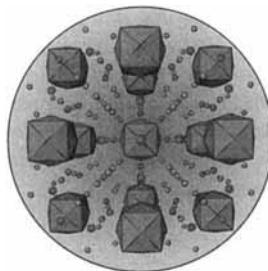
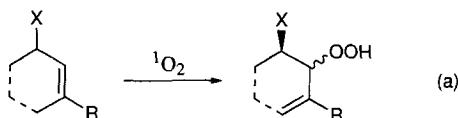


Das Titelbild zeigt die Struktur des Subnitrids $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$: Ionencluster (blau) der Zusammensetzung Ba_8CaN_6 mit perowskitartiger Anordnung der Atome – Ca-zentrierte Ba_8 -Würfel über allen Flächen von N-Atomen umgeben – sind in einer metallischen Matrix (rot) aus Natrium und Barium dispergiert. Mehr über diese Verbindung, bei der man also von einem in Metall gelösten Salz sprechen kann, berichten U. Steinbrenner und A. Simon auf den Seiten 595 ff.

**AUFSÄTZE**

Die Zähmung des widerspenstigen Singuletsauerstoffs gelingt durch mehrere Faktoren: Sterische, stereo-elektronische, elektronische und konformativale Effekte unterschiedlicher funktioneller Gruppen X spielen eine bedeutende Rolle bei der Festlegung der Angriffsrichtung des Singuletsauerstoffmoleküls auf Alkene [Gl. (a)]. Diese Schenck-Reaktion, eine leider viel zu wenig beachtete En-Reaktion, liefert so diastereoselektiv oxyfunktionalisierte Verbindungen, was ihre Nützlichkeit für die organische Synthese unterstreicht.



M. Prein, W. Adam* 519–538

Die Schenck-En-Reaktion: eine diastereoselektive Oxyfunktionalisierung mit Singuletsauerstoff für präparative Anwendungen

Leichter anzuwenden als das ursprüngliche Modell und durch die Analyse der ElektronendichteVerteilung mit Hilfe des Laplace-Operators gestützt ist die hier vorgestellte neue Form des VSEPR-Modells. Sie basiert auf der Definition von Elektronendomänen und eignet sich als Grundlage für das qualitative Verständnis der Strukturen einer Vielzahl von Molekülen, einschließlich der von Metallverbindungen. Analysen des Laplace-Operators der Valenz- und Rumpfelektronendichten liefern häufig auch plausible Erklärungen dafür, warum manche Moleküle nicht die nach dem VSEPR-Modell zu erwartende Struktur haben.

R. J. Gillespie*,
E. A. Robinson* 539–560

Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie

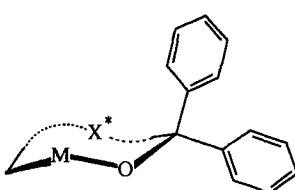
HIGHLIGHTS

Die gezielte Synthese von Festkörperstrukturen ist zumindest bei mesoporösen Verbindungen ein Stück nähergerückt. Paßt man die Kopfgruppen der als Template verwendeten Tenside der jeweiligen anorganischen Komponente an und nutzt man die Koordinationschemie von Metallalkoxiden als Oxidvorläuferverbindungen, so können nicht nur unterschiedliche Strukturen gebildet werden, es wird auch eine Palette von mesoporösen Metalloxiden (Al-, Ti-, Nb- und Zr-Oxiden) zugänglich, die bis vor kurzem noch undenkbar schien.

P. Behrens* 561–564

Löcher in chemisch variabler Umgebung:
mesoporöse Metalloxide

Zur Steigerung der Stereoselektivität vieler neuerer Methoden der asymmetrischen Synthese kann die Diarylhydroxymethylgruppe – meist in deprotonierter Form als Ligand in Metallkomplexen – wesentlich beitragen. Dabei werden offenbar die beiden geminalen Arylreste unter dem Einfluß eines permanenten stereogenen Zentrums X^* im Übergangszustand der Reaktion konformativ fixiert (siehe z.B. die schematische Darstellung eines entsprechenden Metallkatalysators rechts).



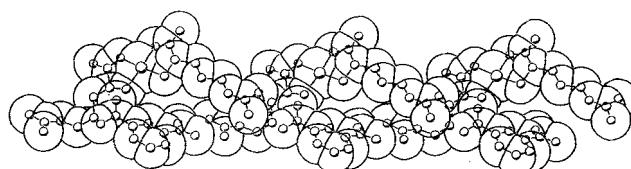
M. Braun* 565–568

Die „magische“ Diarylhydroxymethylgruppe

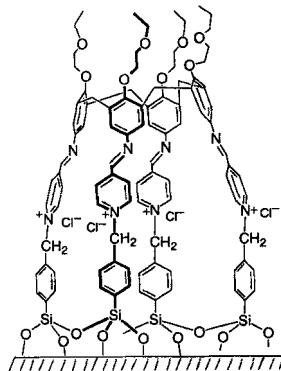
Ablösung und Bewegung eines einzelnen DNA-Moleküls, das an einem Substrat adsorbiert und „fossilisiert“ ist, können mit der im Titel erwähnten Methode sichtbar gemacht werden. Im Bild rechts ist eine entsprechende rasterkraftmikroskopische Aufnahme von an Muskovit adsorbierten DNA-Molekülen gezeigt.



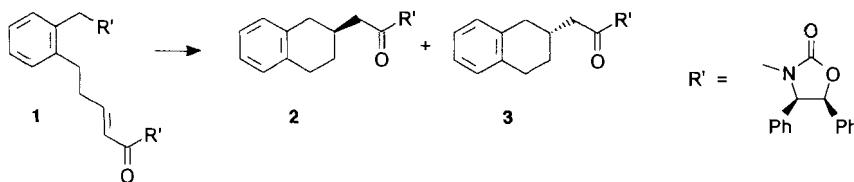
Das Dianion macht's möglich! Durch Selbstorganisation entstandene Komplexe vom Typ $[\text{Cu}(\text{Arg})_2](\text{L}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L = aromatisches Dicarboxylat, $n = 5, 6$) weisen im Festkörper Doppelhelix-Strukturen aus unendlichen $[\text{Cu}(\text{Arg})_2]^{2+}\text{-L}^{2-}$ -Strängen auf (schematische Darstellung unten). Dabei fungieren die Dianionen als über Guanidinium-Carboxylat-Salzpaare gebundene Brückenliganden zwischen den Komplexationen und übertragen darüber hinaus die Chiralitäts-Information der Aminosäure in den Drehsinn der Helix.



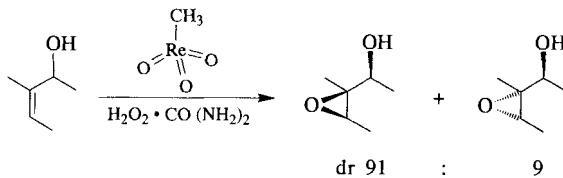
Bemerkenswert gute SHG-Aktivitäten (SHG = Second Harmonic Generation) lassen sich erzielen, wenn Übermoleküle auf Calixarenbasis, die auf Silicium- oder Siliciumoxidoberflächen eine Monoschicht bilden, als Frequenzverdoppler verwendet werden. Günstig für eine gleichmäßige Dipolorientierung ist die starre, pyramidenartige Struktur des aus vier Azastilbazol-Einheiten bestehenden Chromophors (Bild rechts).



Die Radikalcyclisierung von 1 ergibt 2 und 3 in guten Ausbeuten, aber mit nur mäßiger Diastereoselektivität ($2:3 = 45:55$). Erst der Zusatz von $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ steigerte das Verhältnis auf 82:18. Anhand der Modellierung des Übergangszustands unter Verwendung eines speziell entwickelten „Radikalkraftfelds“ lassen sich die beobachteten Diastereoselektivitäten – die vermutlich auf attraktiven, van-der-Waals-artigen aromatischen Wechselwirkungen basieren – stereochemisch begründen.



In hohen Ausbeuten und ohne säurekatalysierte Folgereaktionen gelingt die Synthese von Epoxiden bei Verwendung des Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukt (UHP) als Sauerstoffdonor bei Methyltrioxorhenium(VII)-katalysierten Oxidationen von Alkenen (siehe unten); bei chiralen, 1,3-gespannten Allylalkoholen als stereochemischer Sonde wurden hohe *threo*-Diastereoselektivitäten erreicht, die erstmals einen detaillierten mechanistischen Einblick in den Sauerstofftransfer ermöglichen.



B. Samori*, C. Nigro,
A. Gordano, I. Muzzalupo,
C. Quagliariello 569–570

„Einfangen“ und Abbilden molekularer Dynamik durch Kombination von Rasterkraftmikroskopie und topologischen Einschränkungen

N. Ohata, H. Masuda,
O. Yamauchi* 570–572

„Programmierte“ Selbstorganisation von Kupfer(II)-L- und -D-Arginin-Komplexen mit aromatischen Dicarboxylaten unter Bildung von chiralen Doppelhelices

X. Yang, D. McBranch,
B. Swanson, D. Li* 572–575

Synthese von kovalent an Oxidoberflächen gebundenen, polaren Selbstorganisationsystemen aus molekularen Pyramiden und deren NLO-Eigenschaften

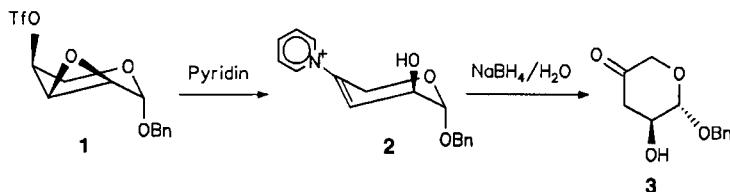
D. Badone*, J.-M. Bernassau,
R. Cardamone, U. Guzzi 575–578

Diastereoselektive chelatkontrollierte Radikalcyclisierung eines chiralen, von Oxazolidinon abgeleiteten 2-Alkenamids und Modellierung des Übergangszustands dieser Reaktion

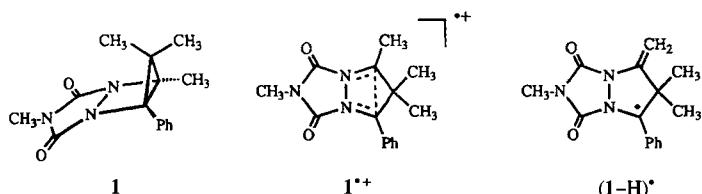
W. Adam*, C. M. Mitchell 578–581

Methyltrioxorhenium(VII)-katalysierte Epoxidierung von Alkenen mit Harnstoff-Wasserstoffperoxid

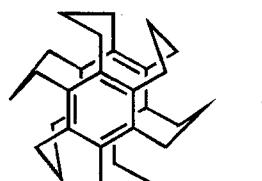
α,β -Epoxytriflate wie das Epoxytriflatpyranosid **1** lassen sich in einer Eintopfreaktion nach Umsetzung mit Pyridin unter Öffnung des Epoxyrings zu *N*-Vinylpyridiniumderivaten (z.B. **2**) umlagern, welche nach Reduktion mit NaBH_4 und saurer Hydrolyse β -Hydroxyketone liefern. Mit dem allgemein anwendbaren Verfahren lassen sich z.B. leicht zugängliche Epoxypyranosen in hoher Ausbeute in Desoxyketozucker wie **3** überführen.



Durch eine unerwartete Deprotonierung stabilisiert sich das durch Oxidation mit $(4-\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-$ aus dem Heterotricyclus **1** gebildete 1,3-Radikalkation **1}^+** unter Bildung von $(1-\text{H})^{\cdot}$. Das Proton wird dabei vermutlich zunächst auf eine der beiden Carbonylgruppen des Triazolidindionrings übertragen. Die bei carbocyclischen Analoga übliche 1,2-Alkylwanderung wird bei **1}^+** also nicht festgestellt.



Sechs Trimethylenbrücken verklammern die Benzolringe der „Schaufelrad“-Verbindung **1**, die ausgehend von $[3_5](1,2,3,4,5)\text{Cyclophan}$ synthetisiert wurde. Als Schlüsselschritt für die Einführung der letzten Trimethylenbrücke diente eine intramolekulare Aldolkondensation. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für eine hochsymmetrische und dynamische Struktur von **1**.



W. Adam*, T. Kammel,
S. Steenken * 582–584

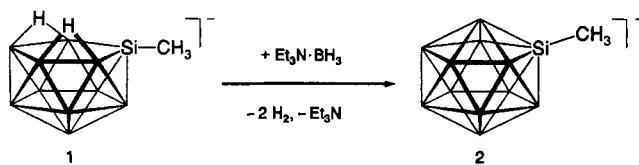
Bildung eines heterocyclischen 1,3-Cyclopentandiyl-Radikalkations durch chemisch induzierten Elektronentransfer und Pulsradiolyse

Y. Sakamoto, N. Miyoshi,
T. Shinmyozu * 585–586

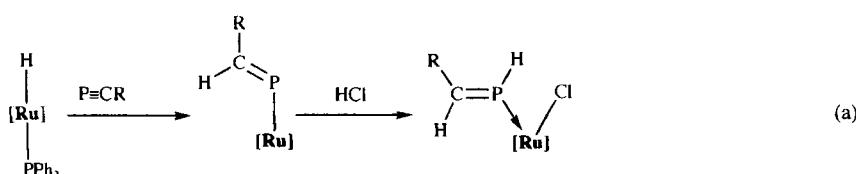
Ein „molekulares Schaufelrad“:
 $[3.3.3.3.3](1,2,3,4,5,6)\text{Cyclophan}$

L. Wesemann*, U. Englert 586–587

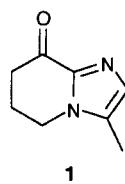
Das erste *closo*-Monosilaboran



Ein überraschend einfach gebauter Phosphaalkenkomplex, der sich leicht und reversibel zu einem Komplex mit dem unbeständigen Phosphaalken $\text{HP}=\text{CH}t\text{Bu}$ als Liganden protonieren lässt, ist das Produkt der ersten Hydrometallierung von Phosphaalkinen [Gl. (a)], $[\text{Ru}] = \text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{R} = t\text{Bu}$.



Der erste Naturstoff dieses Strukturtyps ist das Azaindolizidin **1**, das von einem Isolat thermophiler Actinomyceten aus einer 60°C heißen Quelle Afrikas bei der Fermentation produziert wird. Seine Struktur wurde aus NMR-Daten abgeleitet und durch Synthese aus Methylimidazol und 4-Brombuttersäurenitril bewiesen.



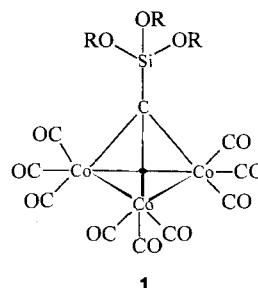
R. B. Bedford, A. F. Hill*,
C. Jones * 587–589

Phosphaalkin-Hydrometallierung: Synthese von $[\text{RuCl}(\text{P}=\text{CH}t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

D. Hafnerbradl, M. Keller*, K. O. Stetter,
P. Hammann*, F. Hoyer,
H. Kogler 589–591

Sibyllimycin, 5,6,7,8-Tetrahydro-3-methyl-8-oxo-4-azaindolizidin, ein neuartiger Metabolit aus *Thermoactinomyces sp.*

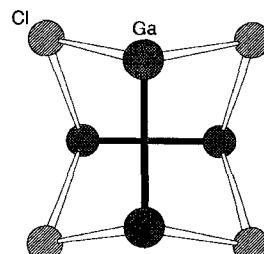
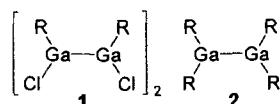
Nicht Wasser, sondern Polyethylenglykol ist das Lösungsmittel für den Cobaltkomplex **1 ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 9$), einen effektiven Katalysator für die Hydroformylierung von 1-Hexen. **1** löst sich nicht in unpolaren Solventien, so daß die Reaktion, die mit hoher Chemospezifität verläuft, im Zweiphasensystem Polyethylenglykol/Hexen durchgeführt werden kann.**



U. Ritter, N. Winkhofer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky* 591–593

Neue Cobaltkatalysatoren für Hydroformylierungen im Zweiphasensystem

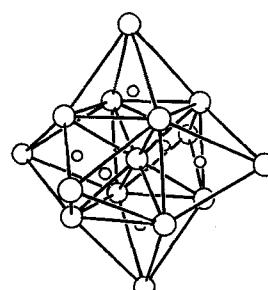
Ein Käfig aus vier Gallium- und vier Chloratomen (Strukturbild rechts) ist das Charakteristikum des ersten gemischt funktionell substituierten dimeren Digallans **1** ($R = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$). Es ist ebenso wie das tetrasilylsubstituierte Digallan **2** aus $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_3$ zugänglich.



G. Linti*, W. Köstler 593–595

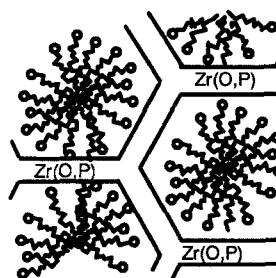
Synthese und Struktur eines Digallans mit Tris(trimethylsilyl)silyl- und Chlorsubstituenten

Den neuen Cluster $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$, dessen Kern Ba_8CaN_6 einen Ausschnitt aus der Perowskitstruktur darstellt, enthält das Subnitrid $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$. In seiner Struktur sind damit kleinste Einheiten eines Salzes in einer metallischen Matrix „nanodispers“ verteilt. Der Cluster $\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ ist rechts gezeigt.



U. Steinbrenner, A. Simon* 595–597

$\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ – ein nanodisperses System von Salz in Metall

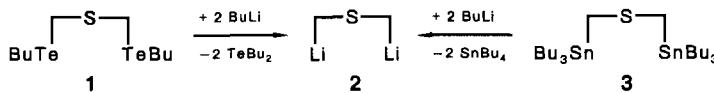


U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth* 597–600

Ein poröses Zirconiumoxophosphat sehr hoher Oberfläche durch eine tensidunterstützte Synthese

Analog zur Synthese von MCM-41 kann aus Zirconiumsulfat, das in Lösung mit Alkyltrimethylammoniumverbindungen versetzt wird, ein mesostrukturiertes Produkt (schematisch im Bild rechts) hergestellt werden. Nach Stabilisierung mit Phosphorsäure ist dieses Material calcinierbar, ohne daß die Struktur kollabiert. Das resultierende Zirconiumoxophosphat hat eine spezifische Oberfläche von bis zu $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Obwohl sehr nützlich, sind aufgrund fehlender Synthesemethoden nur wenige 1,3-dilithierte Organoelementverbindungen bekannt. Jetzt gelang die Herstellung von Bis(lithiomethyl)sulfid **2** durch doppelten Metall-Lithium-Austausch (Transmetallierung) aus **1** und **3**. Bei Raumtemperatur ist **2** ein farbloses, metastabiles Pulver.



C. Strohmann* 600–601

Bis(lithiomethyl)sulfid, ein unerwartet stabiler 1,3-dilithierter Synthesebaustein

* Korrespondenzautor

Stereochemistry of Organic Compounds · E. L. Eliel, S. H. Wilen	U. Koert	603
PCR. Grundlagen und Anwendungen der Polymerase-Kettenreaktion · H. G. Gassen, G. E. Sachse, A. Schulte;	F. Edenhofer, M. Famulok	604
PCR im medizinischen und biologischen Labor. Handbuch für den Praktiker · M. Wink, H. Wehrle;		
PCR · C. R. Newton, A. Graham		
Biosensoren · E. A. H. Hall	C. Duschl	605
Forschung mit Röntgenstrahlen. Bilanz eines Jahrhunderts · F. H. W. Heuck, E. Macherauch	H. Bertagnoli	606
Analytische Chemie · M. Otto	U. Karst	606

Neue Produkte 515**Veranstaltungen 560****Berichtigung 601****Stichwortregister 608****Autorenregister und Konkordanz 609****Vorschau 610**

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

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 610
mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.

Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplmanden und Doktoranden können die "Angewandte" für weniger als zehn Mark pro Heft 2x im Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Beim derzeitigen Umfang der "Angewandten" (über 3500 Seiten pro Jahr) macht das lächerliche vier Pfennige pro Seite!
Jetzt mit *Chemistry - A European Journal*.

**Mehr Infos unter:**

Tel 06201/606147
Fax 06201/606117

Am besten gleich melden.



VCH, Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim