.
- [5] A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1309.
- [6] F. Wudl, A. Hirsch, K. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, *481*, 161).
- [7] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183.
- [8] Beckman-Umkehrphasensäule C18, ultrasphere ODS mit den Dimensionen 25 × 1 cm, Partikelgröße 5 µm; Eluent Chloroform/Acetonitril 60/40, Druck 7600 kPa, Fließgeschwindigkeit 3.2 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 340 nm und mit mehreren Diodenarray-Scans.
- [9] Der Grund dafür, daß die Massen von C<sub>60</sub>H<sub>5</sub>tBu<sub>5</sub> und C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>tBu<sub>6</sub> weder im FAB- noch im FD-Massenspektrum auftreten, kann sowohl in der geringen Konzentration dieser Verbindungen als auch in der starken Fragmentierungstendenz der *tert*-Butylgruppe liegen. Der Peak *m/z* 720 ist das stärkste Signal in den Spektren, obwohl HPLC-chromatographisch kein C<sub>60</sub> mehr detektierbar ist.
- [10] G. A. Olah, I. Busci, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. Prakash, G. K. Surya, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9287.
- [11] J. J. P. Stewart, Programm QCPE-445, MOPAC 6.0 **1990**; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [12] Die AM1-Rechnungen für die Anionen C<sub>60</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup> und C<sub>60</sub>H<sup>-</sup> ergeben annähernd dieselben Resultate.

## BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**Gefahrstoffe an Hochschulen. Textausgabe der TRGS 451.**  
Von P. Rinze. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. VII, 50 S., Broschur DM 25.00., bei Mindestabnahme von 10 Exemplaren DM 22.00. – ISBN 3-527-28482-6.

Nun ist sie also heraus, die Textausgabe der TRGS 451 als Auslegung und Ergänzung der GefStoffV, erstellt und betreut von vielen tüchtigen Leuten und gutgeheißen von der GDCh. Es ist also sehr amtlich, wie wir mit GefStoff uzgh, damit wird nicht den Kadi im Labor und den Lehrstuhl im Zuchthaus haben. Wie bekannt, darf ab dato nur noch Diplom(bio)chemiker werden, wer dies Büchlein auswendig kann – daher sind die DM 25 für 50 Seiten sicher nicht zu viel, sondern die Dinge sehr reell und symptomatisch zu sehen.

Zum ersten muß man's im eigenen Interesse ernst nehmen, weil es eine bestimmte Sorte von Leuten gibt, die davon

leben, daß man ihre Funktion als Be- und Überwacher ernst nimmt. Davon florieren Diktaturen wie Behörden. Die meisten von uns leben auf einer Insel und denken, man könne Sachen mit Humor erledigen. Er vergeht einem rasch in der unmittelbaren Berührung mit Amtlichkeit, und wenn man dann in verständlichen Zorn gerät, ist es ganz vorbei. Zweitens sind sie natürlich auch ernst gemeint, uns und die Unseren vor allem möglichen Mißgeschick zu schützen, weil wir selbst dazu nicht (mehr) in der Lage sein sollen. Zum dritten geben sie zusätzliche Arbeit, z.B. qualifiziertem technischem Personal, um orange Etikettchen mit verschiedenen Mustern auf Flaschen zu kleben, Akademischen Räten, mit programmiertem Computer dem Schicksal des Flascheninhalts auf der Spur zu bleiben, und Studenten, ängstlich und ungeschickt mit Mundmaske und Peléusball, oder noch besser, automatischer Eppendorf pipette, 48%igen Alkohol abzumessen, den sie sonst gerne aus einem Glas trinken würden – und alle sind stolz, wie herrlich weit sie's doch am Ende mit der Umwelt gebracht haben. Dabei bleiben leider die gegebenen Listen unverständlich, glücklicherweise für uns Biochemiker unvollständig. Wir dürfen also noch einiges unbesehen tun. Hoffentlich ändert sich das nicht bei der sicher bald fälligen Neuauflage, z.B., wenn alles europäisch koordiniert wird – aber sicher sind wir hier sowieso die Besten und brauchen uns nichts von den anderen vormachen zu lassen. Wenn allerdings alles so handelswahr und -klar ist wie die Bindung des Buchs, dann habe ich meine Zweifel: Sie nennt sich broschiert, ist aber ganz kommun klammergeheftet. So ist also der Umgang mit diesem Heftchen auch nicht frei von Gefahren – außer in Händen gewissenhafter GefStoff-Beauftragter.

Lothar Jaenicke  
Institut für Biochemie  
der Universität Köln

**Molekulare Reaktionsdynamik** (Reihe: Teubner Studienbücher Chemie). Von R. D. Levine und R. B. Bernstein. Teubner, Stuttgart, 1991. 607 S., Broschur DM 59.80. – ISBN 3-519-03507-3

Die Molekulare Reaktionsdynamik zählt nach dem richtungsweisenden „Pimentel-Report“ [Opportunities in Chemistry Today and Tomorrow (Hrsg.: G. C. Pimentel), National Academy Press, Washington, 1985] zu den fünf besonders wichtigen, zukunftsträchtigen und somit förderungswürdigen Forschungsgebieten der Chemie. Die derzeitige Entwicklung dieses grundlegenden Gebietes ist in der Tat faszinierend. Gerade entdeckte beispielsweise A. H. Zewail durch seine Laserfemtochemie die ultraschnellen Elementarschritte einer chemischen Reaktion. Die komplementären Molekularstrahl- und Chemilumineszenzmessungen von D. R. Herschbach, Y. T. Lee und J. C. Polanyi wurden 1986 durch den Chemie-Nobelpreis geadelt – große Namen, stellvertretend für eine überaus produktive internationale Gemeinschaft hochkarätiger Experimentatoren und Theoretiker, zu der die beiden Autoren in vorderster Reihe dazuzählen. Hierzulande gibt es mittlerweile mindestens sieben Sonderforschungsbereiche und Schwerpunktprogramme der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit verwandter Thematik. Die einschlägigen Journale der Physikalischen und Theoretischen Chemie – voran das Journal of Chemical Physics, das Journal of Physical Chemistry und Chemical Physics Letters – werden bereits von zugehörigen Arbeiten dominiert. Kurzum: Die Zeit ist reif dafür, daß unsere Student(innen) die Grundlagen der Molekularen Reaktionsdynamik lernen. Sie ist reif für ein Lehrbuch. Hier ist es.

Der „Levine/Bernstein“ gibt auf rund 600 Seiten einen vorzüglichen panoramaartigen Überblick über wichtige Erkenntnisse, die auf diesem Gebiet in den letzten 25 Jahren erzielt worden sind. An gut hundert Beispielen oder Fallstudien wird gezeigt, welche experimentellen Methoden (unter anderem Molekularstrahlen, Laser, Chemilumineszenz, Massenspektrometrie) und theoretischen Verfahren (unter anderem Simulationsrechnungen zur Reaktionsdynamik mit klassischen Trajektorien oder quantenmechanischen Wellenpaketen sowie informationstheoretische und statistische Analysen) zur Verfügung stehen und wie sie erfolgreich zur Aufklärung der Molekularen Reaktionsdynamik eingesetzt werden. Dem Stand der Kunst entsprechend dominieren uni- und bimolekulare Elementarprozesse kleiner (vorwiegend zwei-, drei- und vieratomiger) Moleküle in der Gasphase. Die derzeit rasch voranschreitende Erörterung entsprechender Reaktionen größerer Moleküle (wie die Isomerisierung von Diphenylbutadien) sowie die Dynamik von Oberflächenreaktionen und von Clustern werden exemplarisch und stimulierend dargestellt; Reaktionen in Flüssigkeiten oder in Festkörpern mit den zugehörigen Methoden (z.B. 2D-NMR!) werden dagegen kaum behandelt. Das Buch ist – mit dieser Einschränkung – ein sehr guter Wegweiser zu vielen wichtigen Begriffen dieses Gebietes wie Ratenkoefizienten, Streuquerschnitte, Selektivität und Spezifität, diabatische Übergänge, gekoppelte Kanäle, laserinduzierte und Multiphotonen-Prozesse, Potentialenergieflächen, Resonanzen und Besetzungsinvolution. Unterstützt wird diese Funktion als Wegweiser, Einführung und Überblick durch überaus wertvolle und weitgehend umfassende Hinweise auf rund 1000 (tausend!) zugehörige Übersichtsartikel, vertiefende Bücher und grundlegende Arbeiten.

Es scheint, als ob – nach dem „Moleküldynamik-Nobelpreis“ – die aktuelle Molekulare Reaktionsdynamik das erste und letzte Mal (gerade noch) so umfassend dargestellt werden kann. Wer immer sich über dieses Gebiet allgemein informieren möchte, genauer: über den Stand der Kunst bis ca. 1987, für den gibt es kaum eine bessere Empfehlung. Dozenten, die nicht unbedingt selbst Molekularstrahlapparaturen, Laserfemtosekundenpulse oder Streutheorie betreiben, die aber trotzdem ihre Vorlesungen diesem künftig unverzichtbaren Gebiet öffnen möchten – sie und ihre Student(innen) finden derzeit wohl kaum einen besseren Zugang.

Allerdings – und darauf weisen die Autoren selbst nachdrücklich hin: Dies ist kein Lehrbuch, aus dem man quasi Schritt für Schritt den Aufbau einer Apparatur, die Herleitung von Formeln oder gar ihre Umsetzung in praktische Anwendungen lernen könnte – dazu müßte man sich dann in die jeweiligen Details der zitierten Arbeiten hineinwühlen. Auch darf man trotz der 1000 Zitate keine Vollständigkeit erwarten – die meisten aktiven Fachvertreter werden zwar ihren Namen im enggedruckten 14seitigen Autorenregister finden, aber eben nicht alle, und so mancher würde seine Beiträge wohl gern anders gewichtet sehen. Mit manchen scheinbar selbstverständlichen Grundlagen sind die Autoren auch so vertraut, daß sie dem Leser dazu offenbar keine weiteren Erläuterungen oder Hinweise im Register zumuten wollen. (Was heißt eigentlich RRKM? IVR? Jablonski-Diagramm? Tunnel- versus Feshbach-Resonanzen? etc.) Bei manchen Hinweisen wird zwar der Experte die Verknüpfungen sehen, aber der „Einsteiger“ wird wohl zuweilen etwas seufzen: O.K., dies ist wichtig – aber jetzt bräuchte ich eigentlich ein zweites Buch, um alles im Detail zu verstehen (z.B. S. 122: Wie kommt man vom Streuexperiment zu Virialkoeffizienten? S. 322: Woher kommen die statistischen RRHO-a-priori-Verteilungen, die man „leicht angeben“ kann? S. 436: Woher kommt die Landau-Zener-Formel für diabatische Übergänge? etc. ....).