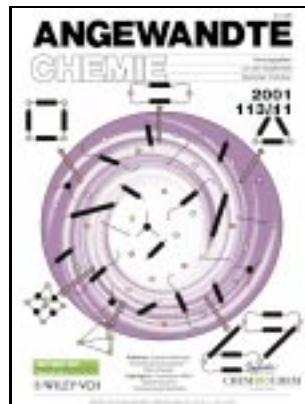


ANGEWANDTE CHEMIE

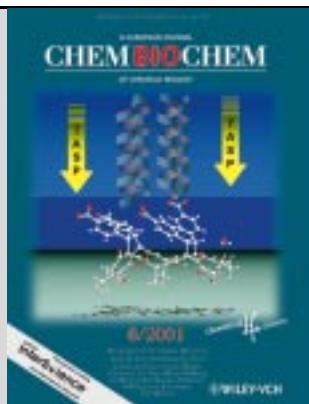
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/11

Seite 2035–2242

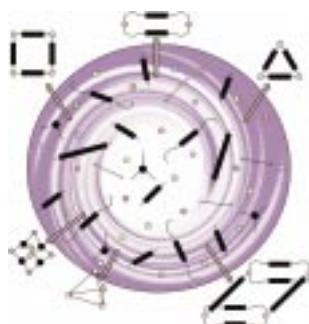


Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*
ist *ChemBioChem* 6/2001 beigeheftet.

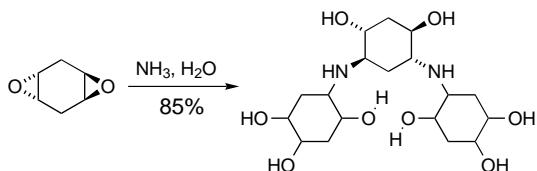


TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt eine durcheinander gewirbelte Mischung aus Übergangsmetallbruchstücken und einfachen organischen Liganden, aus denen sich supramolekulare Koordinationsverbindungen aufbauen, die man am Rand des Wirbels aufsteigen sieht. Die Synthese solcher großer Strukturen erfordert Strategien, die die entropischen Kosten in Rechnung stellen, damit keine Oligomere höheren Grades oder Polymere entstehen. Der Einsatz von Übergangsmetallionen als Bausteine für supramolekulare Verbindungen ist inzwischen zu einer weit verbreiteten Strategie bei der Herstellung solcher Strukturen geworden. In diesem schnell wachsenden Arbeitsgebiet kristallisierten sich drei allgemein anwendbare Syntheseansätze für die durch Metallzentren gesteuerte Bildung supramolekularer Koordinationsverbindungen heraus. Sie werden von B. J. Holliday und C. A. Mirkin auf S. 2076 ff. beschrieben.



Nur eine Handvoll guter Reaktionen wird zur Herstellung einer großen Zahl sehr unterschiedlicher organischer Verbindungen benötigt (das Schema zeigt ein einfaches Beispiel). Bislang wurde dieses leicht zugängliche „Strukturuniversum“ nur unzureichend in der medizinischen Chemie zur Entdeckung neuer funktioneller Eigenschaften genutzt. Im Beitrag werden die Charakteristika der am besten geeigneten Reaktionen sowie die zugrunde liegenden Konzepte dieses Ansatzes anhand zahlreicher Beispiele erläutert.



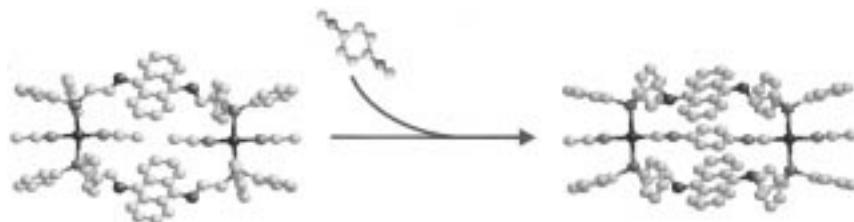
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2004–2021

H. C. Kolb, M. G. Finn,
K. B. Sharpless* 2056–2075

Click-Chemie: diverse chemische
Funktionalität mit einer Handvoll guter
Reaktionen

Stichwörter: Kombinatorische Chemie ·
Synthesedesign · Wasserchemie ·
Wirkstoff-Forschung

Supramolekulare Koordinationskomplexe oder koordinationschemische Übermoleküle? Neue Synthesekonzepte zum Aufbau supramolekularer Strukturen über die Koordinationschemie (siehe Bild) führen zu einer raschen Erweiterung der supramolekularen Chemie. Viele Strukturen sind mit Hilfe dieser allgemein anwendbaren Prinzipien zugänglich, und man beginnt nun, die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Verbindungen zu untersuchen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2022–2042

B. J. Holliday, C. A. Mirkin* 2076–2097

Koordinationschemische
Synthesemethoden zum Aufbau
supramolekularer Verbindungen

Stichwörter: Koordinationschemie ·
Nanostrukturen · Supramolekulare
Chemie · Synthesemethoden ·
Übergangsmetalle

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft) publiziert. Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001_vip.html“ abgerufen werden.

Correlating Electron Transport and Molecular Structure in Organic Thin Films

R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, ♦
R. Haag, V. Mujica,
M. A. Ratner, M. A. Rampi*,
G. M. Whitesides*

Der molekularen Erkennung auf der Spur: die duale Funktion von Pseudoprolinen für das Design von SH3-Liganden

G. Tuchscherer,* D. Grell,
Y. Tatsu, P. Durieux,
J. Fernandez-Carneado,
B. Hengst, C. Kardinal, S. Feller*

Das Ziel, Ester in Ausbeuten von 100 % herzustellen durch die Reaktion äquimolarer Mengen Carbonsäure und Alkohol, ist möglicherweise nicht mehr weit entfernt: Die Arbeitsgruppen von Yamamoto und Tanabe fanden heraus, dass durch die Verwendung von $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ bzw. Diphenylammoniumtriflat als Katalysator eine effektive Kondensation erreicht werden kann. Mit dem erstgenannten Katalysator entstehen die Ester nahezu quantitativ (91 bis >99 %), doch ist die Reaktion empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Mit dem zweiten Katalysator werden niedrigere Ausbeuten (89–96 %) erzielt, allerdings kann hier auf Dehydratisierungsreagentien und entsprechende Ausrüstung verzichtet werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2043–2044

J. Otera * 2099–2100

Auf der Suche nach praktikablen
Veresterungsmethoden

Stichwörter: Alkohole · Carbonsäuren ·
Homogene Katalyse ·
Synthesemethoden · Veresterung

Komplexe Systeme unterschiedlichster Art lassen sich mit den hier vorgestellten Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersuchen. Die Methoden nutzen die Rotation im magischen Winkel (MAS), eignen sich bei orientierten Doppelschichten (rechtes Bild) oder lassen sich bei nichtorientierten Proben (linkes Bild) einsetzen. Untersucht wurden einheitlich ^{13}C , ^{15}N -markierte Proteine, Proteine in Modellmembranen und die von der Seidenraupe produzierten Seidenproteine.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2044–2049

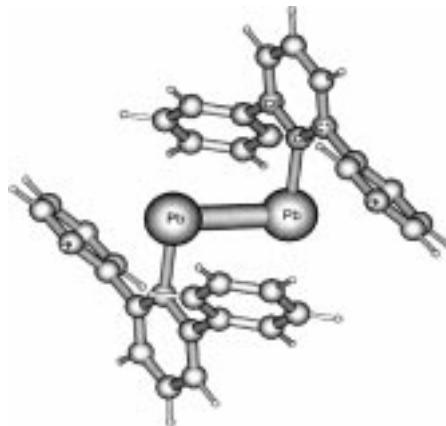
H. Schwalbe,* A. Bielecki .. 2100–2105

Neues aus der hochauflösenden
Festkörper-NMR-Spektroskopie

Stichwörter: NMR-Spektroskopie ·
Proteinstrukturen · Strukturaufklärung

ZUSCHRIFTEN

Quantenchemische Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau zeigen, dass die beiden sterisch anspruchsvollen Substituenten $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$ in $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ die gezeigte *trans*-gewinkelte Gleichgewichtsstruktur als niedrigst liegendes Energiedatum erzwingen. In $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$ liegt keine Pb-Pb- π -Bindung vor. Bei den Energiedaterna der Stammverbindungen PhPbPbPh und HPbPbH handelt es sich dagegen um zweifach verbrückte Strukturen.



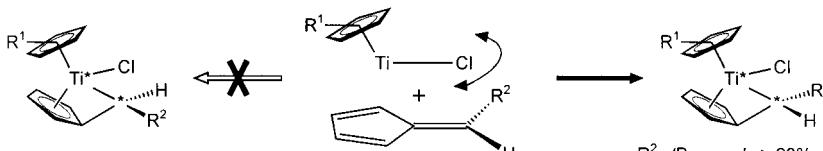
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2052–2055

Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen,
G. Frenking * 2108–2112

Aus einem Übergangszustand wird ein Energiedatum – die Natur der chemischen Bindung in Diplumbinen RPbPbR ($\text{R} = \text{H}, \text{Ar}$)

Stichwörter: Bindungstheorie ·
Blei · Diplumbine ·
Dichtefunktionalrechnungen ·
Mehrfachbindungen

Konkurrenz bekommen die bekannten thermisch induzierten Synthesen von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle mit der direkten reduktiven Anbindung von Pentafulvenen an CpTiCl -Fragmente. Diese meist hoch diastereo-selektiven Reaktionen (siehe Schema) ermöglichen eine breite Variation der Substitutionsmuster und eröffnen eine umfangreiche Folgechemie.



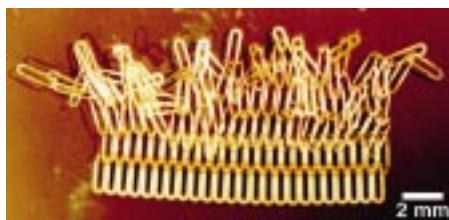
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2056–2058

R. Beckhaus,* A. Lützen, D. Haase,
W. Saak, J. Stroot, S. Becke,
J. Heinrichs 2112–2115

Ein neuartiger Zugang zu
Fulvenkomplexen des Titans –
diastereoselektive Komplexierung von
Pentafulvenen an Cyclopentadienyltitan-
Fragmenten

Stichwörter: Fulvenkomplexe ·
Insertionen · pi-Wechselwirkungen ·
Titan

Basteln mit Büroklammern? Nein, eine allgemeine Methode zur Herstellung komplexer 3D-Mikrostrukturen wird vorgestellt. Die 3D-Struktur wird in Untereinheiten zerlegt, deren Mikromuster auf getrennte Substrate aufgebracht werden, aus denen die Gesamtstruktur durch geeignetes Anordnen zusammengesetzt werden kann. Die Abbildung zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Mikrokettengewebes aus Nickel.



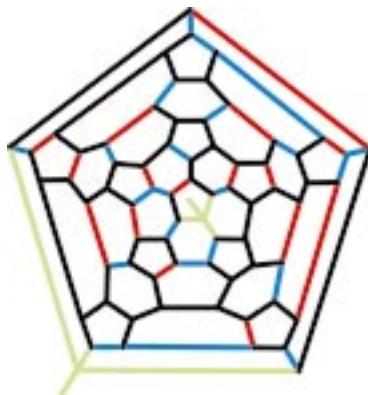
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2059–2060

H. Wu, S. Whitesides,
G. M. Whitesides* 2115–2116

Herstellung eines Mikrokettengewebes
durch gleichzeitige elektrochemische
Metallabscheidung auf einer Ebene und
mehreren Zylindern

Stichwörter: Elektrochemie ·
Lithographie · Mikrofabrikation ·
Mustererzeugung · Topochemie

Unter milden Bedingungen gelang die Synthese eines linear-polymeren (C_{70}^{2-})_n-Fullerids in Form von Einkristallen, die es erstmals erlaubten, von einem polymeren Fullerid eine vollständige Einkristallstrukturanalyse durchzuführen. Ausgehend von den stärksten „Störungen“ der Käfiggeometrie an den Verknüpfungsstellen nimmt die Ausprägung der Bindungslängenalternanz zur Mitte der C_{70} -Einheiten hin ab (siehe Schlegel-Diagramm einer C_{70}^{2-} -Baueinheit; Farbkodierung für die Bindungslängen [\AA]: blau <1.39, schwarz 1.39–1.47, rot 1.47–1.52 \AA , grün >1.52).



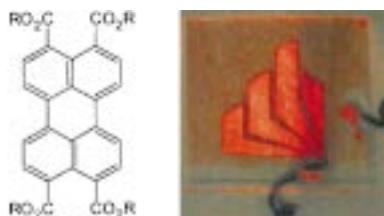
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2069–2071

H. Brumm, E. Peters,
M. Jansen* 2117–2119

Linear-polymere C_{70}^{2-} -Ionen

Stichwörter: Anionen · Barium ·
Festkörperchemie · Fullerene ·
Polymere

Einfache Esterderivate polycyclischer Arene bieten einen Zugang zu Leuchtdioden von fast beliebiger Farbe unter Nutzung der guten Ladungstransporteigenschaften der columnaren flüssigkristallinen Phasen dieser Derivate. Das Bild zeigt die orangerote Elektrolumineszenz einer Leuchtdiode mit dem abgebildeten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureethylester (R = Et). Mit mehreren Schichten aus unterschiedlichen Estern können auch weißlich lumineszierende Leuchtdioden erhalten werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2060–2063

T. Hassheider, S. A. Benning,
H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard,
H. Bock* 2119–2122

Farblich abstimmbare
Elektrolumineszenz kolumnarer
flüssigkristalliner
Arencarbonsäurealkylester

Stichwörter: Fluoreszenz ·
Flüssigkristalle · Leuchtdioden ·
Polycyclen

Besonderer Kohlenstoff! Kohlenstoffnanofilamente unterscheiden sich von Graphit- und Ruß-Katalysatoren durch hohe Stabilität in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (siehe Bild). Die erreichten hohen Ausbeuten an Styrol lassen eine erste Anwendung von Kohlenstoffnanofilamenten in der Katalyse möglich erscheinen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2066–2068

G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller,
V. V. Roddatis, R. Schlögl* 2122–2125

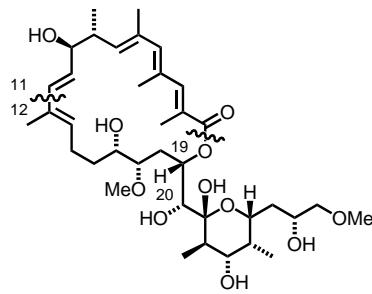
Kohlenstoffnanofilamente in der
heterogenen Katalyse: eine technische
Anwendung für neue
Kohlenstoffmaterialien?

Stichwörter: Dehydrierungen ·
Heterogene Katalyse · Kohlenstoff ·
Nanofilamente



Eine Cu¹-vermittelte Kupplung der Nord- und der Südhälfte sowie eine ringgrößenselektive Makrolactonisierung sind die Schlüsselschritte der konvergenten, ersten Totalsynthese von Apoptolidinon (die Wellenlinien in der Formel geben die retrosynthetischen Schnitte an), dem Aglycon des potentiellen Tumortherapeutikums Apoptolidin.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2063–2066



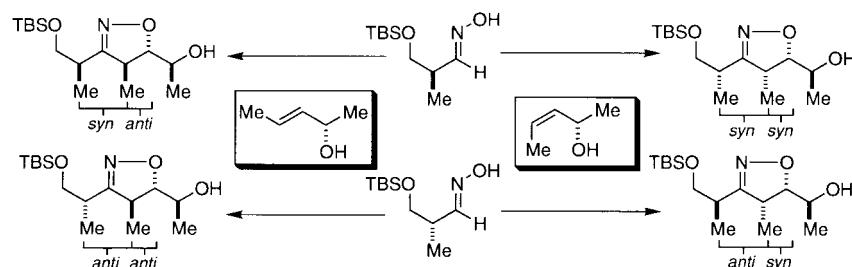
J. Schuppan, H. Wehlan, S. Keiper,
U. Koert* 2125–2128

Synthese von Apoptolidinon

Stichwörter: Apoptolidin · Apoptose · C-C-Kupplungen · Naturstoffe · Totalsynthesen



Von leicht zugänglichen Verbindungen einfach und in einer Stufe zu allen möglichen Polypropionat-Diastereomeren! Die gezeigte allgemeine Methode zur diastereoselektiven Synthese von *syn*-, *anti*- und Methylketon-Aldolprodukten basiert auf einer Mg^{II}-vermittelten, Hydroxy-gesteuerten Nitriloxid-Cycloaddition. Die freie Hydroxygruppe des Cycloaddukts eröffnet viele Möglichkeiten zum raschen Aufbau von komplexen Polyketiden. TBS = *t*BuMe₂Si.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2082–2085

J. W. Bode, N. Fraefel, D. Muri,
E. M. Carreira* 2128–2131

Ein allgemeiner Ansatz für die modulare Synthese von Polyketid-Bausteinen durch die Hydroxy-gesteuerte Nitriloxid-Cycloaddition nach Kanemasa

Stichwörter: Aldolreaktionen · Cycloadditionen · Erythronolide · Polyketide



Warum ist sie so selektiv, die asymmetrische Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung? Dichtefunktionalrechnungen brachten hier neue Erkenntnisse: Axiale Koordination am Metallzentrum erhöht nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern führt überdies zu hochgradig nichtplanaren Konformationen des aktiven Katalysators (siehe Strukturbild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2073–2076



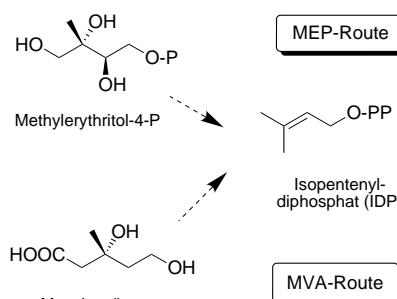
J. El-Bahraoui, O. Wiest,* D. Feichtinger,
D. A. Plattner* 2131–2134

Reaktionsbeschleunigung und Enantioselektivität der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung: die Bedeutung der sechsten Koordinationsstelle

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Epoxidierungen · Ligandeneffekte · Mangan · Oxidationen

Die pflanzliche Terpenbiosynthese nutzt zwei Routen zur Synthese des universellen Grundbausteins Isopentenyldiphosphat (siehe Schema). Durch substanzspezifische Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (GC-C-IRMS) lassen sich diese beiden Routen anhand der natürlichen ¹²C/¹³C-Verhältnisse flüchtiger terpenoider Naturstoffe unterscheiden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2091–2094



A. Jux, G. Gleixner,
W. Boland* 2134–2137

Zuordnung von Terpenen zur Methylerythritolphosphat- oder zur Mevalonat-Route anhand der natürlichen ¹²C/¹³C-Isotopenverhältnisse: dynamische Ressourcennutzung in induzierten Pflanzen

Stichwörter: Biosynthese · Isotopeneffekte · Massenspektrometrie · Terpene

 **Synthetische Ionenkanäle** aus δ -Aminosäuren können kationenselektiv sein! Durch Kombination von δ -Aminosäuren mit einer Cyclohexylether-Struktureinheit (siehe Formel) mit Strukturmotiven von Gramicidin A wurden Verbindungen erhalten, die Kanäle mit einem NH_4^+/K^+ -Permeabilitätsverhältnis von $>10:1$ bilden (gezeigt ist die Stromspur eines NH_4^+ -Kanals).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2076–2078

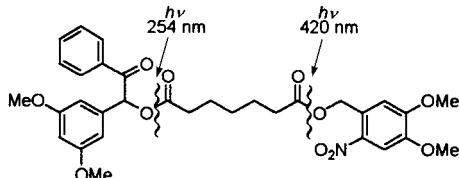
H.-D. Arndt, A. Knoll,
U. Koert * 2137–2140

Cyclohexylether- δ -aminoäuren: neue Leitstrukturen für Selektivitätsfilter in Ionenkanälen

Stichwörter: Aminosäuren · Bioorganische Chemie · Gramicidin A · Ionenkanäle · Peptide

Die selektive Aktivierung photolabiler Schutzgruppen gelang mit monochromatischem Licht geeigneter Wellenlänge. Diese Vorgehensweise erlaubt die Abspaltung photochemisch orthogonaler Schutzgruppen an einem Substrat mit mehreren photosensitiven Gruppen (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2071–2073



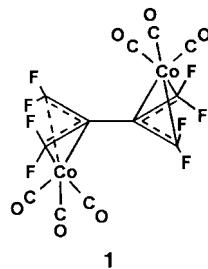
C. G. Bochet * 2140–2142

Orthogonale Photolyse von Schutzgruppen

Stichwörter: Chemospezifität · Chromophore · Photochemie · Schutzgruppen · Spaltungsreaktionen

Mit Cobalt und Mangan zu neuartigen Fluorallylliganden: Fluorierte Bis(enyl)-Liganden lassen sich in einfacher Weise durch metallinduzierte Dimerisierung von 1,1-Difluorallen und Tetrafluorallen aufbauen. Mit Octacarbonyldicobalt erfolgt die C-C-Bindungsknüpfung am zentralen Kohlenstoffatom des Allens unter Bildung fluorierter μ -($\eta^3:\eta^3$ -2,3-Dimethylenbuta-1,4-diy)-Liganden wie dem im Komplex 1. Außerdem isoliert man Produkte einer CO-Insertion und einer Fluoridabstraktion. Decacarbonylmangan reagiert mit 1,1-Difluorallen unter C-C-Verknüpfung der Methylengruppen zu Decacarbonyl- μ -($\eta^1:\eta^1$ -1,1,6,6-tetrafluor-1,5-hexadien-2,5-diy)dimangan.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2087–2091

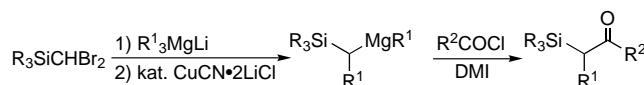


D. Lentz,* S. Willemsen 2142–2146

Fluorierte Bis(enyl)-Liganden durch metallinduzierte Dimerisierung fluorierter Allene

Stichwörter: Allene · Allylkomplexe · Carbonylkomplexe · C-C-Kupplungen · Dimerisierungen

Magnesium-Brom-Austausch unter Bildung der (1-Brom-1-silylmethyl)magnesiumverbindung erfolgt bei der Umsetzung eines (Dibrommethyl)silans mit einem Trialkylmagnesiat. Die Zugabe eines Kupfer-Reagens führt unter Wanderung einer Alkylgruppe zu einer (α -Silylalkyl)magnesiumverbindung, deren Umsetzung mit Acylchloriden in guten Ausbeuten α -Silylketone liefert (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2085–2087

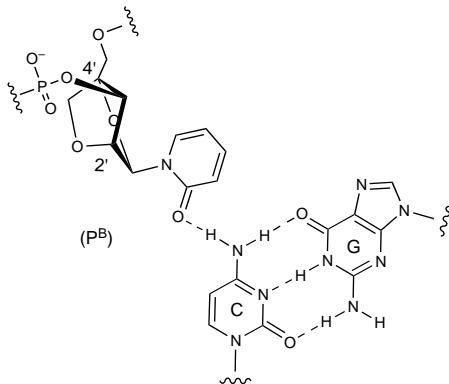
J. Kondo, A. Inoue, H. Shinokubo,
K. Oshima * 2146–2148

Synthese von (α -Silylalkyl)magnesiumverbindungen aus $\text{R}_3\text{SiCHBr}_2$ und einem Trialkylmagnesiat

Stichwörter: Acylierungen · at-Komplexe · Magnesium · Metallierungen · Silane

Eine signifikant höhere Bindungsaffinität zu C·G-Basenpaaren ohne Verlust an Sequenzselektivität wird durch Verwendung eines Nucleotids erreicht, das 2-Pyridon und ein 2'-O,4'-C-Methylen-verbrücktes Nucleinsäurederivat enthält (P^B , siehe Bild). Das Ausmaß der Stabilisierung des gebildeten Triplex ermöglicht es, C·G-Unterbrechungen in doppelsträngiger Homopurin·Homopyrimidin-DNA aufzufinden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2079–2081



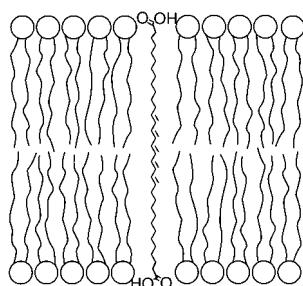
S. Obika, Y. Hari, M. Sekiguchi,
T. Imanishi* 2149–2151

Eine 2',4'-verbrückte Nucleinsäure mit 2-Pyridon als Nucleobase: effiziente Erkennung einer C·G-Unterbrechung durch Triplexbildung mit einem Pyrimidinmotiv

Stichwörter: DNA-Erkennung · Nucleinsäuren · Nucleobasen · Oligonucleotide

Lipide aus Archaeabakterien waren die Inspiration bei der Synthese von Bolaamphiphilen mit der richtigen Länge, um Lipiddoppelschichten zu durchspannen, wobei mit Ångström-Auflösung eine fluoreszierende Polyeneinheit in der Mitte der Doppelschicht platziert wird (siehe Bild). Die Synthese erfolgte in guten Ausbeuten durch doppelte Kreuzkupplung von Estern mit terminaler Ethinylgruppe und konjugierten 1,ω-Dihalogenpolyenen und anschließende partielle Reduktion der Dreifachbindungen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2095–2097



E. Quesada, A. U. Acuña,*
F. Amat-Guerri* 2153–2155

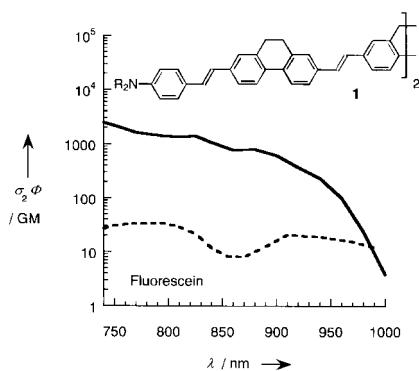
New Transmembrane Polyene Bolaamphiphiles as Fluorescent Probes in Lipid Bilayers

Stichwörter: Amphiphile · Fluoreszenz · Lipide · Membranen · Polyene



Fluorescein wird bei weitem übertroffen von Fluorophoren wie **1**, die zu hohen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitten σ_2 im roten Bereich des sichtbaren Spektrums oder im NIR-Bereich sowie zu hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ führen (siehe Diagramm; GM = 10^{-50} cm⁴s pro Photon). Dies könnte für die Darstellung von Zellmembranen durch Zwei-Photonen-Mikroskopie interessant sein.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2098–2101



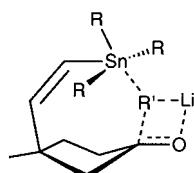
L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux,
J. Mertz,
M. Blanchard-Desce* 2156–2159

Nanoscale Push–Push
Dihydrophenanthrene Derivatives as
Novel Fluorophores for Two-Photon-
Excited Fluorescence

Stichwörter: Chromophore ·
Fluoreszenz · Membranen · Wittig-
Reaktionen · Zwei-Photonen-
Absorption

Syn zum Zinn – dies ist die bevorzugte Orientierung bei der Addition von Organolithiumreagentien an die Carbonylgruppe cyclischer Ketone mit einer β-Stannylvinylgruppe. Diese stereochemische Fernkontrolle resultiert daraus, dass das Organolithiumreagens wie im Bild gezeigt zwischen Zinnatom und Carbonylgruppe verankert wird.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2101–2103



A. Barbero, F. J. Pulido,* J. A. Rincón,
P. Cuadrado, D. Galisteo,
H. Martínez-García 2159–2161

Remote Stereocontrol in Carbonyl
Additions Promoted by Vinylstannanes

Stichwörter: Alkene · Cuprate ·
Diastereoselektivität · Ketone · Zinn

Nitroaromatische Sprengstoffe können einfach und schnell nachgewiesen werden, indem man das Löschen der Photolumineszenz fluoreszierender Polysilole beobachtet. Das Löschen beruht auf dem Elektronentransfer vom Leitungsband der Polysilole zu elektronenarmen Molekülen wie Pikrinsäure, Nitrobenzol, DNT und TNT. Verdünnte Polymerlösungen können auch als Sprühreagentien in der Spurensicherung zum Nachweis von TNT- oder Pikrinsäure-Rückständen unter einer UV-Lampe eingesetzt werden (das Bild zeigt den Abdruck einer behandschuhten Hand, die zuvor in Kontakt mit TNT war).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2104–2105

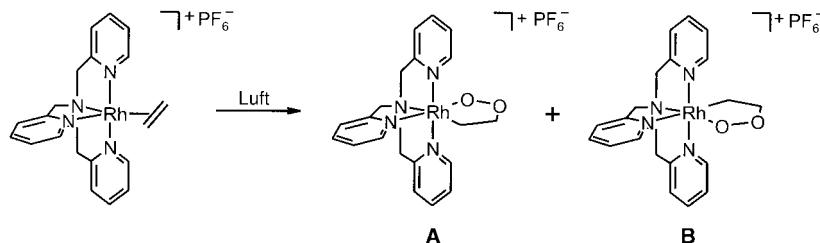


H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor,*
W. C. Trogler * 2162–2163

Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles

Stichwörter: Lumineszenz · Nitroarene · Polymere · Sensoren · Silicium

Vorgeschlagene Intermediate bei der katalytischen Oxidation von Olefinen zu Ketonen sind 3-Rhoda-1,2-dioxolane (κ^2C,O^2 -2-Peroxyethylrhodium-Komplexe) – jetzt wurden sie auch hergestellt: durch Oxygenierung des gezeigten Ethenrhodium-Komplexes im *festen* Zustand mit Luftsauerstoff. Dabei werden die isomeren 3-Rhoda-1,2-dioxolane **A** und **B** erhalten. Mit dem BPh_4^- -Salz hingegen entsteht nur das Isomer **B**. Dessen Struktur im Kristall wird im Beitrag beschrieben.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2106–2108

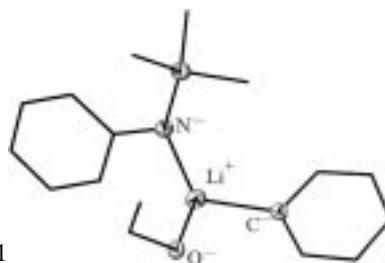
M. Krom, R. G. E. Coumans,
J. M. M. Smits, A. W. Gal * . 2164–2166

3-Rhoda-1,2-dioxolanes through Dioxygenation of a Rhodium–Ethene Complex by Air

Stichwörter: Alkenkomplexe · Metallacyclen · N-Liganden · Oxidationen · Rhodium

Die drei wichtigsten Superbasen-Komponenten – Amid, Alkoxid und Carbanion – koordinieren ein Lithiumion (siehe Bild) in dem Decolithium-Aggregat, dessen Struktur hier beschrieben wird.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2108–2111



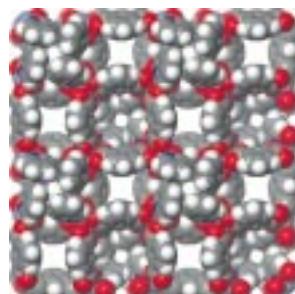
P. C. Andrews, G. B. Deacon,*
C. M. Forsyth, N. M. Scott ... 2166–2169

A Striking, Multifaceted, Decalithium Aggregate with Carbanion, Organoamide, and Alkoxide Functionalities

Stichwörter: Aggregation · Alkoxide · Amide · Carbanionen · Lithium

Schüsseln, getrennt durch sanduhrförmige Kanäle – so könnte man die hier gezeigte Struktur eines zweidimensionalen Koordinationspolymers charakterisieren. Dieses wurde aus Nanomaßstab-Sekundärbaueinheiten (nSBUs) aufgebaut, die aus vier quadratischen Metall(II)-Carboxylat-SBUs mit Isophthalateinheiten als 120° -Spacer bestehen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2111–2113

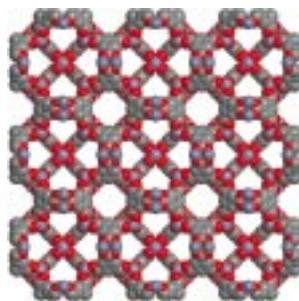


S. A. Bourne, J. Lu, A. Mondal,
B. Moulton,
M. J. Zaworotko* 2169–2171

Self-Assembly of Nanometer-Scale Secondary Building Units into an Undulating Two-Dimensional Network with Two Types of Hydrophobic Cavity

Stichwörter: Kristall-Engineering · Kupfer · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Zink

Kleine Rhombenhexaeder und Kubikuboktaeder (siehe Bild) – solche facettierten Polyeder bilden die Basis zweier neuartiger Gerüststrukturen mit niedriger Dichte, die durch Selbstorganisation allein aus molekularen Quadraten bzw. molekularen Quadraten und Dreiecken entstehen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2113–2116

J. Lu, A. Mondal, B. Moulton,
M. J. Zaworotko* 2171–2174

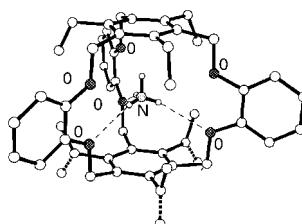
Polygons and Faceted Polyhedra and
Nanoporous Networks

Stichwörter: Kristall-Engineering ·
Netzwerke · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie · Zink



Ein käfigartiger Rezeptor bindet NH_4^+ über Kation- π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken (siehe Bild), wobei die Empfindlichkeit und die Selektivität über einen weiten pH-Bereich ähnlich wie oder sogar besser als die des natürlichen Antibiotikums Nonactin sind. Die gute Leistung, die niedrigen Kosten und die einfache Synthese könnten den praktischen Einsatz dieses Rezeptors als Ammoniumionen-Sensor rechtfertigen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2116–2119



S. Y. Jon, J. Kim, M. Kim, S.-H. Park,
W. S. Jeon, J. Heo, K. Kim* . 2174–2177

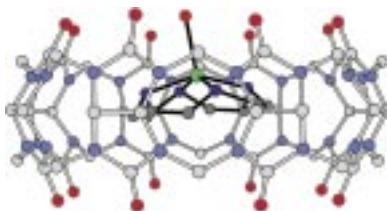
A Rationally Designed NH_4^+ Receptor
Based on Cation- π Interaction and
Hydrogen Bonding

Stichwörter: Ammoniumion ·
Molekulare Erkennung ·
 π -Wechselwirkungen · Supramolekulare
Chemie · Wasserstoffbrücken



Fast wie Matjoschka-Puppen werden 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Cyclen) und 1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan (Cyclam) sowie ihre Übergangsmetallkomplexe im Hohlraum von Cucurbit[8]uril (CB[8]) eingeschlossen. Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{cyclen})]$ im CB[8]-Komplex (siehe Bild; Kupfer: grün, Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau, Kohlenstoff: grau) ergab, dass ein quadratisch-pyramidal fünffach koordiniertes Cu^{II} -Zentrum vorliegt, wobei ein Wassermolekül die axiale Position besetzt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2119–2121

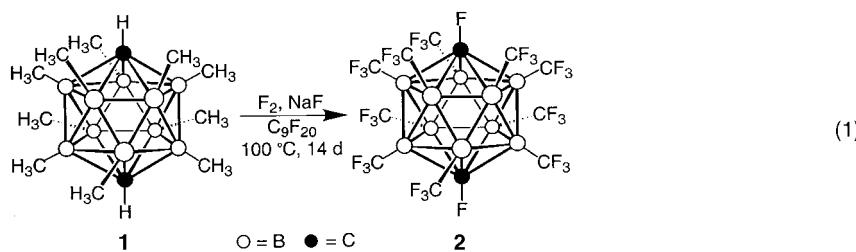


S.-Y. Kim, I.-S. Jung, E. Lee, J. Kim,
S. Sakamoto, K. Yamaguchi,
K. Kim* 2177–2179

Macrocycles within Macrocycles: Cyclen,
Cyclam, and Their Transition Metal
Complexes Encapsulated in
Cucurbit[8]uril

Stichwörter: Festkörperstrukturen ·
Makrocyclen · Supramolekulare Chemie ·
Übergangsmetalle · Wirt-Gast-Systeme

Einem molekularen Teflonball vergleichbar ist das perfluorierte Carboranderivat **2**. Es wurde nahezu quantitativ durch erschöpfende Fluorierung von Deca-*B*-methyl-*para*-carboran **1** erhalten [Gl. (1)]. Die Eigenschaften von **2** und seine Struktur im Kristall werden vorgestellt.



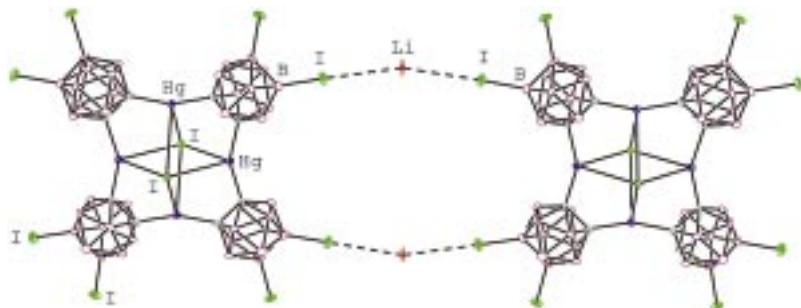
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2121–2123

A. Herzog, R. P. Callahan,
C. L. B. Macdonald, V. M. Lynch,
M. F. Hawthorne,*
R. J. Lagow* 2179–2181

A Perfluorinated Nanosphere: Synthesis
and Structure of Perfluoro-deca-*B*-methyl-*para*-carborane

Stichwörter: Carborane ·
Elektronenmangelverbindungen ·
Fluor · Raman-Spektroskopie

Modulare Einheiten von $\text{Li}_2[B\text{-Octaiod-12-mercuracarborand-4}\cdot\text{I}_2]$ ($\text{Li}_2[(\text{HgC}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{I}_2)_4\cdot\text{I}_2]$) ordnen sich im festen Zustand zu unendlich ausgedehnten eindimensionalen Ketten und mikroporösen Kanälen an (siehe Bild). Maßgeblich für diese Selbstorganisation ist eine intermolekulare $\text{B}-\text{I}\cdots\text{Li}\cdots\text{I}-\text{B}$ -Wechselwirkung, an der elektronenreiche $\text{B}-\text{I}$ -Einheiten und elektronenarme Lithiumionen beteiligt sind.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2124–2126

H. Lee, C. B. Knobler,
M. F. Hawthorne * 2182–2184

Modular Self-Assembly of a Microporous Solid Based upon Mercuracarborand-4 and a New Bonding Motif

Stichwörter: Carborane · Lewis-Säuren · Makrocyclen · Mikroporosität · Supramolekulare Chemie

UV-Bestrahlung beschleunigt die Geschwindigkeit des Gas-Einbaus und damit der Stöchiometrieveränderung von Ionenkristallen mit großer Bandlücke. Dies ließ sich bisher nur durch Änderung der Temperatur, der Dotierstoffkonzentration oder mithilfe katalytisch aktiver Beschichtungen erreichen. Die Stöchiometrie hat wesentlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls. Die Untersuchung dieses Effekts ermöglicht nicht nur wertvolle Erkenntnisse über den Mechanismus der Oberflächenreaktion, sondern eröffnet auch neue Anwendungsmöglichkeiten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2126–2129

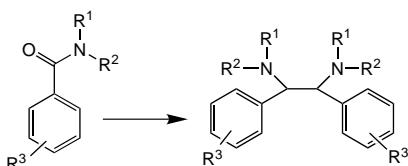
R. Merkle, R. A. De Souza,
J. Maier * 2184–2187

Optically Tuning the Rate of Stoichiometry Changes: Surface-Controlled Oxygen Incorporation into Oxides under UV Irradiation

Stichwörter: Halbleiter · Oberflächenchemie · Reaktionskinetik · Sauerstoffeinbau · UV-Bestrahlung

Symmetrische vicinale Diamine entstehen bei einer Reaktionssequenz aus Reduktions-, Desoxygenierungs- und Kupplungsschritten ausgehend von aromatischen Amiden in Gegenwart von PhMeSiH_2 und einem Titanocen-Katalysator (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2129–2131

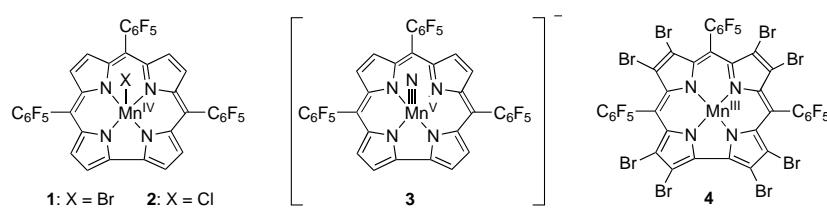


K. Selvakumar, J. F. Harrod * 2187–2189

Titanocene-Catalyzed Coupling of Amides in the Presence of Organosilanes To Form Vicinal Diamines

Stichwörter: Amide · Diamine · Homogene Katalyse · Silane · Titan

Eine Alternative zu Porphyrinsystemen bieten Corrol-Liganden. Die Mangan-corrole **1–4** beispielsweise sind leicht zugänglich, Redoxreaktionen finden bei ihnen am Metallzentrum (nicht am Liganden) statt, und insbesondere **4** zeigt beeindruckende katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Styrol mit Iodosylbenzol.



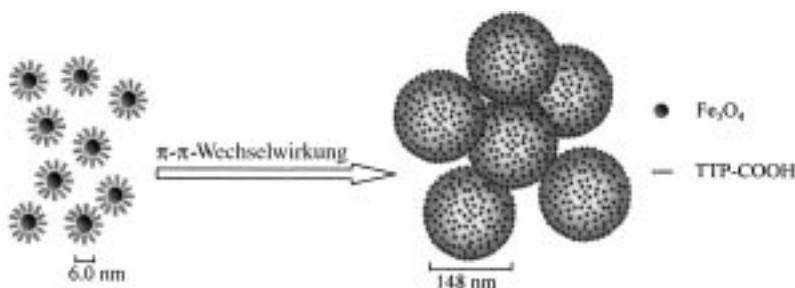
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2132–2134

G. Golubkov, J. Bendix, H. B. Gray,*
A. Mahammed, I. Goldberg,*
A. J. DiBilio, Z. Gross * 2190–2192

High-Valent Manganese Corroles and the First Perhalogenated Metallocorrole Catalyst

Stichwörter: Corrole · Epoxidierungen · Homogene Katalyse · Mangan · Porphyrinoide

Fe₃O₄-Nanopartikel, die beschichtet sind mit 2-Carboxyterthiophen (TTP-COOH), ordnen sich über π-π-Wechselwirkungen zu einheitlichen Mikrokügelchen an (siehe schematische Darstellung). Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist relativ schwach: Durch Ultraschall lassen sich die Aggregate in monodisperse Nanopartikel überführen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2135–2138

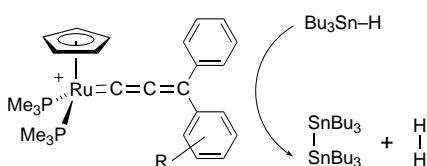
J. Jin, T. Iyoda, C. Cao, Y. Song,
L. Jiang,* T. J. Li,*
D. B. Zhu 2193–2196

Self-Assembly of Uniform Spherical Aggregates of Magnetic Nanoparticles through π-π Interactions

Stichwörter: Aggregation • Magnetische Eigenschaften • Nanopartikel • pi-Wechselwirkungen • Selbstorganisation

Konjugation erforderlich: Die Umsetzung von Zinnhydriden zu Disstannananen und Diwasserstoff lässt sich durch Allenylidenruthenium-Komplexe katalysieren (siehe Schema). Alkinyl- oder Alkenylgruppen als Reste R, die in Konjugation mit dem Arenring stehen, sind für die katalytische Aktivität notwendig – ein ungewöhnliches Beispiel für die Kontrolle der Reaktivität eines Metallzentrums durch einen entfernten Substituenten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2138–2141



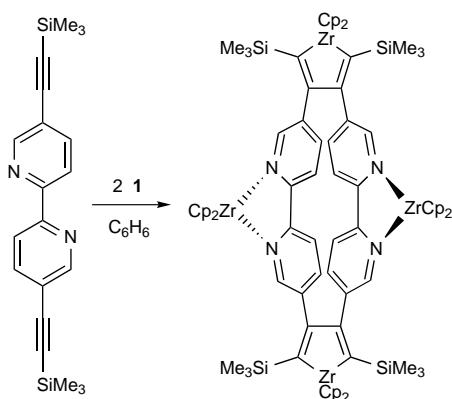
S. M. Maddock, M. G. Finn* 2196–2199

Dehydrogenative Dimerization of Tin Hydrides Catalyzed by Ruthenium–Allenylidene Complexes

Stichwörter: Allenylidenkomplexe • Dehydrierungen • Homogene Katalyse • Ruthenium • Zinn

Doppelrolle für ein Zirconocen: Der Verlauf Zirconocen-vermittelter Makrocyclisierungen wird durch einen Templateffekt beeinflusst. Bei der Makrocyclisierung von Diinen mit einer zentralen Bipyridineinheit dient [Cp₂Zr(py)(Me₃SiC≡SiMe₃)] **1** (Py = Pyridin) als Kupplungsreagens und Templat. Je nach stöchiometrischem Verhältnis von **1** zu Diin werden dimere (siehe Schema) oder trimere Makrocyclen erhalten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2142–2145

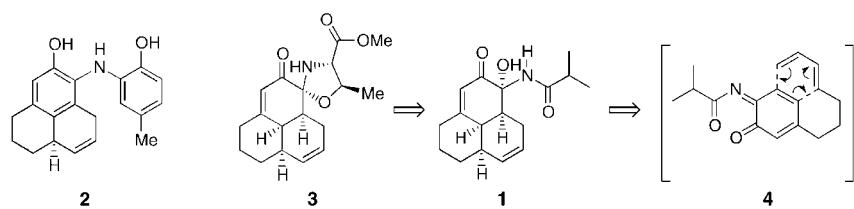


J. R. Nitschke, T. D. Tilley* . 2200–2203

Novel Templating Effect in the Macrocyclization of Functionalized Diynes by Zirconocene Coupling

Stichwörter: Cyclodimerisierungen • Cyclotrimerisierungen • Makrocyclen • Templantsynthesen • Zirconium

Eine Vielfalt naturstoffähnlicher Moleküle wie **2 und **3** ist aus dem Hydroxyketoamid **1** rasch zugänglich. Diese vielseitige Verbindung wird, über das *ortho*-Azachinon-Intermediat **4**, durch Oxidation des entsprechenden Anilids mit dem Dess-Martin-Periodinan erhalten.**



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2145–2149

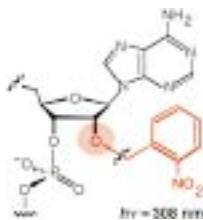
K. C. Nicolaou,* Y.-L. Zhong,
P. S. Baran, K. Sugita 2203–2207

Rapid Access to Complex Molecular Architectures via *o*-Azaquinones

Stichwörter: Azachinone • Cycloadditionen • Dominoreaktionen • Oxidationen • Synthesemethoden

Spleißschutz? Prä-mRNA-Spleißen wird durch Spleißosome katalysiert, eine komplexe Anordnung von Proteinen und RNA, die sich in georderter Weise an die Substrate anlagert. Ist einer der Reste des Substrats mit einer photolabilen *o*-Nitrobenzylgruppe blockiert, kann das Spleißen bis zur anschließenden Photolyse (siehe Schema) vorübergehend verhindert werden. Diese Methode der RNA-Blockierung (caging) trennt die Anlagerung des Spleißosoms von der anschließenden katalytischen Reaktion und ermöglicht so unabhängige Untersuchungen der beiden Prozesse.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2149–2152

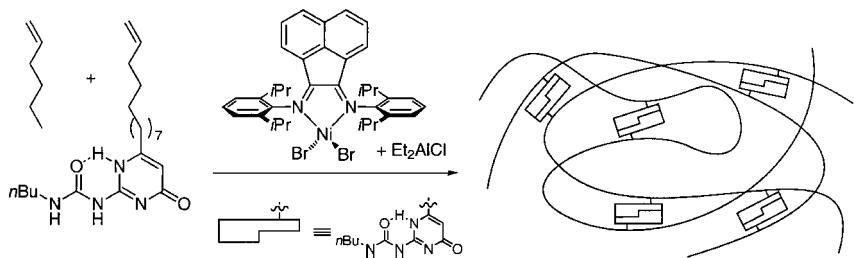


S. G. Chaulk,
A. M. MacMillan * 2207–2210

Separation of Spliceosome Assembly
from Catalysis with Caged pre-mRNA
Substrates

Stichwörter: mRNA • Photolyse •
Protein-RNA-Wechselwirkungen •
Spleißen

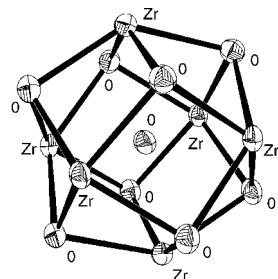
Die Natur als Vorbild: Die Bildung spezifischer Wasserstoffbrücken, eine wesentliche Grundlage für Prozesse in lebenden Organismen, lässt sich im Grenzgebiet von supramolekulärer Chemie und homogener Katalyse gezielt einsetzen, so bei der Synthese neuartiger Elastomere (siehe schematische Darstellung), deren Eigenschaften auf starken intermolekularen Wasserstoffbrücken beruhen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2153–2156

Kaliumhydrid und das Zweiphasensystem flüssiger Ammoniak und Toluol sind die Grundlage einer neuen Synthesemethode, die zu Organozirconiumoxiden wie $\{[(\text{EtMe}_4\text{C}_5)\text{Zr}]_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8\} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ führt (der anorganische Kern des Clusters ist dargestellt). Ein Lösungsmittelwechsel von Toluol zu Mesitylen hat keinen Einfluss auf die Struktur des resultierenden Organozirconiumoxids.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2156–2159

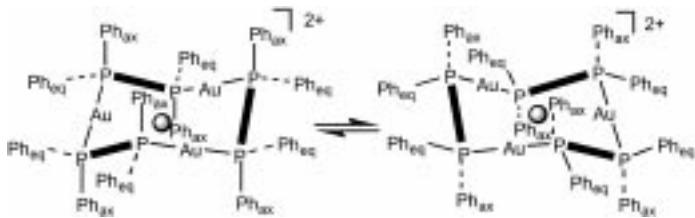


G. Bai, H. W. Roesky,* P. Lobinger,
M. Noltemeyer,
H.-G. Schmidt 2214–2217

Base-Assisted Formation of
Organozirconium Oxides with the
 $[\text{Zr}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8]$ Core Structure

Stichwörter: Ammoniak •
Clusterverbindungen • Hydrolysen •
Oxide • Zirconium

Ein goldener Sessel: Ähnlich wie Cyclohexan nimmt auch der dreikernige, ringförmige Goldkomplex $[\text{Au}_3(\text{PAnP})_3][\text{ClO}_4]_3$ ($\text{PAnP} = 9,10\text{-Bis(diphenylphosphanyl)anthracen}$) eine Sesselkonformation ein. Die axialen und äquatorialen Phenylringe sind dabei diastereotop. Dynamische und zweidimensionale (EXSY) NMR-Spektroskopie ergaben, dass beim Goldring in Lösung eine Ringinversion (Enantiomerisierung) stattfindet, die ebenfalls an Cyclohexan erinnert. Darüber hinaus zeigt der Goldring intensive Excimer-Emission bei Raumtemperatur.
— = Anthracenring-System in PAnP, $\bullet = \text{ClO}_4^-$.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2159–2162

J. H. K. Yip,* J. Prabhavathy 2217–2220

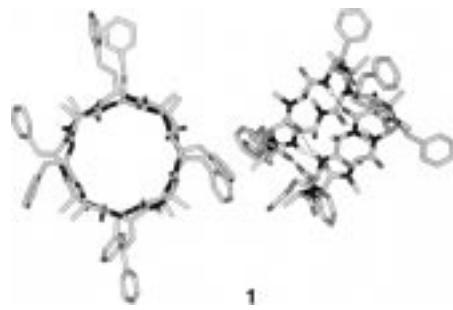
A Luminescent Gold Ring That Flips
Like Cyclohexane

Stichwörter: Fluktuierende Systeme •
Gold • Konformationen •
Lumineszenz • NMR-Spektroskopie



Eine Basis für supramolekulare Erkennung bieten durch Selbstorganisation gebildete cyclische D,L-Peptide: Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen steuern die Organisation des dimeren Peptids *cyclo[(-L-Phe-D^{Me}N-Ala-L-hPhe-D^{Me}N-Ala)₂]* **1** im Festkörper durch Bildung mehrfacher Fläche-Fläche-Kontakte zwischen den Dimeren (links gezeigt); somit könnten sich diese Peptidgerüste als Untereinheiten im Kristall-Engineering nutzen lassen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2163–2166

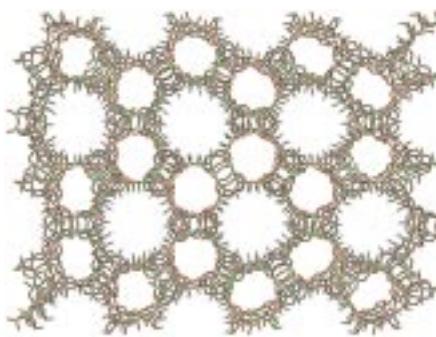


D. T. Bong, M. R. Ghadiri* . 2221–2224

Self-Assembling Cyclic Peptide Cylinders as Nuclei for Crystal Engineering

Von „Aporie“ kann keine Rede sein: Ein neues zeolithartiges Germanat mit sehr großen Poren wurde mit einem protonierten Oligoamin als geladenem Templat in DMF/H₂O synthetisiert. Es hat eine niedrige Gerüstdichte (11.1), und das Gerüst zeichnet sich durch eine Honigwabenanordnung aus 24er- und 12er-Ringen aus (siehe Bild) sowie durch sich kreuzende Kanäle.

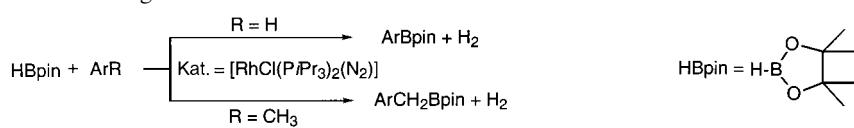
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2166–2168



Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao* . 2224–2226

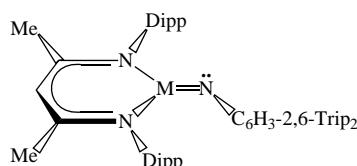
A Large 24-Membered-Ring Germanate Zeolite-Type Open-Framework Structure with Three-Dimensional Intersecting Channels

Die direkte Borylierung von C-H-Bindungen in Arenen wird mit der effizienten Katalysatorvorstufe [RhCl(P*i*Pr₃)₂(N₂)] und Pinakolboran (HBpin) erreicht (siehe Schema). Die hohe Selektivität für Benzylpositionen, die für Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen beobachtet wurde, wird der Bildung von η^3 -Benzylintermediaten zugeschrieben.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2168–2171

Eine kurze Ga-N-Bindung mit Doppelbindungscharakter liegt beim ersten monomeren Galliumimid vor, das durch die Reaktion von $[(\text{HC}(\text{MeCDippN})_2)\text{M}]$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, M = Ga) mit N₃-2,6-Trip₂C₆H₃ (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) hergestellt wurde (siehe Bild). Die analoge Aluminiumverbindung (M = Al) ist ebenfalls leicht herstellbar.



S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder* 2226–2229

Formation of Aryl- and Benzylboronate Esters by Rhodium-Catalyzed C–H Bond Functionalization with Pinacolborane

Stichwörter: Bor · C–H-Aktivierung · Homogene Katalyse · Phosphane · Rhodium

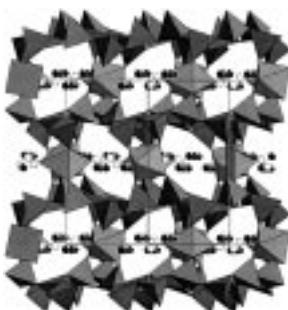
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2172–2174

N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power* 2230–2232

Stable, Monomeric Imides of Aluminum and Gallium: Synthesis and Characterization of $[(\text{HC}(\text{MeCDippN})_2)\text{MN}-2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ (M = Al or Ga; Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)

Stichwörter: Aluminium · Gallium · Imide · Mehrfachbindungen · Terphenyle

Vernetzt durch quadratisch-pyramidale VO₅-Einheiten sind die Silicatschichten in den dreidimensionalen Gerüststrukturen der Titelverbindungen (gezeigt ist die Struktur von VSH-1), die durch Hydrothermalsynthese erhalten wurden. Alkali-metallionen (●) und Wassermoleküle (○) besetzen in ihnen Plätze außerhalb des Gerüsts.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2174–2176



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).

X. Wang, L. Liu,
A. J. Jacobson* 2232–2234

The Novel Open-Framework Vanadium Silicates K₂(VO)(Si₄O₁₀)·H₂O (VSH-1) and Cs₂(VO)(Si₆O₁₄)·3H₂O (VSH-2)

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Hydrothermalsynthesen · Silicate · Vanadium

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Advances in Catalysis

Bruce C. Gates, Helmut Knözinger

Sir J. M. Thomas 2235

Silicon-Containing Polymers

Richard G. Jones, Wataru Ando,
Julian Chojnowski

C. Zybill 2236

**On Quanta, Mind and Matter:
Hans Primas in Context**

Harald Altmanspacher, A. Amann,
U. Müller-Herold

P. Atkins 2237

Calixarenes in Action

Luigi Mandolini, Rocco Ungaro

B. Gibb 2237



WEB SITES

[www.ncl.ox.ac.uk/mom/
und](http://www.ncl.ox.ac.uk/mom/)

[www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/
MOTM/motm.htm](http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/
MOTM/motm.htm)

„Und der Gewinner ist...“ –
Moleküle des Monats

H. Hopf, J. Grunenberg 2239

SERVICE

- | | | | |
|---|------|---------------------|------|
| • VIPs | 2038 | • Stichwortregister | 2240 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—
A European Journal</i> | 2052 | • Autorenregister | 2241 |
| • Wer? Was? Wo? | A83 | • Vorschau | 2242 |

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse
ab 1995 und alle deutschen ab 1998
finden Sie im WWW unter
<http://www.angewandte.de>

Heft 10, 2001 wurde am 15. Mai online veröffentlicht.