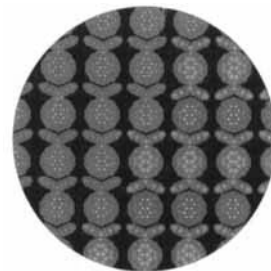


Das Titelbild zeigt schematisch den Fortgang einer thermisch induzierten Umwandlung in einem geordneten Festkörper. Dabei handelt es sich um eine Art Disproportionierung des Monoaddukts aus [60]Fulleren und Anthracen in unsubstituiertes Fulleren und das antipodale Bisaddukt als geordnetes 1:1-Gemisch. Mehr über diese Festkörperreaktion, die einen sehr effizienten Zugang zu dem Bisaddukt eröffnete, berichten B. Kräutler et al. auf den Seiten 1294 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Ziel der Nanochemie ist die Synthese von stabilen, nanometergroßen Konstrukten mit Funktionseigenschaften. Doch wie kann dieses Ziel erreicht werden? Die in der Natur allgegenwärtigen Selbstorganisationsprozesse liefern hierzu außerordentlich effiziente Methoden. In der sich derzeit entwickelnden Nanochemie kann man daher der Natur viel abschauen und die Konzepte aus der Biologie auf die Chemie übertragen, um sie für die Synthese von nichtnatürlichen Strukturen zu nutzen.

D. Philp, J. F. Stoddart* 1242–1286

Selbstorganisation in natürlichen und in nichtnatürlichen Systemen

HIGHLIGHTS

Inhalt

Das Potential der biometallorganischen Chemie – einer neuen, interdisziplinären Forschungsrichtung – wird eindrucksvoll durch Organorutheniumkomplexe mit Peptidliganden demonstriert. π -Arenrutheniumfragmente sind als leicht einführbare Marker für Peptide interessant, vermitteln aber auch komplexe Reaktionen wie die Synthese von cyclischen Peptidantibiotica und von linearen Oligopeptiden im Einpotfverfahren.

R. Krämer* 1287–1289

Anwendung von π -Aren-Rutheniumkomplexen in der Peptidmarkierung und Peptidsynthese

Durch Natriumatome getrennte Cluster $[N_6CaBa_{14}]$, Oktaedersterne (siehe rechts) aus flächenverknüpften $[NCaBa_5]$ -Oktaedern mit gemeinsamer Ca-Spitze, liegen im kürzlich von Simon und Steinbrenner beschriebenen $Na_{14}Ba_{14}CaN_6$ vor (*Angew. Chem.* **1996**, 108, 595). Diese Verbindung ist mit dem ersten isolierten Subnitrid-Cluster nicht nur ein Bindeglied zwischen den Na/Ba-Subnitriden und den klassischen Rb/Cs-Suboxiden, sondern darüber hinaus eine wesentliche Erweiterung der Strukturchemie dieser Verbindungsklasse – nicht zuletzt weil im salzartigen Inneren des Clusters ein „echtes“ Kation (Ca^{2+}) vorliegt.

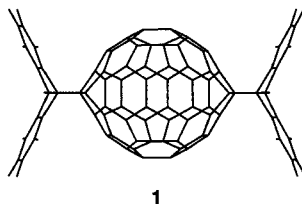


C. Röhr* 1289–1291

Von Oxiden zu Nitriden: Neues aus der Strukturchemie der Alkali/Erdalkalimetall-Sub-Verbindungen

ZUSCHRIFTEN

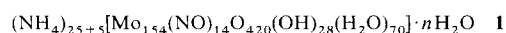
Eine neuartige Festkörperreaktion führt via einen regiospezifischen Anthrazentransfer zum antipodalen Fulleren-Bisaddukt **1**. Die treibende Kraft für diese Reaktion dürfte die Entropiezunahme sein.



B. Kräutler*, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi 1294–1296

Eine topochemisch kontrollierte, regiospezifische Fulleren-Bisfunktionalisierung

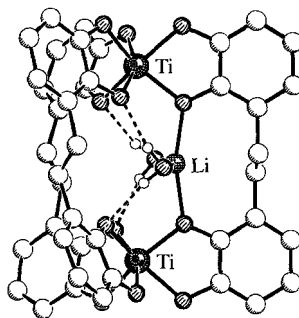
“This is a substance or group of substances about which there has been much discussion”, heißt es in einem etwas älteren Lehrbuch der Anorganischen Chemie über ein blaues (in der Regel amorphes) Material, das zum ersten Mal 1778 von C. W. Scheele erwähnt und 1826 von J. J. Berzelius beschrieben wurde. Jetzt konnten anhand der archetypischen Verbindung **1** Hinweise auf die Konstitution dieser heute als Molybdänblau bekannten Verbindung(en) mit ihren bemerkenswerten Eigenschaften erhalten und somit der Schleier eines mehr als 200 Jahre alten Geheimnisses ein wenig gelüftet werden.



A. Müller*, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann 1296–1299

Molybdänblau – ein 200 Jahre altes Geheimnis wird gelüftet

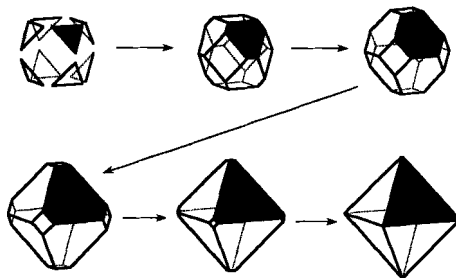
Verzerrt quadratisch-planar koordiniertes Li^+ liegt im Hohlraum des durch Selbstorganisation gebildeten dreisträngigen Helicats aus drei Ethylenbis-(brenzkatechinato)-Liganden und zwei Titan(IV)-Ionen vor (Strukturbild rechts). Diese ungewöhnliche Koordinationsgeometrie ist das Ergebnis von sterischen Effekten und stabilisierenden H-Brücken zwischen den an das Li^+ -Ion gebundenen Wassermolekülen und Sauerstoffatomen der Liganden.



M. Albrecht*, S. Kotila 1299–1300

Stabilisierung einer ungewöhnlichen Koordinationsgeometrie von Li^+ im Inneren eines cryptandartigen Helicats

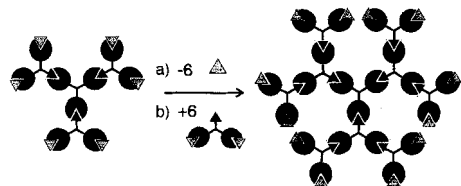
Schicht für Schicht wachsen die Kristalle der strukturell verwandten Zeolithe FAU und EMT. Dieser bereits vorher vermutete Mechanismus ließ sich nun durch die kraftmikroskopische Untersuchung des Wachstumsprozesses von Zeolith Y bestätigen. Die zusammenwachsenden Flächen des Kristalls (siehe schematische Darstellung rechts) werden durch die Anlagerung von Sodalith-artigen Bausteinen unter Bildung einer Terrassenstruktur aufgebaut.



M. W. Anderson*, J. R. Agger, J. T. Thornton, N. Forsyth 1301–1304

Kraftmikroskopische Untersuchung des Kristallwachstums von Zeolith Y

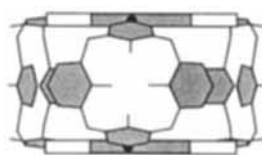
Bis zur dritten Generation konnten Organopalladium-Dendrimere aufgebaut werden. In der sich wiederholenden Reaktionssequenz werden Bausteine genutzt, die zwei koordinativ ungesättigte Pd-Zentren und eine labil koordinierende CN-Gruppe enthalten (siehe unten; zur Symbolik siehe auch Beitrag). Schlüsselschritte des Aufbaus sind die Verdrängung der Chloroliganden (Δ) mit AgBF_4 sowie die In-situ-Umsetzung mit den CN-Gruppen (\blacktriangle) von Bausteinen für die nächste Generation. Die erhaltenen Dendrimere haben Molekülmassen bis zu 25 kDa.



W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel*, D. N. Reinhoudt* 1304–1306

Kontrollierter Aufbau nanometergroßer, metallorganischer Dendrimere

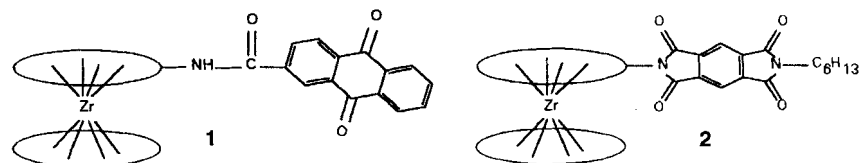
Als molekulare Plattformen und als Abstandshalter lassen sich melaminhaltige Calix[4]arene in Reaktionen mit Barbitur- sowie Cyanursäurederivaten verwenden, die zur Bildung großer Kästen führen (schematisch im Bild rechts gezeigt). Die Verbindungen wurden über 2D-NOESY-Experimente charakterisiert, die Auskunft über intramolekulare H-H-Abstände und über Kreuzrelaxationsgeschwindigkeiten geben.



R. H. Vreekamp, J. P. M. van Duynhoven, M. Hubert, W. Verboom, D. N. Reinhoudt* 1306–1309

Molekulare Kästen auf der Basis von Calix[4]aren-Doppelrosetten

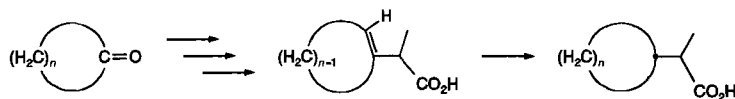
Die ersten Strukturanaloga des Reaktionszentrums der Photosynthese, 1 und 2, wurden dargestellt, in denen der Elektronenacceptor an ein Porphyrinpaar als Elektronendonator gebunden ist, dessen cofacial angeordnete Untereinheiten einen Abstand von 3 Å aufweisen. Elektrochemische Untersuchungen am Anthrachinon-Derivat 1 lassen darauf schließen, daß der Acceptor und die Bis(porphyrinato)zirconium-Untereinheit elektronisch wechselwirken.



G. S. Girolami*, C. L. Hein, K. S. Suslick* 1310–1312

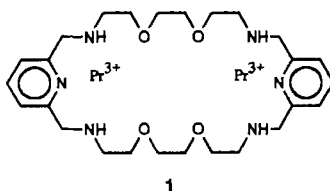
Ein Chinon-substituierter Bis(porphyrinato)zirconium-Sandwichkomplex

COX- und LOX-Inhibitoren, die 2-Arylpropansäuren analog sind und als Mimetica von Arachidonsäure aufgefaßt werden können, resultieren bei den hier beschriebenen Synthesen (siehe unten). Bemerkenswert sind die fast quantitative Umsetzung auch mittelgroßer Cycloalkanone mit Zinkcupraten und die Unterschiede in der Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Ringgröße.



$n = 4-12, 14$

Von 75 Jahren auf acht Minuten wird die Halbwertszeit der Hydrolyse von Bis(*p*-nitrophenyl)-phosphat verkürzt, wenn bei 50 °C und pH 7.0 der zweikernige Lanthanoidkomplex **1** zugegen ist; ähnliche Effekte treten auch mit verwandten Komplexen auf. Drastische Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit werden ebenfalls bei der Spaltung plasmidischer DNA beobachtet. Der Abstand zwischen den Metallbindungszentren spielt bei diesen Katalysen eine entscheidende Rolle.



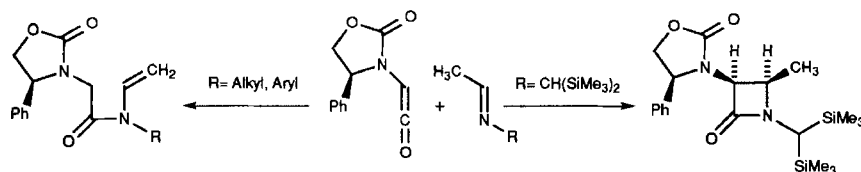
B. Greve, P. Imming*,
S. Laufer 1312–1314

Effiziente Synthese neuer 2-Cycloalk(en)yl-propansäure-Derivate – mittlere und große Ringe als Bioisostere von Alkylphenylresten?

K. G. Ragunathan,
H.-J. Schneider* 1314–1316

Zweikernige Lanthanoidkomplexe als Katalysatoren für die Hydrolyse von Bis(*p*-nitrophenyl)phosphat und von doppelsträngiger DNA

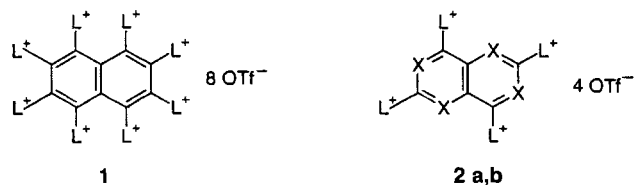
Silicium macht den Unterschied! Im Gegensatz zu den bekannten Iminen aus Alkyl- oder Arylaminen reagieren die aus *C,C*-Bis(trimethylsilyl)methylamin und enolisierbaren Aldehyden gewonnenen Imine mit Ketenen unter ausschließlicher Bildung von β -Lactamen (siehe unten). Werden asymmetrische Ketene eingesetzt, verläuft die Reaktion außerdem hoch diastereoselektiv.



C. Palomo*, J. M. Aizpurua*,
M. Legido, R. Galarza, P. M. Deya,
J. Dunogués, J. P. Picard, A. Ricci,
G. Seconi 1317–1318

Auswirkungen der Substituenten am Imin auf die [2+2]-Cycloaddition mit Ketenen

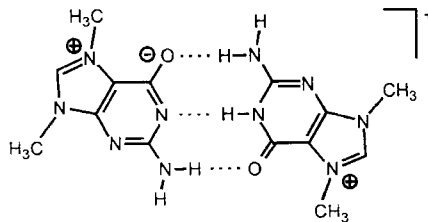
Eine Oxidationskraft ähnlich der chinoider Oxidantien haben die octa- und tetra-oniosubstituierten Arene **1** bzw. **2 a, b**, die durch Me_3SiOTf -assistierte Poly-oniosubstitution einfach zugänglich sind. **1**: L = 4-Dimethylaminopyridin. **2 a**: X = CF, **2 b**: X = N; L in beiden Fällen PR_3^+ .



R. Weiß*, R. May,
B. Pomrehn 1319–1321

Ladung und Potential: Arene als Oxidantien

Eine ungewöhnlich hohe Affinität für Guanin zeigt die seltene RNA-Nucleobase 7,9-Dimethylguanin (7,9-DimeG). Mit ihrer konjugierten Säure (7,9-DimeGH⁺) bildet sie bei pH 7 ein halbprotoniertes Homo-Basenpaar (siehe rechts), dessen Stabilität die des Watson-Crick-Basenpaares Guanin-Cytosin noch deutlich übertrifft.



S. Metzger, B. Lippert* 1321–1323

Selbstkomplementarität bei 7,9-Dimethylguanin: ein Basenpaar mit drei Wasserstoffbrücken

NEU



Das neue AA-6701 mit Graphitofen- und Flammen-Technik – vollautomatische Multielementanalyse im Doppelpack.

Einfach und wirtschaftlich analysieren mit „fliegendem Wechsel“. Kein Zeitverlust.

Moderne Analysegeräte werden an Kriterien wie Genauigkeit und Methodenvielfalt ebenso gemessen wie an ihrer Benutzerfreundlichkeit, Produktivität oder Wirtschaftlichkeit. Diese Anforderungen erfüllt das neue Atomabsorption-Flammen-Emissions-Spektrometer AA-6701 mit seiner hochwertigen Hardware, Automatisierung und bedienerfreundlichen Software unter MS Windows™ Oberfläche in herausragender Weise.

Das System ermöglicht die vollautomatische Multielementanalyse im Graphitofen- oder Flammen-Betrieb. Ein Knopfdruck genügt, um ohne Zeit-

rungstechniken zu wechseln – die Justierung der Systemparameter auf den gewählten Betriebsmodus erfolgt automatisch. Die exzellenten Hardware-Komponenten garantieren eine hohe Qualität der Analyseergebnisse – so steht z. B. das neue Graphitofen-Konzept für hervorragende Empfindlichkeiten in der Ultra-Spurenelement-Analytik ebenso wie für lange Rohrlebensdauer.

Die einfache, zeitsparende Nutzung von bis zu 20 Elementmethoden in einer Meßroutine wird durch das leistungsfähige Softwarepaket unterstützt, das auch Multi-Tasking-Betrieb erlaubt: Parallel zur Analysesequenz können am PC beliebige Anwendungen – wie die Erstellung von Analysereports – ausgeführt werden.

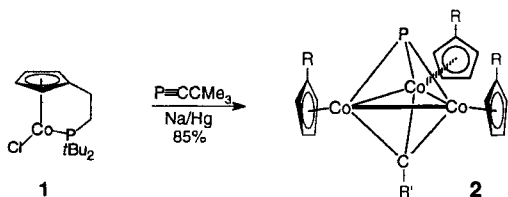
begegnet das AA-6701 mit zwei Techniken: Spektrale Interferenzen durch Molekularabsorption werden mit Hilfe der Deuterium-Technik ausgeglichen, während zur Kompensation von Absorptionslinienüberlagerungen im gesamten Wellenbereich von 190 nm bis 900 nm die Hochstrompulstechnik zur Verfügung steht.

Windows ist ein Warenzeichen der Microsoft Corporation.

SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Straße 6-10, D-47269 Duisburg
Telefon: (02 03) 76 87-0

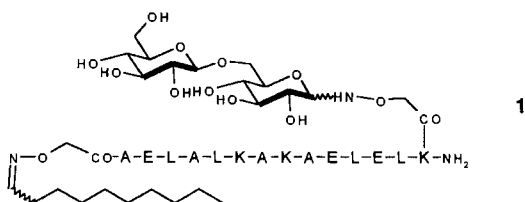
Unter Bruch der Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung reagiert *tert*-Butylphosphäthin mit dem Cobaltkomplex **1** unter milden Bedingungen zum μ_3 -Carbin- μ_3 -phosphidotricobalt-Cluster **2**. Der Phosphorligand in **2** kann mit Schwefel oder Sauerstoff zum PS- bzw. PO-Liganden oxidiert werden. Der Phosphanarm im Edukt ist für die Bildung des Clusters **2** offensichtlich erforderlich. R = CH₂CH₂P*t*Bu₂, R' = *t*Bu.



J. Foerstner, F. Olbrich,
H. Butenschön* 1323–1325

Eine neue Reaktionsweise des *tert*-Butylphosphäthins: dreikernige Cyclopentadienylcobalt-Cluster mit P, PS und PO als μ_3 -Komplexliganden

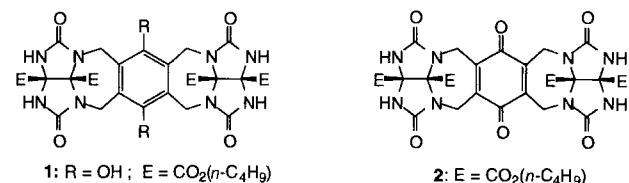
Vollständig ungeschützte Peptide mit chemoselektiv zugänglichen Gruppen reagieren unter sehr milden Bedingungen mit freien reduzierenden Zuckern oder Lipidaldehyden. Damit ergibt sich ein einfacher Zugang zu komplexen Glycopeptiden wie **1**, einem Somatostatin-Analogon, und Lipopeptiden.



S. E. Cervigni, P. Dumy,
M. Mutter* 1325–1328

Synthese von Glycopeptiden und Lipopeptiden durch chemoselektive Verknüpfung

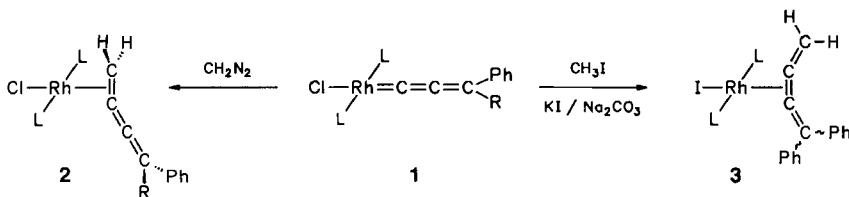
Die π -Elektronendichte im Hohlraum beeinflusst das Einschlußverhalten der Dimere aus **1** und **2**. Dies zeigen die hier beschriebenen Experimente mit CH₄, C₂H₆, CH₃F und CF₄ als Gästen.



X. Garcías, J. Rebek, Jr.* 1328–1330

Synthese und Einschlußverhalten neuer, redoxaktiver dimerer Assoziate

Die Addition einer CH₂-Gruppe an das α -C-Atom der Metallacumuleneinheit Rh=C=C=C(R)Ph gelingt sowohl mit CH₂N₂ (**1** → **2**) als auch überraschenderweise mit CH₃I (**1** → **3**). Das freie Butatrien H₂C=C=C=C(*t*Bu)Ph entsteht aus **2** (R = *t*Bu) und CO. Analog sind aus den Allenkomplexen *trans*-[RhCl{(1,2- η)-H₂C¹=C²=C³(R)Ph}(PiPr₃)₂], die aus **1** (R = Ph, CF₃) durch Hydrierung hergestellt werden, und CO die Allene H₂C=C=C(R)Ph erhältlich. L = PiPr₃.



H. Werner*, M. Laubender,
R. Wiedemann,
B. Windmüller 1330–1332

Methyliodid als Quelle für CH₂: zwei Wege zur Erzeugung 1,1-disubstituierter Butatriene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls

* Korrespondenzautor

Organische Synthese mit Übergangsmetallen · L. S. Hegedus*P. Eilbracht* 1233**Encyclopedia of Inorganic Chemistry** · R. B. King*G. B. Kauffman,* 1233
T. R. Hughbanks, G. T. Seaborg,
*H. B. Gray, R. T. Paine***Neue Produkte** 1235**Stichwortregister** 1336**Autorenregister und Konkordanz** 1337**Vorschau** 1338

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

Angewandte Chemie im WWW

Das jeweils neueste Inhaltsverzeichnis der *Angewandten Chemie* (in der englischen Version) ist auf dem WWW verfügbar, sobald die deutsche Ausgabe erschienen ist, d. h. schon einige Tage, bevor das Heft seine Leser erreicht. Unter <http://www.vchgroup-de> finden Sie alle Inhaltsverzeichnisse von 1995 sowie die bisher 1996 veröffentlichten, ferner auch die der *Chemischen Berichte* und *Liebigs Annalen*.