

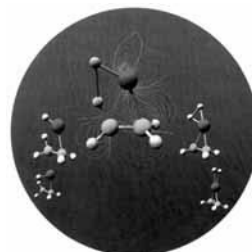
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1995
107/20
Seite 2353–2488

TITELBILD

Das Titelbild zeigt den entscheidenden Schritt der quantenchemisch berechneten Reaktionssequenz der Wasserstoffabspaltung aus Ethan durch ein Eisenkation, die im Beitrag von M. C. Holthausen et al. über die Aufklärung der mechanistischen Details der C-C- und C-H-Bindungsaktivierungen durch Fe^+ auf Seite 2430 f. beschrieben wird. Die Dichtefunktionalstudie legt die Vermutung nahe, daß die H_2 -Eliminierung nicht, wie bisher angenommen, über ein (Dihydrido)eisen-Intermediat verläuft, sondern konzertiert mit der in der Mitte des Titelbildes dargestellten Struktur als der Struktur des Sattelpunktes. Die Computergraphik wurde in Zusammenarbeit mit Dr. T. Steinke am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin erstellt.



AUFSÄTZE

Inhalt

Strategien zur Synthese flüchtiger Metallalkoxide für die Gasphasenabscheidung (CVD) beschränkten sich bislang auf die Anwendung sterisch anspruchsvoller Liganden, z. B. $\text{Tris(tert-butyl)methanol}$, oder einfacher chelatisierender Liganden, z. B. perfluorierte β -Diketonate. Keine der beiden Synthesestrategien liefert zufriedenstellende Ergebnisse für Metalle in niedrigen Oxidationsstufen. Erst die Kombination von sterischen Anspruch und σ -Donorfunktionalität ermöglicht die Darstellung von Metallalkoxiden, die bei niedrigen Temperaturen zersetzungsfrei in die Gasphase übergehen. Typische Beispiele sind das Vanadiumalkoxid $[\text{V}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$, eines der flüchtigsten Metallalkoxide, sowie der flüchtige Bariumkomplex $[\text{Ba}\{\text{OC}t\text{Bu}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})_2\}_2]$.

W. A. Herrmann*, N. W. Huber,
O. Runte 2371–2390

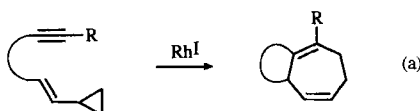
Flüchtige Metallalkoxide nach dem Konzept der Donorfunktionalisierung

Ein ökologisch und ökonomisch interessanter sowie sicherheitstechnisch idealer Rohstoff ist CO_2 , das als nahezu unerschöpfliche Kohlenstoffquelle für die industrielle Herstellung chemischer Produkte zunehmend Interesse findet. Eine wichtige Grundchemikalie, Ameisensäure, kann durch Elektronentransfer sowie durch direkte Anlagerung von H_2 aus CO_2 in homogener Lösung synthetisiert werden. Die effektivsten Katalysatoren und geeignetsten Reaktionsbedingungen, die eine technische Anwendung dieser Verfahren möglich erscheinen lassen, werden diskutiert. Der derzeitige Kenntnisstand über die zugrundeliegenden Katalysezyklen wird ebenfalls beschrieben.

W. Leitner* 2391–2405

Kohlendioxid als Rohstoff am Beispiel der Synthese von Ameisensäure und ihren Derivaten

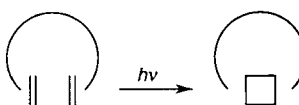
Eine Variante der Diels-Alder-Reaktion mit einer Vinylcyclopropangruppe als Homodien-Komponente ermöglicht einen neuartigen Zugang zu carbocyclischen Siebenringen [Gl. (a)]. Als Schlüsselintermediate dieses rhodium-katalysierten Prozesses werden Metallacyclen diskutiert.



G. Dyker* 2407–2408

Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von carbocyclischen Siebenringen

Selektiv lassen sich Reaktionen durchführen, wenn die Reaktanten in definierter räumlicher Anordnung zueinander stehen. Anhand der [2+2]-Cycloaddition zweier präorganisierter Doppelbindungen (Bild rechts) werden neuere Erfolge der Anwendung dieses Konzepts vorgestellt.

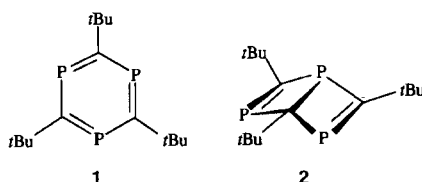


J. J. Wolff* 2409–2410

Kontrolle der Reaktivität von Doppelbindungen durch ihre räumliche Fixierung

ZUSCHRIFTEN

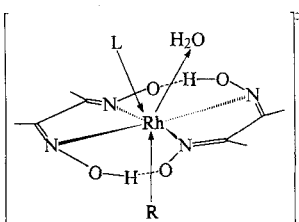
Durch Variation der Temperatur läßt sich $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ in Gegenwart von η^4 -Butadien (η^8 -cyclooctatetraen)hafnium-Komplexen zu Cyclooligomeren umsetzen. So entstehen bei -78°C das Triphosphabenzol **1** und bei 0°C das Dewar-Triphosphabenzol **2**, die zunächst komplexgebunden sind und mit Hexachlorethan in einer Redoxreaktion freigesetzt werden können. **1** und **2** sind die ersten Verbindungen dieser Substanzklassen. Bei höherer Temperatur werden Cyclooligomere oder -tetramere erhalten.



P. Binger*, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger 2411–2414

Selektive Synthesen von 1,3-Diphosphacyclobutadien, Dewar-1,3,5-Triphosphabenzol, 1,3,5-Triphosphabenzol und 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen durch Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen

Überraschend wechselt der Mechanismus von Substitutionen an Alkyl(aqua)bis(dimethylglyoximato)-rhodium(III)-Komplexen in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften des Alkyl-Liganden R. Die Substitutionen an einem CH_3 -Komplex sind schnell und verlaufen nach einem dissoziativen, die an einem CF_3CH_2 -Komplex sind dagegen langsamer und verlaufen nach einem assoziativen Austauschmechanismus. Der Übergangszustand dieser Substitutionen ist im Bild rechts gezeigt.



C. Dücker-Benfer, R. Dreos, R. van Eldik* 2414–2416

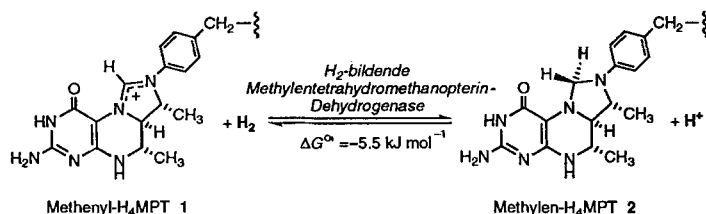
Beeinflussung des Substitutionsverhaltens von Rhodoximen durch elektronisch gesteuerte *trans*-Labilisierung

Selbst bei Raumtemperatur noch extrem beständig sind Radikalkationen von aromatischen Verbindungen, beispielsweise Dimethyl- und Methoxynaphthalin sowie Dimethoxybenzol, wenn sie in 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFP) photolytisch erzeugt werden. Sogar in Gegenwart von Nucleophilen wie dem Trinitromethanid-Ion können sie ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ihre Halbwertszeiten in HFP übertreffen die der mit CF_3COOH stabilisierten Radikale um den Faktor 100 und mehr!

L. Eberson*, M. P. Hartshorn, O. Persson 2417–2418

Nachweis und Reaktionen von photolytisch aus aromatischen Verbindungen und Tetranitromethan in 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol bei Raumtemperatur hergestellten Radikalkationen

Substrataktivierung durch Protonierung zum Superelektrophil könnte ein neuer enzymatischer Katalysemechanismus sein. Die unten gezeigte enzymatische Hydrierung, die ohne Zuhilfenahme eines redoxaktiven Übergangsmetalls abläuft, hat große Ähnlichkeit mit der Reaktion von Carbokationen mit Wasserstoff unter supersauren Bedingungen. Das läßt vermuten, daß aus dem stabilen Formamidinium-Ion **1** im enzymgebundenen Zustand – vermutlich durch N-Protonierung und konformative Fixierung – ebenfalls ein hochreaktives Carbokation gebildet wird.



A. Berkessel*, R. K. Thauer* 2418–2421

Zum Katalysemechanismus einer metallfreien Hydrogenase aus methanogenen Archaea: enzymatische Umsetzung von H_2 ohne Metall und ihre Analogie zur Chemie der Alkane in supersaurer Lösung

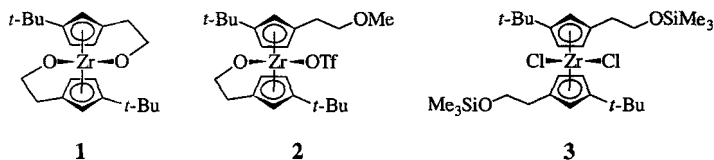
Ecken-, kanten- und flächenverknüpfte FeO_x -Polyeder ($x = 5, 6$) bilden in $\text{K}_5[\text{OFe}_6\{(\text{ino})_6-21\text{H}\}] \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ (ino = *cis*-Inosit), dem ersten strukturell charakterisierten, wasserbeständigen Polyolato-(oxo)ferrat, ein cyclisches Komplex-Anion. So einfach die Synthese, so kompliziert ist die Struktur.



K. Hegetschweiler*, L. Hausherr-Primo, W. H. Koppenol, V. Gramlich, L. Odier, W. Meyer, H. Winkler, A. X. Trautwein 2421–2423

Ein neuartiger sechskerniger Fe^{III} -*cis*-Inositolato-Komplex als Modell für Fe^{III} -Polyol-Wechselwirkungen in wässriger Lösung

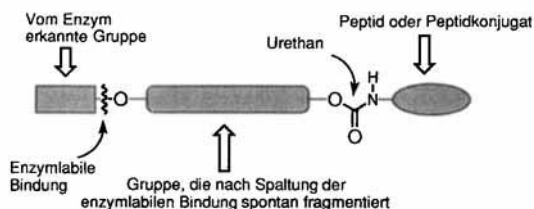
Aus der Kombination von planarer Chiralität und Helicität resultieren die neuartigen stereochemischen Eigenschaften des Metallocens **1**, das aus disubstituierten Cyclopentadienderivaten mit donorfunktionalisierten Seitenketten synthetisiert werden kann. Wird eine oder werden beide Chelatbrücken vom Metallatom abgespalten, reagiert **1** diastereoselektiv zu **2** bzw. **3** unter Retention der Konfiguration der Chiralitätsebenen.



J. Christoffers, R. G. Bergman* 2423–2425

Stereoselektive Synthese chiraler Zirconocene aus disubstituierten, donorfunktionalisierten Cyclopentadien-Derivaten über helicale Chelatkomplexe

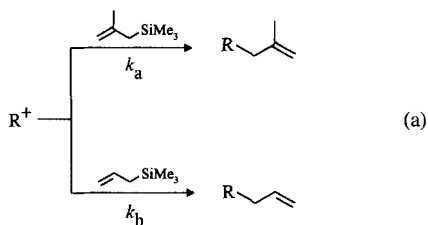
Enzymlabile Urethanschutzgruppen, die den Aufbau von biologisch und für die Krebsforschung relevanten Peptiden und Peptidkonjugaten ermöglichen, wurden erstmals bei den bislang nicht zugänglichen *Ras*-Peptiden eingesetzt (Strategie im Bild unten). Sie können unter sehr milden Bedingungen (pH 7, 45 °C) chemoselektiv und ohne Racemisierung abgespalten werden, so daß die äußerst empfindlichen Peptidseitenketten intakt bleiben.



H. Waldmann*, E. Nägele 2425–2428

Synthese des palmitoylierten und farnesylierten C-terminalen Lipohexapeptids des menschlichen N-Ras-Proteins mit Hilfe einer enzymatisch abspaltbaren Urethanschutzgruppe

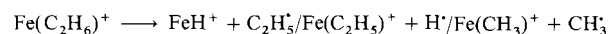
Elektrophilieparameter von reaktiven Carbokationen und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen solcher kurzlebigen Spezies mit neutralen Nucleophilen können durch Konkurrenzexperimente [Gl. (a); $\text{R} = \text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{CH}$] einfach bestimmt werden. Dazu müssen lediglich geeignete Nucleophilpaare ausgewählt werden, so daß eine der Parallelreaktionen diffusionskontrolliert ist.



M. Roth, H. Mayr* 2428–2430

Coexistenz von Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip und Linearer-Freier-Enthalpie-Beziehung: eine Diffusions-Uhr zur Bestimmung von Carbokationen-Reaktivitäten

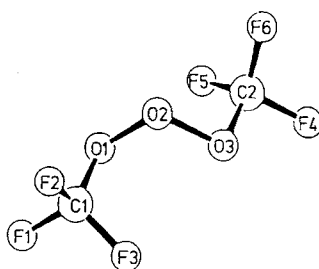
Eine Erklärung für das Fehlen der H_2 - und CH_4 -Eliminierung in der Gasphasenreaktion von Fe^+ mit Ethan liefern die hier vorgestellten Berechnungen stationärer Punkte im System $[\text{Fe}^+, \text{C}_2, \text{H}_6]$. Sie verifizieren die experimentell beobachteten Fragmentierungsprozesse (siehe unten) theoretisch.



M. C. Holthausen, A. Fiedler, H. Schwarz, W. Koch* 2430–2432

Mechanismus der Fe^+ -vermittelten C-C- und C-H-Bindungsaktivierung in Ethan aus theoretischer Sicht

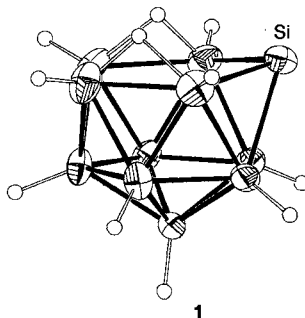
Eine verdrehte Struktur mit *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und mit einem OOC-Diederwinkel von 96° hat das Trioxid CF₃OOOCF₃ in der Gasphase und im Kristall (Strukturbild rechts). Die O-O-Abstände wurden zu 1.452(5) und 1.437(2) Å (Gasphase bzw. Kristall) bestimmt.



K. I. Gobbato, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, S. E. Ulic, H. Willner, H. Oberhammer* 2433–2434

Bis(trifluormethyl)trioxid: erste Strukturanalyse eines offenkettigen Trioxids

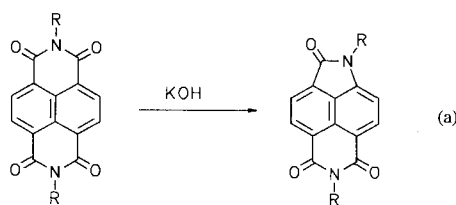
Das neuartige *nido*-Silaboran **1** entsteht überraschend glatt in 89% Ausbeute durch Umsetzung von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran mit NaOH. Im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion mit dem analogen *o*-Carboran findet der nucleophile Angriff hier nicht an einem Boratom, sondern am Heteroatom Silicium statt. Im Strukturbild rechts ist der Methylsubstituent am Silicium weggelassen.



L. Wesemann*, U. Englert, D. Seyferth 2435–2436

Erste Reaktion von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran: der nucleophile Abbau

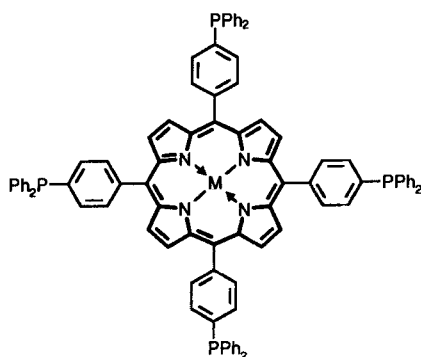
Ein völlig neuer Typ von Umlagerungsreaktionen tritt bei der Einwirkung von Alkalimetallhydroxiden in Alkoholen auf sonst chemisch inerte aromatische Bisimide auf. Mit dieser Reaktion können Naphthalin-Lactamimide in einer Stufe hergestellt werden [Gl.(a); R = Aryl], von denen sich einige als Fluoreszenzfarbstoffe mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und großen Stokes-Shifts auszeichnen.



H. Langhals*, P. von Unold 2436–2439

Tetracarbonsäurebisimid-Lactam-Ringverengung – ein neuer Typ von Umlagerungen

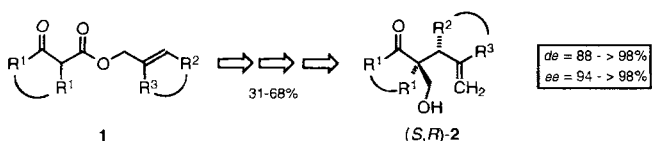
Zum ersten Mal konnte ein phosphinosubstituiertes Porphyrin in seiner freien und metallhaltigen Form (M = 2H, Zn, Co) synthetisiert werden (Bild rechts). Mit α,ω -Dihalogenverbindungen gelingt die Umsetzung zweier Porphyrinmoleküle dieses Typs zu einem wasserlöslichen, makrocyclischen Phosphonium-Ion, in dem die Porphyrinringe parallel zueinander liegen und zusammen mit den Spacern einen großen Käfig bilden. Ob sich in diesen Hohlraum Gäste einlagern lassen, muß sich noch zeigen.



G. Märkl*, M. Reiß, P. Kreitmeier, H. Nöth* 2439–2442

meso-Tetrakis[4-(diphenylphosphino)phenyl]porphyrin und ein wasserlöslicher Octakis(phosphoniumsalz)-Porphyrindoppecker mit Käfigstruktur

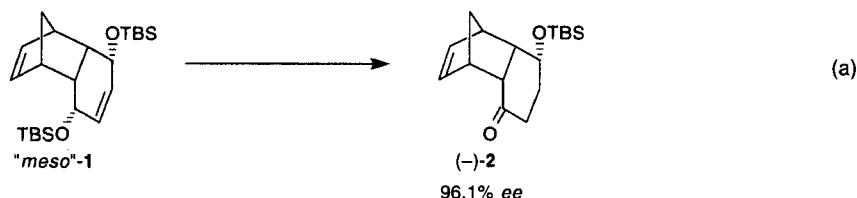
Über Dienolate als Zwischenstufen sind ausgehend von β -Ketoestern **1** unter C-C-Verknüpfung diastereo- und enantioselectiv hochfunktionalisierte Ketone **2** zugänglich; als chirales Auxiliar bei dieser ersten asymmetrischen Carroll-Umlagerung fungiert (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (SAMP). Mit ihren benachbarten quartären und tertiären Stereozentren bieten sich die Verbindungen **2** als flexibel einsetzbare Synthesebausteine für die Natur- und Wirkstoffsynthese an.



D. Enders*, M. Knopp, J. Runsink, G. Raabe 2442–2445

Diastereo- und enantioselective Synthese von polyfunktionellen Ketonen mit benachbarten quartären und tertiären Stereozentren durch asymmetrische Carroll-Umlagerung

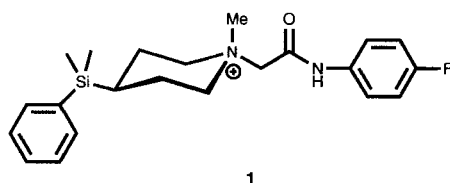
In hohen Enantiomerenüberschüssen lassen sich nach dem hier vorgestellten Verfahren *meso*-1,4-Endiolether wie **1** mit einem chiralen Rh^I-Katalysator in Oxyketone **2** umwandeln, die als chirale Synthesebausteine von Interesse sind. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



K. Hiroya, Y. Kurihara,
K. Ogasawara* 2445–2448

Asymmetrische katalytische Isomerisierung von *meso*-1,4-Endiolethern mit einem chiralen binap-Rh^I-Komplex

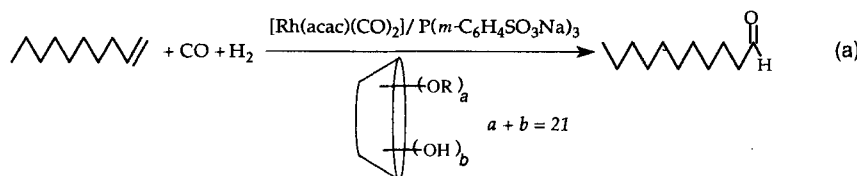
Nicht die geometrischen, sondern die elektrostatischen Verhältnisse des Übergangszustandes waren die Leitlinien für den Entwurf von Antikörpern, die die Hydrolyse von Phosphorsäuretriestern katalysieren. So gelang es, mit dem dipolaren Aminoxid **1** als Hapten einen sehr effizienten katalytischen Antikörper zu erhalten. Mögliche Anwendungen für solche Antikörper sind die Spaltung von inaktiven Wirkstoffvorstufen, von Insektiziden sowie von chemischen Kampfstoffen, die auf Phosphorsäuretriesterbasis hergestellt werden.



J. S. Rosenblum, L.-C. Lo, T. Li,
K. D. Janda*,
R. A. Lerner* 2448–2450

Antikörper-katalysierte Hydrolyse von Phosphorsäuretriestern

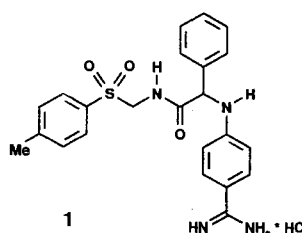
Mit bis zu 100% Umsatz und mit einer Selektivität zugunsten der Aldehydbildung von bis zu 95% gelingt die Rh-katalysierte Hydroformylierung von 1-Decen im Zweiphasensystem Wasser/Alken in Gegenwart von teilmethyliertem β -Cyclodextrin [Gl.(a); R = Me; acac = Acetylacetonat]. Diese bemerkenswerten Ergebnisse werden auf die Bildung eines Alken/Cyclodextrin-Einschlußkomplexes sowie auf die Löslichkeiten des Cyclodextrins in den beiden Phasen zurückgeführt.



E. Monflier*, G. Freymy, Y. Castanet,
A. Morteux 2450–2452

Molekulare Erkennung zwischen chemisch modifiziertem β -Cyclodextrin und 1-Decen: Zweiphasen-Hydroformylierung von wasserunlöslichen Olefinen

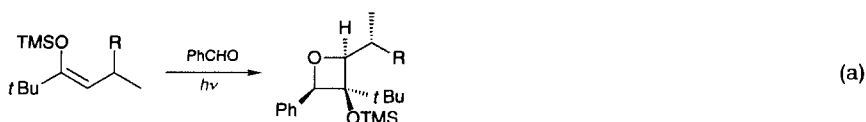
An die Evolution angelehnt ist das Synthese- und Suchverfahren, mit dem von 160 000 möglichen Mehrkomponentenreaktionen vom Ugi-Typ solche selektiert wurden, deren Produkte Thrombin inhibieren. So lieferte eine bereits in der 18. Generation erhaltene Reaktion die Verbindung **1**, die wesentliche Strukturmerkmale von bekannten Thrombin-inhibitoren aufweist und das Enzym wirksam hemmt ($K_i = 0.22 \mu\text{M}$).



L. Weber*, S. Wallbaum, C. Broger,
K. Gubernator 2452–2454

Optimierung der biologischen Aktivität von kombinatorischen Verbindungsbibliotheken durch einen genetischen Algorithmus

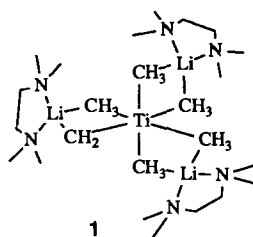
Nur ein Chiralitätszentrum steuert in der Titelreaktion die Konfiguration der drei neugebildeten stereogenen Zentren [Gl.(a)]. Insbesondere große (R = SiMe₂Ph, *t*Bu) und polare Substituenten (R = OMe) führen zu hohen Diastereoselektivitäten. Durch einfache Ringöffnungsreaktionen sind über diese Methode auch acyclische Produkte stereoselektiv zugänglich.



T. Bach*, K. Jödicke, K. Kather,
J. Hecht 2455–2457

Faciale Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion von chiralen Silylenol-ethern

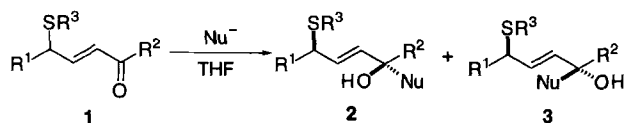
Eine Methylen- und fünf Methylgruppen sind überraschenderweise die Liganden des Titanatoms im Produkt **1** der Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ti}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ im Überschuß, wenn man nachfolgend mit CH_2Cl_2 behandelt. In der stark fluktuierenden Verbindung liegen ungewöhnliche Ti-H-C-Brücken vor. Ob die Methylengruppe in **1** aus dem Lösungsmittel stammt oder nicht, ist noch ungeklärt.



P. Berno, H. Jenkins, S. Gambarotta*,
J. Blixt, G. A. Facey,
C. Detellier 2457–2458

$[\{\text{Ti}(\mu\text{-CH}_3)_5(\mu\text{-CH}_2)\}\{\text{(tmeda)Li}\}_3]\cdot\text{THF}$:
eine Titanverbindung mit stark fluktuierendem Verhalten

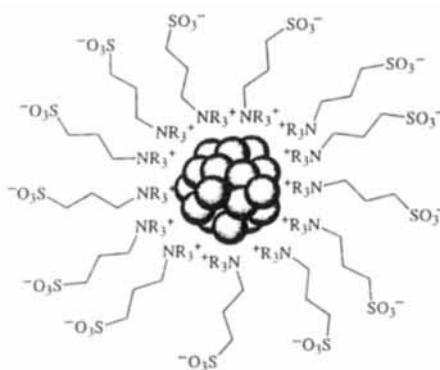
Wegen der hohen Elektronendonorkwirkung der C_γ-S-σ-Bindung ist der γ-Sulfonylsubstituent in **1** im Grundzustand senkrecht zur Enongruppe angeordnet. Demzufolge greift ein Nucleophil die Enoneinheit bevorzugt von der der Sulfonylgruppe entgegengesetzten Seite an, so daß die Allylalkohole **2** und **3** in Verhältnissen von bis zu 97:3 diastereoselektiv gebildet werden. R¹, R² = Alkyl; R³ = Ph, Me.



T. Sato, M. Kido, J. Otera* ... 2459–2461

Acyclische 1,4-Diastereoselektivität bei γ-substituierten α-Enonen: Übertragung chiraler Information durch Konjugation

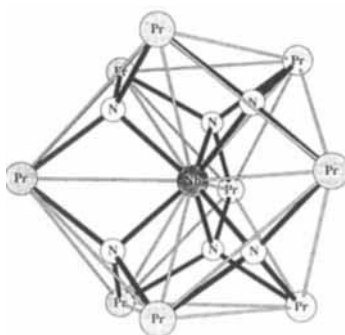
Leitsalz, Stabilisator (siehe rechts) und „chemische Entsorgung“ an der Anode, diese drei Funktionen übernehmen Tetraalkylammoniumacetate bei der Elektrolyse von Metallsalzen unter Bildung nanometergroßer Metallcluster, deren Partikelgröße über die Stromdichte gesteuert werden kann. Zu den Vorteilen des hier vorgestellten Verfahrens zählen die allgemeine Anwendbarkeit, die guten Ausbeuten, die leichte Isolierung und die einfache Trägerfixierung der Cluster.



M. T. Reetz*, S. A. Quaiser ... 2461–2463

Eine neue Methode zur Herstellung nanostrukturierter Metallcluster

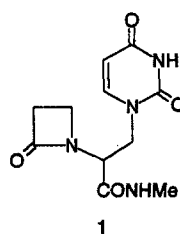
[Pr₉NbN₆]-Baugruppen mit einem Niobatom im Zentrum eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von Praseodymatomen (siehe Abbildung rechts) sind das wichtigste Strukturmerkmal der Titelverbindung. Die Stickstoffatome besetzen alle sechs Pr₃Nb-Tetraederlücken. Dies ist die erste Verbindung, in der ein Übergangsmetall in das Clusternetzwerk dreiwertiger Seltenerdmetalle eingebaut ist.



M. Lulei, J. D. Corbett* 2463–2465

CsPr₉NbBr₁₅N₆, ein neuer Typ einer interstitiell stabilisierten Clusterverbindung

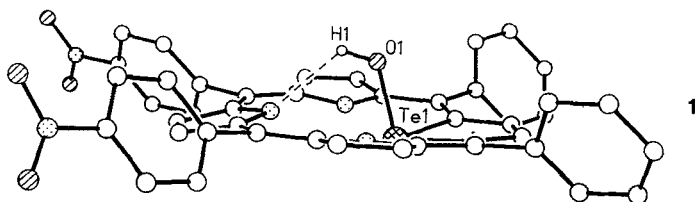
Als potentielle Virostatica oder Antibiotica sind die Titelverbindungen, z.B. **1**, von Interesse. Sie bestehen aus einem Nucleosid- und einem β-Lactamteil und können in einer Eintopfsynthese über die Ugi-Reaktion aus einer β-Aminosäure, einem Aldehyd und einem Isocyanid hergestellt werden.



A. Dömling, M. Starnecker,
I. Ugi* 2465–2467

β-Lactam-Nucleosid-Chimäre

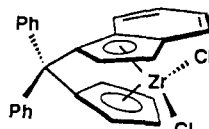
Eine Pyrroleinheit eines Porphyrins als intramolekularer Protonendonator: Verbindung **1** (Strukturbild unten) mit einem deprotonierten Pyrrolring kann bei der oxidativen Umwandlung des entsprechenden luftempfindlichen 21-Telluraporphyrins in das 21-Oxaporphyrin als Intermediat isoliert werden.



L. Latos-Grażyński*, E. Pacholska,
P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead,
A. L. Balch* 2467–2469

Änderung der Reaktivität eines Tellurophens durch eine Porphyrinumgebung: Synthese und Oxidation von 21-Telluraporphyrin

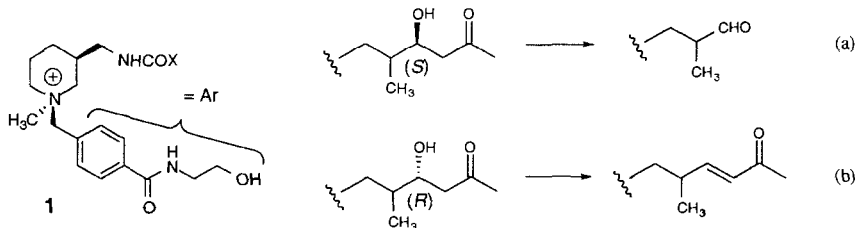
Ein optimal angepaßter Zirconocen/Methylaluminonoxan-Katalysator (Zirconocen im Bild rechts) ermöglicht den statistischen Einbau sperriger Cycloolefine, z.B. Dimethanooctahydronaphthalin, in eine Polyethylenkette. Die neuen Cycloolefin-Copolymere sind enorm temperaturstabil und weisen herausragende Materialeigenschaften für optoelektronische und technische Anwendungen auf.



W. Kaminsky*, R. Engehausen,
J. Kopf 2469–2471

Ein maßgeschneidertes Metallocen für die Copolymerisation von Ethen mit sperrigen Cycloalkenen

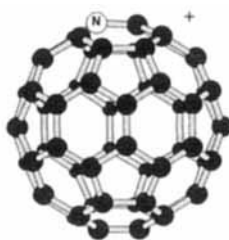
Die künstliche Aldolase, die sich aus ArCH_2NH_2 und dem Antikörper 72D4 gegen das Hapten **1** zusammensetzt, katalysiert die *si*-selektive Aldoladdition von Aceton an Aldehyde über einen Enamin-Mechanismus. Für die „Rückreaktion“ gilt: Die (4*S*)-konfigurierten Addukte werden gespalten [Gl. (a)] und die (4*R*)-konfigurierten eliminieren Wasser [Gl. (b)]. Dies kann mit einer Konformationskontrolle auf der Stufe des Imin-Intermediats erklärt werden.



J.-L. Reymond* 2471–2473

(*S*)-Selektive Aldolspaltung und (*R*)-selektive β -Eliminierung durch einen Antikörper mit Aldolaseaktivität

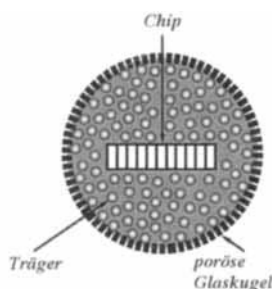
Durch Fragmentierung von regioselektiv synthetisierten Oligoiminofullerenen im Massenspektrometer können die erstmals nachgewiesenen Heterofulleren-Ionen C_{59}N^+ und C_{69}N^+ erzeugt werden. Eines der C-Atome wird hier vom Gerüst abgekoppelt und durch ein N-Atom ersetzt. C_{59}N^+ (rechts) hat nahezu dieselbe Struktur wie das isoelektronische C_{60} .



I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick,
A. Skiebe, T. Grösser,
A. Hirsch* 2473–2476

C_{59}N^+ und C_{69}N^+ : isoelektronische Hetero-Analoga von C_{60} und C_{70}

Die kombinatorische Peptidsynthese an festen Trägern läßt sich durch Einbau eines Halbleiter-Speicherchips in Mikroreaktoren, die die Polymerträger enthalten (Bild rechts), exakt verfolgen. Vor dem Kuppeln einer Aminosäure wird ein Signal (z.B. A) auf den Chip übertragen, und vor oder nach dem Abspalten vom Träger liest man die Signalfolge der kompletten Aminosäuresequenz (z.B. A-B-A) ab. Auf diese Weise konnte mit 96 Mikroreaktoren eine 24gliedrige Peptidbibliothek aufgebaut werden.



K. C. Nicolaou*, X.-Y. Xiao*,
Z. Parandoosh, A. Senyei,
M. P. Nova* 2476–2479

Radiofrequenz-verschlüsselte kombinatorische Chemie

* Korrespondenzautor

Transition Metal Chemistry · M. Gerloch, E. C. Constable*W. Kaim* 2481**Resorcinol. Its Uses and Derivatives** · H. Dressler*V. Böhmer* 2482**Two Dimensional NMR Spectroscopy. Applications for Chemists and Biochemists** ·
W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson*J. Lauterwein* 2482**Stichworte** 2484**Autoren** 2485**Neue Produkte** 2366**Vorschau** 2486

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im zweiten Oktoberheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Novemberheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Einladung zur Bewerbung um den

Mattauch-Herzog-Preis 1996

Dieser Preis wird jährlich zweimal für besondere Leistungen auf den Gebieten der Entwicklung oder der Anwendung der Massenspektrometrie verliehen.

- ***Ein Promotionspreis für eine innerhalb der letzten 12 Monate fertiggestellte Promotions-Arbeit.***
- ***Ein Förderpreis für eine(n) junge(n) Wissenschaftler(in).***

Der Preis ist insgesamt mit DM 15 000.– ausgestattet. Er ist von

Finnigan MAT Bremen

gestiftet und wird von einer unabhängigen Jury unter der Schirmherrschaft der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie (AGMS, GdCh, DPG) verliehen.

Detaillierte Teilnehmerrichtlinien sind bei Finnigan MAT GmbH, Dr. K. Habfast, Barkhausenstr. 2, 28197 Bremen (Tel. 0421- 54 93 367) zu erhalten. Bewerbungen sind an den derzeitigen Vorsitzenden der Jury, Herrn Prof. W. Richter, Ciba-Geigy AG, K-127.5.08, 4002 Basel, Schweiz, einzureichen.

Bewerbungsschluß ist der 2. Februar 1996. Die Verleihung des Preises findet im Rahmen der Jahrestagung der AGMS (nächstes Jahr in Bremen) statt.