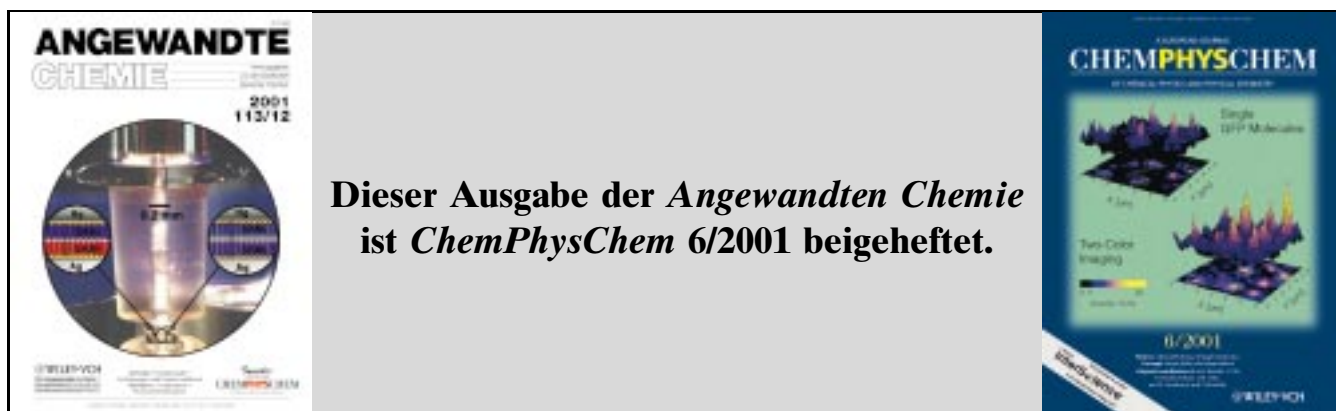


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

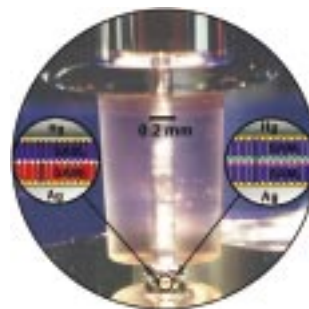
2001
113/12
Seite 2243–2426



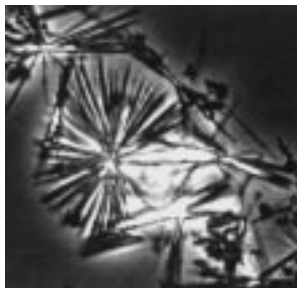
Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*
ist *ChemPhysChem* 6/2001 beigeheftet.

TITELBILD

Das Titelbild zeigt eine Hg-SAM₁//SAM₂-Ag-Nanoschnittstelle, mit der eine Vielzahl an selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden kann. Der Aufbau dieser molekularen Schnittstelle, die aus einer Quecksilberelektrode mit der SAM₁ (oben) und einem silberbeschichteten Siliciumwafer mit der SAM₂ (unten) besteht, ist einfach und erlaubt das schnelle Screening unterschiedlich funktionalisierter Monoschichten. Im Bild erkennt man eine Grenzflächenreflexion (ein Spiegelbild) des Quecksilbertropfens an der unteren Silberschicht. In dieser Messanordnung wurden die elektronischen Eigenschaften einer Reihe von aromatischen und terminal funktionalisierten SAMs gemessen; diese wurden dann mit der molekularen Struktur der jeweiligen SAM korreliert. Einzelheiten über diese Nanoschnittstelle finden sich im Beitrag von M. A. Rampi, G. M. Whitesides et al. auf S. 2378 ff.



Nur der lästige erste Schritt vor der Röntgenstrukturanalyse ist die Kristallisation von Proteinen gewiss nicht. Denn Proteinkristalle (siehe Bild) lassen sich heute problemlos in stabiler Form herstellen und sind Materialien, deren chemische und physikalische Eigenschaften sie für eine Reihe anderer Disziplinen interessant und nützlich machen. Sie werden als Industriekatalysatoren sowie zur enantioselektiven Chromatographie eingesetzt. Mögliche neue Anwendungsbereiche sind z.B. die Reinigung und Formulierung von Proteintherapeutika.



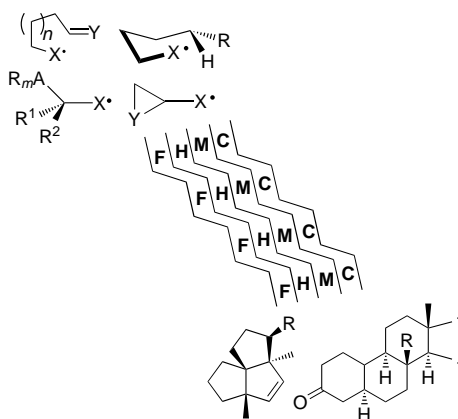
A. L. Margolin,*
M. A. Navia* 2262–2281

Proteinkristalle als neue Katalysatoren

Stichwörter: Biotransformationen • Enzymkatalyse • Medizinische Chemie • Proteinkristalle • Wirkstoff-Forschung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2204–2222

Ringe mittlerer Größe und Polycyclen (siehe gezeigte Beispiele) sind zwei der wichtigsten Zielstrukturen, die mithilfe von Kaskaden aus unimolekularen radikalischen Umlagerungen einfach zugänglich wurden. Neben einer Vielzahl beeindruckender Synthesen wird hier auch ein System zur Klassifizierung solcher Kaskaden vorgestellt, das auf einer Kombination der Mechanismen der einzelnen Reaktionsschritte beruht: **F** = Fragmentierung, **H** = Wasserstoffverschiebung, **M** = 1,2-Gruppenwanderung, **C** = Cyclisierung.



A. J. McCarroll,
J. C. Walton* 2282–2307

Programmierung organischer Moleküle:
Design und Management organischer
Synthesen über radikalische Kaskaden

Stichwörter: Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Radikalreaktionen • Synthesemethoden • Umlagerungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2224–2248

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft 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.

The Reaction Mechanism of the Enzyme-Catalyzed Central Cleavage of β , β -Carotene to Retinal

M. G. Leuenberger,
C. Engeloch-Jarret,
W.-D. Woggon*

Activation, Tuning, and Immobilization of Homogeneous Catalysts in an Ionic Liquid/Compressed CO₂ Continuous-Flow System

A. Bösmann, G. Franció,
E. Janssen, M. Solinas,
W. Leitner,* P. Wasserscheid*

Synthetic seco Forms of (–)-Diazonamide A

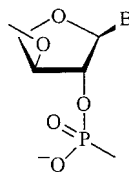
J. Li, X. Chen, A. W. G. Burgett,
P. G. Harran*

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*

Den Ursprüngen des Lebens auf der Spur: TNA (siehe Formelbild) weist eine Basenpaarung auf, die, was Spezifität, Orientierung der Stränge und Bindungsstärke betrifft, ähnlich der in der auf Pentose basierenden RNA ist. TNA hybridisiert mit den natürlichen Nucleinsäuren RNA und DNA und ist außerdem in der Lage, Haarnadelstrukturen zu bilden. Das Potential von TNA als Vorstufe in der Entwicklung von RNA wird diskutiert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2249–2251

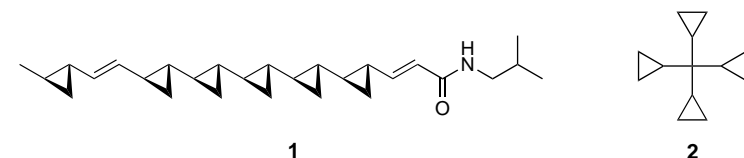


P. Herdewijn* 2309–2311

TNA als potentielle Alternative zu natürlichen Nucleinsäuren

Stichwörter: Basenpaarung • DNA-Strukturen • Nucleinsäuren • Oligonucleotide • Threose-Nucleinsäuren

Es ist erstaunlich, was drei C-Atome alles fertigbringen! Chemiker in Hochschule und Industrie sind weiterhin damit beschäftigt, unter den verschiedensten Gesichtspunkten die Struktureinheit des Cyclopropanrings zu erforschen, z.B. seine biologische Aktivität, seine Reaktivität und Verfahren zu seiner Synthese. Atemberaubende Ringstrukturen mit mehreren Cyclopropanringen wie **1** und **2** konnten kürzlich synthetisiert werden. Dies sind Meilensteine auf dem Gebiet der Chemie der kleinen Ringe.




Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2251–2253

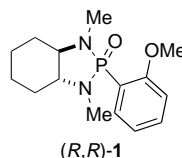
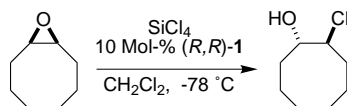
R. Faust* 2312–2314

Faszinierende natürliche und synthetische Cyclopropan-Architekturen

Stichwörter: Carbocyclen • Cyclopropanierungen • Gespannte Moleküle • Kleinringssysteme • Naturstoffe

KORRESPONDENZ

 **Die Eignung des chiralen Phosphonamids **1**** als Katalysator für die enantio-selektive Ringöffnung von *meso*-Epoxiden mit SiCl_4 konnte in Denmarks Labor nicht bestätigt werden. Insbesondere bei der Ringöffnung von Cyclooctenoxid (siehe Schema) erhielten Denmark und Mitarbeiter vollkommen andere Ergebnisse (81–83 % zurückgewonnenes Epoxid und wenig, dazu nahezu racemisches Produkt) als Buono et al. (77 % Ausbeute und > 99 % *ee*).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2255–2256

S. E. Denmark,* T. Wynn,
B. G. Jellerichs 2315–2316

Beneficial Effect of *ortho*-Methoxy Groups in the Asymmetric Ring Opening of *meso* Epoxides with Silicon Tetrachloride Catalyzed by Chiral *ortho*-Methoxyphenyldiazaphosphonamide Lewis Bases

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Epoxide • Korrespondenzen • Lewis-Basen • Ringöffnungen

ZUSCHRIFTEN

Ein Modellsystem für die Clusterbildung von Glycosphingolipiden und ihre Wechselwirkung mit Zellmembranen sind Gold-Glyco-Nanopartikel, die mit biologisch relevanten Oligosacchariden hergestellt wurden. Diese wasserlöslichen Nanopartikel mit hochfunktionalisierten Kohlenhydratoberflächen (die graue Halbkugel im Bild ist das Gold-Nanopartikel) konnten mittels einer einfachen und universellen Strategie erhalten werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2258–2261

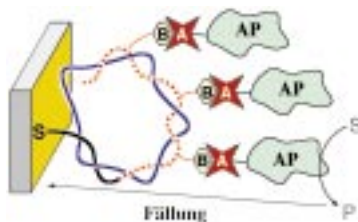
J. M. de la Fuente, A. G. Barrientos,
T. C. Rojas, J. Rojo, J. Cañada,
A. Fernández, S. Penadés* .. 2318–2321

Gold Glyconanoparticles as Water-Soluble Polyvalent Models To Study Carbohydrate Interactions

Stichwörter: Glycolipide • Gold • Kohlenhydrate • Nanopartikel • Selbstorganisation

Replikation, Fällung, Signalverstärkung:

Die durch Polymerasen oder Reverse Transkriptasen induzierte Replikation von DNA und RNA an einem Messwandler (einer Elektrode oder einem piezoelektrischen Kristall) erlaubt eine hochempfindliche, spezifische Analyse viraler Genome. Biotin-Markierungen (B) an den Doppelsträngen dienen als Andockstellen für eine Avidin(A)-modifizierte Alkalische Phosphatase (AP). Die enzymatische Umsetzung eines Substrats (S) zum unlöslichen Produkt (P), das sich auf dem Messwandler (gelbe Oberfläche) niederschlägt, ermöglicht eine beträchtliche Signalverstärkung.



F. Patolsky, A. Lichtenstein, M. Kotler, I. Willner* 2321–2325

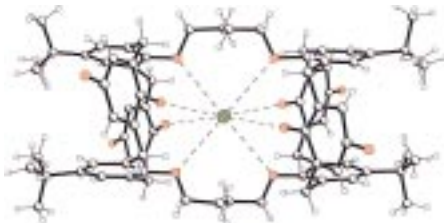
Electronic Transduction of Polymerase or Reverse Transcriptase Induced Replication Processes on Surfaces: Highly Sensitive and Specific Detection of Viral Genomes

Stichwörter: Biosensoren • DNA-Replikation • Impedanzspektroskopie • Quarzmikrowaage • RNA-Replikation

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2261–2265

**Die Länge der verbrückenden Alkylenkette**

zwischen zwei Calix[4]-dichinon-Einheiten bestimmt die Selektivität von Rezeptoren für Alkalimetallionen. Diese redoxaktiven Rezeptoren weisen eine bemerkenswerte Selektivität und wesentliche elektrochemische Erkennungseffekte gegenüber Cs⁺- und Rb⁺-Ionen auf; abgebildet ist die Struktur des Cs-Komplexes eines Bis(calix[4]-dichinon)-Derivats im Kristall (grün: Cs⁺, rot: Sauerstoff).



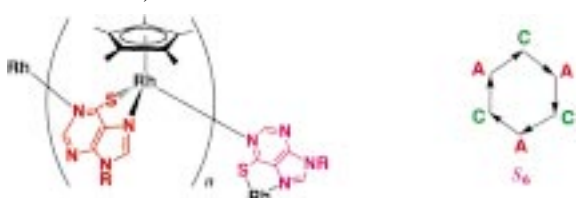
P. R. A. Webber, G. Z. Chen, M. G. B. Drew, P. D. Beer* .. 2325–2328

Cesium- and Rubidium-Selective Redox-Active Bis(calix[4]diquinone) Ionophores

Stichwörter: Alkalimetalle • Calixarene • Chinone • Ionophore • Redoxchemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2265–2268

Stereoselektiv entstand das Pseudo-S₆-Hexamer (siehe linkes Formelbild) bei der Reaktion von [Rh(Cp*)(H₂O)₃]²⁺ und 6-Purinthionribosid (Cp* = C₅Me₅). In der schematischen Darstellung (rechte Darstellung) stehen C und A (clockwise, anticlockwise) für den Chiralitätssinn der Metallkomplexeinheiten, und die Pfeile geben die Richtung der Verbrückung wieder (Koordination über die S⁶- und N(7)-Donoratome).



K. Yamanari,* S. Yamamoto, R. Ito, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, R. Arakawa 2328–2331

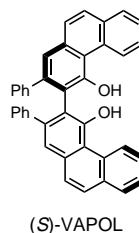
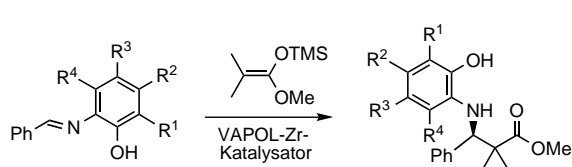
Cyclic Hexamer with a Cubic Cavity: Crystal Structure of [{Rh(6-Purinethione Ribosido)(Cp*)}₆](CF₃SO₃)₆

Stichwörter: Chiralität • Nucleoside • Rhodium • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2268–2271



Ungewöhnlich robust: Ein bemerkenswert temperaturunabhängiger Katalysator wurde für die Aldol-analoge Reaktion von Iminen (siehe Schema) entwickelt, die sich von *ortho*-Aminophenolen ableiten. Der Katalysator wird aus zwei Äquivalenten VAPOL und einem Zirkoniumtetraalkoxid präpariert. Die asymmetrische Induktion ist besonders hoch, wenn R¹ eine Methylgruppe ist: Die Enantiomerenüberschüsse sind dann größer als 98 % *ee* – bei Raumtemperatur wie auch bei 100 °C. TMS = Me₃Si.



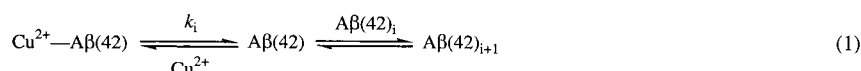
S. Xue, S. Yu, Y. Deng, W. D. Wulff* 2331–2334

Active Site Design in a Chemzyme: Development of a Highly Asymmetric and Remarkably Temperature-Independent Catalyst for the Imino Aldol Reaction

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Iminoaldolreaktionen • Ligandeneffekte • O-Liganden • Zirkonium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2271–2274

Eine bemerkenswerte Rolle spielt Cu^{2+} in vitro als Inhibitor der Aggregation des Peptids A β (42), wie durch einen Fluoreszenzassay und Rasterkraftmikroskopie gezeigt wurde. Der Cu^{2+} -A β (42)-Komplex ist insofern verantwortlich für die inhibierende Wirkung, als er die lösliche Form von A β (42) stabilisiert und den Konformationswechsel steuert [Gl. (1)]; $k_i = [\text{A}\beta(42)][\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}\text{-A}\beta(42)]$.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2274–2277

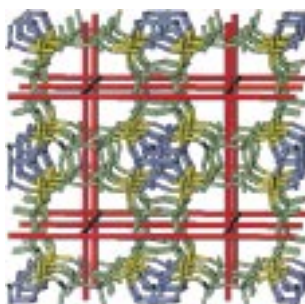
J. Zou, K. Kajita,
N. Sugimoto* 2334–2337

Cu^{2+} Inhibits the Aggregation of Amyloid β -Peptide(1–42) in vitro

Stichwörter: Aggregation • Inhibitoren • Kupfer • Peptide



Austausch von Silicium gegen Germanium bei der Herstellung des Zeoliths Beta ermöglicht die Synthese und Charakterisierung des dritten (zuvor vorhergesagten) Polymorphs „C“; das Bild zeigt eine Darstellung entlang [001]. Germanium besetzt vorzugsweise Plätze in Doppel-Viererring-Käfigen, der Sekundärbauereinheit des Polymorphs C, und hat die Bildung von Polymorph C unabhängig vom verwendeten organischen Strukturdirektor zur Folge.



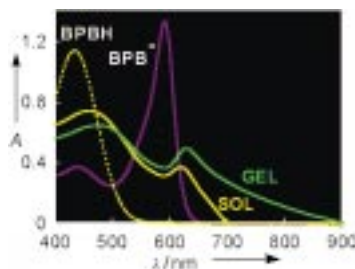
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2277–2280

A. Corma,* M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius,
S. Valencia 2337–2340

Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism

Stichwörter: Germanium • Polymorphie • Zeolithe

Ein Tripod-Trischolamid bewirkt die effiziente Gelierung von wässrigen Mischungen, bei der sich chirale hydrophobe Taschen im Gel-Netzwerk bilden. Der Farbwechsel von Gelb nach Grün (siehe Absorptionsspektrum) in Gegenwart von Bromphenolblau (BPBH) zeigt die Bildung des Gels an. Der in die Taschen eingebundene (anionische) Farbstoff (BPB[−]) weist induzierten Circular dichroismus auf, was ein Hinweis auf die chirale Umgebung ist.



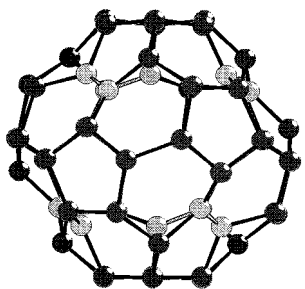
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2281–2283

U. Maitra,* S. Mukhopadhyay, A. Sarkar,
P. Rao, S. S. Indi 2341–2343

Hydrophobic Pockets in a Nonpolymeric Aqueous Gel: Observation of such a Gelation Process by Color Change

Stichwörter: Aggregation • Gele • Hydrophobe Effekte • Materialwissenschaften • Steroide

D₃- und S₆-Isomere liegen bei C₆₀F₄₈·2 Mesitylen im Kristall nebeneinander vor. Die C(sp²)-C(sp²)-Bindungen (1.30 Å) sind viel kürzer als die C(sp³)-C(sp³)-Bindungen (1.54–1.63 Å). Der C₆₀-Käfig ist in den Bereichen der sechs Doppelbindungen konkav geformt (siehe Bild). Jeweils vier F-Atome schirmen die Doppelbindungen effektiv ab, was die geringe Reaktivität von C₆₀F₄₈ erklärt.



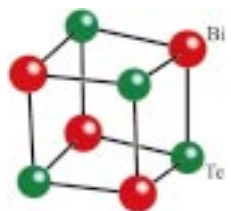
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2285–2287

S. I. Troyanov,* P. A. Troshin,
O. V. Boltalina,* I. N. Ioffe, L. N. Sidorov,
E. Kemnitz 2345–2347

Zwei Isomere von C₆₀F₄₈: ein „eingedelltes“ Fulleren

Stichwörter: Fluor • Fullerene • Mehrfachadditionen • Strukturaufklärung

Zwei Valenzelektronen mehr als in quadratisch-antiprismatischen 38-Elektronenclustern wie Bi₈²⁺ oder Sn₈⁶⁺ führen zur ungewöhnlichen würfelförmigen Struktur des Kations Bi₄Te₄⁴⁺ (siehe Bild), das in Form des Chloroaluminatsalzes aus sauren AlCl₃/Na[AlCl₄]-Schmelzen erhalten wird.



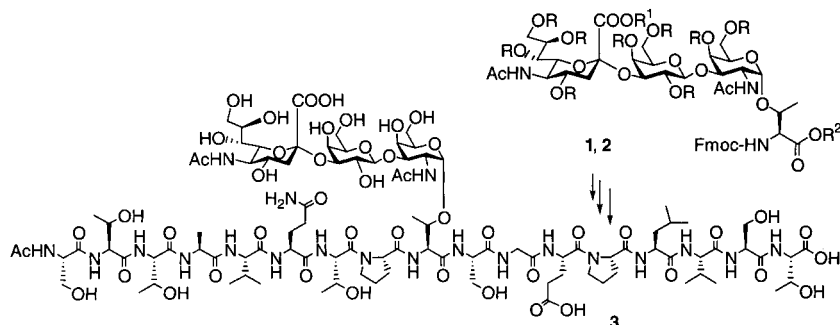
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2287–2290

J. Beck,* M. Dolg,
S. Schlüter 2347–2350

Bi₄Te₄⁴⁺ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bismut • Clusterverbindungen • Polykationen • Tellur

Durch Schutz aller funktionellen Gruppen im Kohlenhydratteil des chemoenzymatisch hergestellten Sialyl-T-Threoninesters **1** ($R = R^1 = H$, $R^2 = tBu$; Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl) erhielt man einen für die chemische Synthese geeigneten Baustein **2** ($R = Ac$, $R^1 = Me$, $R^2 = H$), der zur Festphasensynthese der N-terminalen Sequenz **3** des Leukämie-assoziierten Leukosialins eingesetzt wurde.



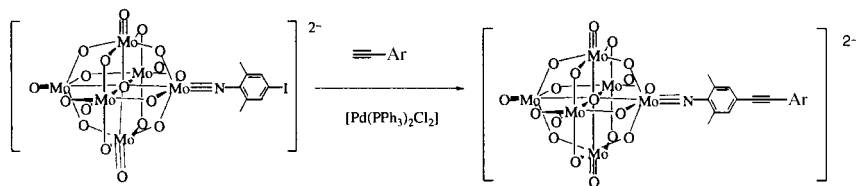
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2292–2295

N. Bézay, G. Dudziak, A. Liese,
H. Kunz* 2350–2353

Chemoenzymatisch-chemische Synthese eines (2-3)-Sialyl-T-Threonin-Bausteins und dessen Einsatz in der Synthese der N-terminalen Sequenz von Leukämie-assoziiertem Leukosialin (CD43)

Stichwörter: Aminosäuren • Chemoenzymatische Synthesen • Festphasensynthesen • Kohlenhydrate • Leukosialin

Mit dem organischen Segment konjugiert ist die $Mo \equiv N$ -Bindung in den neuartigen molekularen organisch-anorganischen Hybridmaterialien, die durch Pd-katalysierte Kupplung eines iodfunktionalisierten Hexamolybdatanions und eines Alkyls erhalten wurden (siehe Schema; Ar = 4-Methylphenyl, 3,5-Di(*tert*-butyl)phenyl). Die Wechselwirkung zwischen dem Polyoxometallat-Cluster und dem organischen konjugierten System zeigt sich insbesondere an einer stark rotverschobenen UV/Vis-Absorptionsbande.



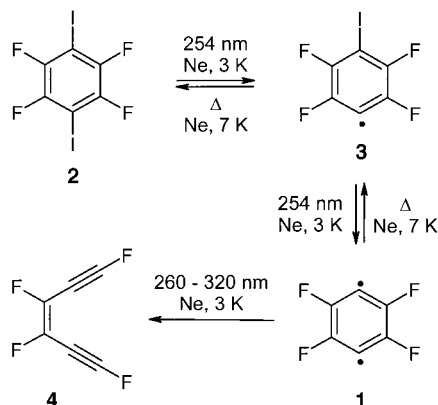
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2290–2292

B. Xu, Y. Wei, C. L. Barnes,
Z. Peng* 2353–2356

Molekulare Hybridmaterialien durch kovalente Verknüpfung anorganischer Polyoxometallate und organischer konjugierter Systeme

Stichwörter: Molybdän • Organisch-anorganische Hybridverbindungen • Palladium • Polyoxometallate

Als erstes isoliertes Derivat des 1,4-Didehydrobenzols wurde 1,4-Didehydro-2,3,5,6-tetrafluorbenzol **1** in einer Neonmatrix bei 3 K aus 1,4-Diiodtetrafluorbenzol **2** durch Photolyse bei 254 nm hergestellt. Als Intermediat tritt dabei das 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenylradikal **3** auf. Sowohl **1** als auch **3** wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. **1** ist photolabil und reagiert bei längerwelliger Bestrahlung (260–320 nm) in einer Retro-Bergman-Reaktion zu 1,3,4,6-Tetrafluorhex-3-en-1,5-diin **4**.



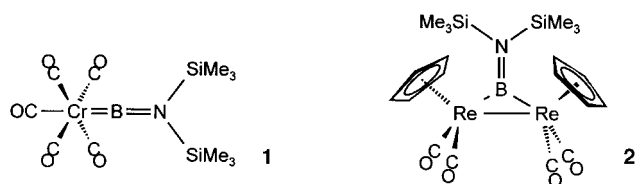
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2295–2298

H. H. Wenk, A. Balster, W. Sander,*
D. A. Hrovat, W. T. Borden . 2356–2359

Matrixisolation von perfluoriertem *p*-Didehydrobenzol

Stichwörter: 1,4-Didehydrobenzol • Endiine • IR-Spektroskopie • Matrixisolation

Nach Bestrahlung von $[(OC)_5W=B=N(SiMe_3)_2]$ in Gegenwart von $[Cr(CO)_6]$ oder $[CpRe(CO)_3]$ wurden die Komplexe **1** bzw. **2** durch Intermetall-Transfer von $BN(SiMe_3)_2$ erhalten. Damit erweisen sich terminale Borylenkomplexe als potentielle Borylenquelle bei tiefen Temperaturen und in kondensierter Phase. Verbindung **1** ist der erste strukturell charakterisierte Chromkomplex des Bors.



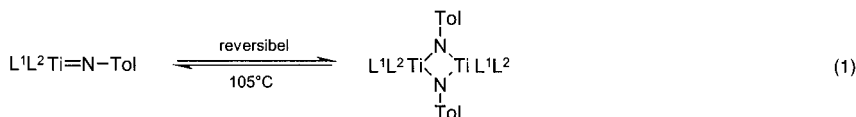
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2298–2300

H. Braunschweig,* M. Colling,
C. Kollann, H. G. Stammer,
B. Neumann 2359–2361

Terminale Borylenkomplexe als Quelle
für das Borylen $B=N(SiMe_3)_2$:
alternative Synthese und Struktur von
 $[(OC)_5Cr=B=N(SiMe_3)_2]$

Stichwörter: Bor • B-Liganden • Chrom •
Ligandentransfer • Rhenium

Ein komplexer Zusammenhang zwischen der Katalysatorkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, wie kinetische Untersuchungen ergaben, bei der $[Cp_2TiMe_2]$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen vor. Ursache hierfür ist eine reversible Dimerisierung der katalytisch aktiven Spezies [Gl. (1)]. $L^1, L^2 = Cp, Tol-NH$; $Tol = 4-MeC_6H_4$ (Tolyl).



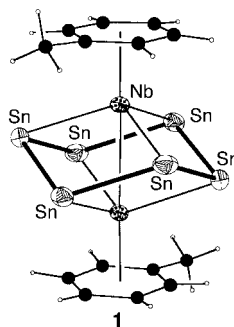
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2305–2308

F. Pohlki, S. Doye * 2361–2364

Der Mechanismus der $[Cp_2TiMe_2]$ -
katalysierten intermolekularen
Hydroaminierung von Alkinen

Stichwörter: Alkine • Aminierungen •
Homogene Katalyse • Metallocene •
Titan

Gemütlich im zinnernen Fauteuil nimmt das Niob Platz, wenn $[Nb(\eta-C_6H_5Me)_2]$ mit dem Sn_6^{4-} -Ion in Ethylendiamin zum $[(\eta-C_6H_5Me)NbSn_6Nb(\eta-C_6H_5Me)]^{2-}$ -Ion **1** reagiert. Der Komplex enthält das neue Zintl-Ion Sn_6^{12-} mit 2c-2e-Bindungen sowie einem dem Cyclohexansessel analogen Aufbau.



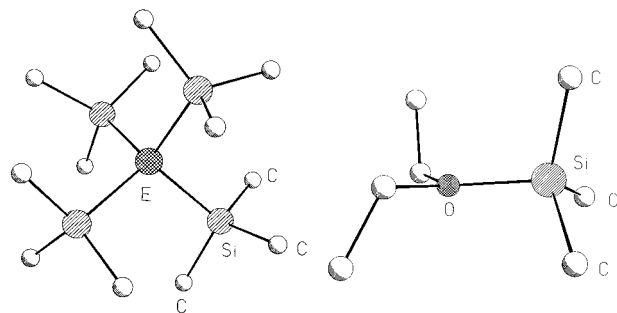
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2300–2302

B. Kesanli, J. Fettingner,
B. Eichhorn * 2364–2366

$[(\eta-C_6H_5Me)NbSn_6Nb(\eta-C_6H_5Me)]^{2-}$: ein
Komplex mit einem metallstabilisierten
cyclohexananalogen Sn_6^{12-} -Zintl-Ion

Stichwörter: Arene • Niob •
Strukturaufklärung • Zinn •
Zintl-Anionen

Erst stark Lewis-acide, arensolvatisierte Me_3Si^+ -Ionen reagieren mit $E(SiMe_3)_3$ -Verbindungen ($E = P, As$) zu den kristallographisch gesicherten $E(SiMe_3)_4^+$ -Oniumionen **1** (siehe linkes Bild), die stark negativ polarisierte P- bzw. As-Atome enthalten. Die maskierten Me_3Si^+ -Ionen in **1** können leicht auf Et_2O übertragen werden, wobei das erstmals auch strukturell charakterisierte, planare Silyloxoniumion $[Et_2(Me_3Si)O]^+$ **2** (rechtes Bild) entsteht.



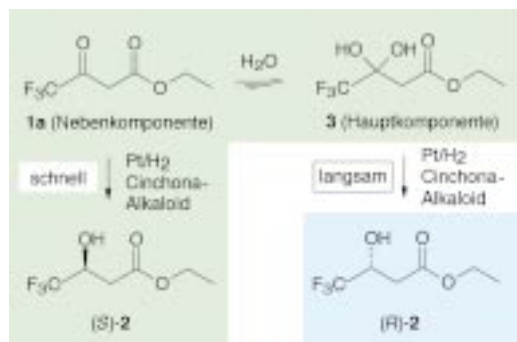
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2308–2310

M. Driess,* R. Barmeyer, C. Monsé,
K. Merz 2366–2369

$E(SiMe_3)_4^+$ ($E = P, As$): persilylierte
Phosphonium- und Arsoniumionen

Stichwörter: Arsen • Oniumionen •
Phosphoniumsalze • Silicium

Zwei konkurrierende Reaktionswege, die zu den entgegengesetzten Enantiomeren führen (siehe Schema), treten bei der Hydrierung von **1** an chiral modifiziertem Platin auf, wie katalytische und NMR-Experimente ergaben: die schnelle Reduktion der Ketoform **1a** (Nebenkomponente) sowie die langsame Hydrogenolyse des Hydrates **3** (Hauptkomponente).



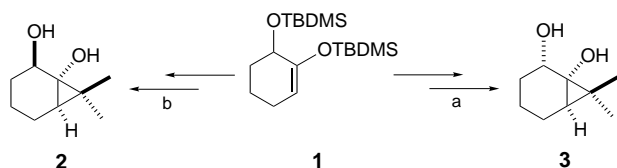
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2302–2305

M. von Arx, T. Mallat,
A. Baiker* 2369–2372

Umkehrung der Enantioselektivität
während der Hydrierung eines
aktivierten Ketons an einem chiral
modifizierten heterogenen
Platinkatalysator

Stichwörter: Asymmetrische
Hydrierungen • Chirale Auxiliare •
Heterogene Katalyse • Hydrate • Platin

Komplementäre Diastereoselektivität wurde mit Dihalogen- und Dialkylcarbenen bei der Cyclopropanierung von **1** beobachtet (Weg a bzw. b). Die Umwandlung von **1** in 7,7-Dimethylbicyclo[4.1.0]heptan-1,2-diole (\pm)-**2** und (\pm)-**3** ist der entscheidende Schritt der hier vorgestellten Strategie, die auf die Synthese von Phorbolderivaten abzielt. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



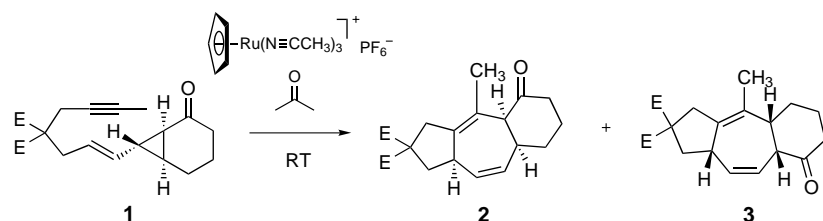
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2311–2313

M. G. B. Drew, L. M. Harwood,*
A. J. Macías-Sánchez, R. Scott,
R. M. Thomas, D. Uguen .. 2373–2375

Diastereocontrol in the Synthesis of
Models of Rings C and D of Phorbol:
Directing Effect of an Ether Substituent
on Lithium Carbenoid Mediated
Cyclopropanation

Stichwörter: Carbenoide •
Cyclopropanierungen •
Diastereoselektivität • Enolether •
Synthesemethoden

Tricyclen mit zentralem Siebenring wie **2** und **3** werden effizient synthetisiert durch eine Ru-katalysierte intramolekulare [5+2]-Cycloaddition von Eninen des Typs **1**. Die Regioselektivität lässt sich mit In(OTf)₃ als Cokatalysator positiv beeinflussen: Ohne Cokatalysator entstehen **2** und **3** im Verhältnis 6:1, in Gegenwart von 10 Mol-% In(OTf)₃ verbessert sich das Verhältnis auf >20:1. Tf = Trifluormethansulfonyl.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2313–2316

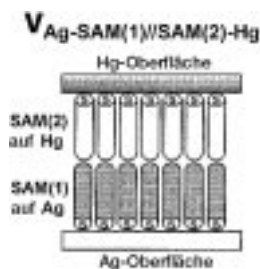
B. M. Trost,* H. C. Shen ... 2375–2378

Constructing Tricyclic Compounds
Containing a Seven-Membered Ring by
Ruthenium-Catalyzed Intramolecular
[5+2] Cycloaddition

Stichwörter: Cycloadditionen •
Diastereoselektivität • Enine •
Homogene Katalyse • Ruthenium

Der Elektronentransport durch dünne organische Filme (2–5 nm) lässt sich gut an einem neuen System studieren: Zwei Arten von Kontakten (V) wurden untersucht, in denen selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) entweder über Van-der-Waals-Wechselwirkungen (siehe Bild) oder über kovalente Bindungen, ionische Bindungen oder H-Brücken in Kontakt stehen. SAM(1) beispielsweise wurde mit aliphatischen und aromatischen Thiolen auf Silber und SAM(2) mit Hexadecan-thiol auf Quecksilber präpariert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2316–2320



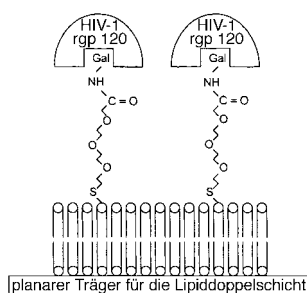
R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi,* G. M. Whitesides* 2378–2382

Correlating Electron Transport and Molecular Structure in Organic Thin Films

Stichwörter: Dünne Filme • Elektronentransfer • Monoschichten • Selbstorganisation

Eine kritische Länge des Spacers, der Galactose-reste mit in eine planare Lipiddoppelschicht eingebauten Lipiden verknüpft, muss überschritten werden, um eine effiziente Bindung des HIV-1-Oberflächen-Glycoproteins rgp120 („r“ steht für rekombinant) an die Galactosereste zu gewährleisten (siehe Bild). Diese Erkenntnis könnte einen wertvollen Beitrag zum Design anti-HIV-1-wirksamer Therapeutika auf der Basis von gp120-Rezeptoren leisten.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2320–2322



Y. Gu, R. LaBell, D. F. O'Brien,* S. S. Saavedra* 2382–2384

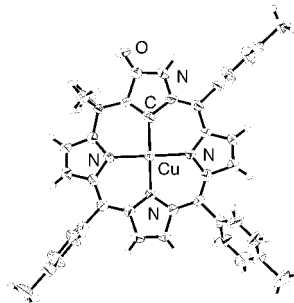
Quantitative Studies of Binding between Synthetic Galactosyl Ceramide Analogues and HIV-1 Gp120 at Planar Membrane Surfaces

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Glycoproteine • HIV • Sphingolipide • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen



Eine stabile Organokupfer(II)-Verbindung mit einem einfach N-invertierten Calix[4]phyrin als C-Ligand wurde synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (siehe Bild). Für die Bildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erwies sich eine vollständige π -Konjugation als nicht notwendig.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2323–2325



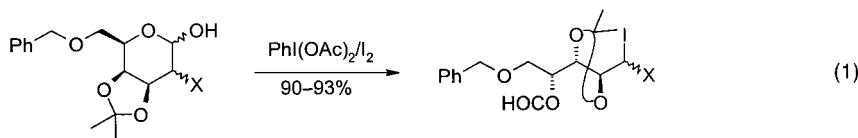
H. Furuta,* T. Ishizuka, A. Osuka,* Y. Uwatoko, Y. Ishikawa* .. 2385–2387

Metal Complexes of an N-Confused Calix[4]phyrin Derivative—The First X-ray Structure of an Organometallic Compound of Divalent Copper

Stichwörter: C-Liganden • Kupfer • Makrocyclen • Nickel • Porphyrinoide



Ein Kohlenstoffatom weniger als die Edukte enthalten 1-Halogen-1-iodverbindungen, die durch C1-C2-Radikalfragmentierung aus Kohlenhydrat-1,2-halogenhydrinen entstehen. Diese Fragmentierung verläuft über die anomeren Alkoxyradikale der Halogenhydrine nach Reaktion mit (Diacetoxyiod)benzol und Iod [Gl. (1); X = Cl, Br, I].



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2326–2328

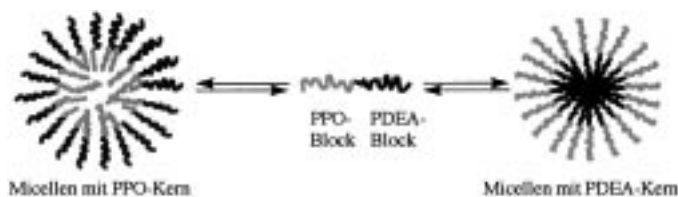
C. C. González, A. R. Kennedy, E. I. León, C. Riesco-Fagundo, E. Suárez* 2388–2390

Fragmentation of Carbohydrate Anomeric Alkoxy Radicals: A New Synthesis of Chiral 1-Halo-1-iodo Compounds

Stichwörter: Chiralität • Halogene • Iod • Kohlenhydrate • Radikalreaktionen



Micellen-Schizophrenie: Aus einem PPO-PDEA-Diblockcopolymer, hergestellt durch radikalische Atomtransfer-Polymerisation, können zwei Typen von Micellen gebildet werden. Eine geringfügige Änderung des pH-Werts der wässrigen Lösung und der Temperatur reicht aus, um entweder gewöhnliche Micellen (hier ist der PDEA-Block nach innen gerichtet) oder inverse Micellen (PPO-Block im Kern) entstehen zu lassen (schematisch dargestellt). DEA = 2-(Diethylamino)-ethylmethacrylat, PO = Propylenoxid.



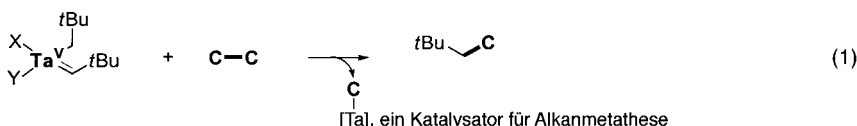
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2328–2331

S. Liu, N. C. Billingham,
S. P. Armes* 2390–2393

A Schizophrenic Water-Soluble
Diblock Copolymer

Stichwörter: Copolymerisationen •
Micellen • Polymere • Polymerisationen •
Selbstorganisation

Die C-C-Aktivierung nichtaktivierter Alkane mit einem Neopentyl-Neopentyliden-Ta^V-Komplex auf einem Kieselgelträger liefert die Kreuzmetatheseprodukte *t*BuCH₂R – und einen Alkanmetathese-Katalysator [Gl. (1)]. Da die Aktivitäten und Produktverteilungen denen ähneln, die mit einem Ta^{III}-Hydrid auf SiO₂ erhalten wurden, tragen diese Ergebnisse zum Verständnis der σ-Bindungsmetathese mit Metallhydriden bei.



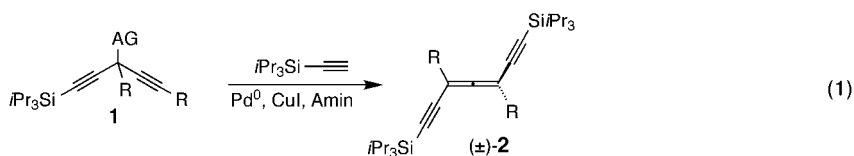
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2331–2334

C. Copéret, O. Maury, J. Thivolle-Cazat,*
J.-M. Basset* 2393–2396

σ-Bond Metathesis of Alkanes on a Silica-Supported Tantalum(v) Alkyl Alkylidene Complex: First Evidence for Alkane Cross-Metathesis

Stichwörter: C-C-Aktivierung •
C-C-Kupplungen • Metathese • Tantal

Die regioselektive Pd⁰-katalysierte Kreuzkupplung von Bispropargyl-Vorstufen **1** mit silylgeschützten Alkinen lieferte die ersten 1,3-Diethynylallene **2** [Gl. (1), AG = Austrittsgruppe]. In enantiomerenreiner Form könnten diese kohlenstoffreichen Verbindungen durch oxidative Oligomerisierung einen Zugang zu einer faszinierenden neuen Klasse helicaler Oligomere und Polymere eröffnen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2334–2337

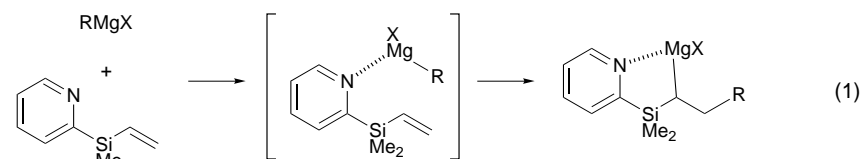
R. C. Livingston, L. R. Cox, V. Gramlich,
F. Diederich* 2396–2399

1,3-Diethynylallenes: New Modules for
Three-Dimensional Acetylenic
Scaffolding

Stichwörter: Alkine • Allene •
Kreuzkupplungen • Oligomerisierungen •
Synthesemethoden



Die effiziente Addition von primären Alkyl-Grignard-Reagentien an Vinylsilane wurde erstmals erreicht; dabei wurde der steuernde Effekt einer 2-Pyridylgruppe am Siliciumatom genutzt [Gl. (1)]. Drei-Komponenten-Kupplungen mit einem Grignard-Reagens, dem Vinylsilan und einem Elektrophil und anschließende oxidative Entfernung der Dimethylpyridylsilyl-Gruppe mit H₂O₂ liefern sekundäre Alkohole in ausgezeichneten Ausbeuten.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2337–2339

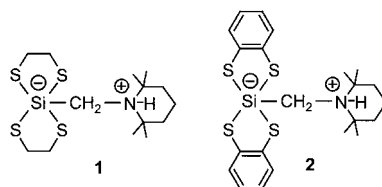
K. Itami, K. Mitsudo,
J.-i. Yoshida* 2399–2401

Directed Intermolecular
Carbomagnesation across Vinylsilanes:
2-PyMe₂Si Group as a Removable
Directing Group

Stichwörter: Alkohole • Magnesium •
Mehrkomponenten-Reaktionen •
Silicium • Synthesemethoden

Die zwitterionischen Verbindungen

1 und 2 sind die ersten fünffach koordinierten Silicate mit kovalent aufgebaumem Si_4C -Gerüst. Normalerweise wird die Pentakoordination von Silicium durch Ligandenatome hoher Elektronegativität begünstigt, doch sind die Strukturdaten (aus Kristallstrukturanalysen und NMR-Untersuchungen) in Einklang mit dem Vorliegen fünf kovalenter Bindungen zum Siliciumatom.



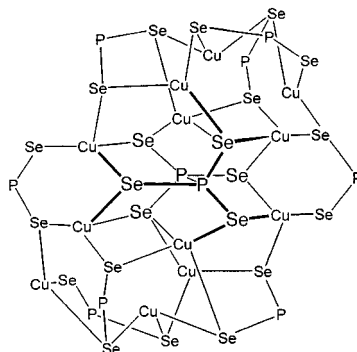
R. Tacke,* M. Mallak,
R. Willeke 2401–2403

Pentacoordination of Silicon by Four Covalent Si–S Bonds and One Covalent Si–C Bond

Stichwörter: Chelate • Hypervalente Verbindungen • Silicium • S-Liganden • Zwitterionen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2339–2341

„Friedliche Koexistenz“ von P^{4+} und P^{5+} besteht bei den Titelverbindungen (siehe Struktur; $\text{R} = \text{Et}$, $i\text{Pr}$); ein weiteres Charakteristikum ist der gewissermaßen ethananalogue Hexaselenodiphosphato-Ligand. Der Koordinationsmodus dieses Liganden, $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$, in den zwölfkernigen Kupferkomplexen wurde bisher noch nie beobachtet.



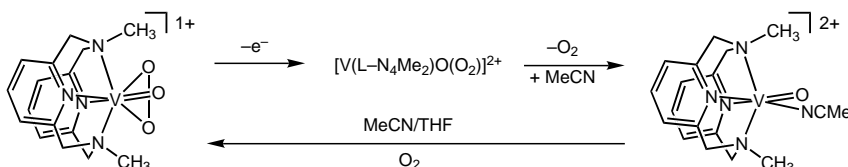
C. W. Liu,* H.-C. Chen, J.-C. Wang,
T.-C. Keng 2404–2406

$[\text{Cu}_{12}(\text{P}_2\text{Se}_6)\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_8]$: Discrete Copper Clusters Containing an Ethane-Like Hexaselenodiphosphate(IV)

Stichwörter: Clusterverbindungen • Koordinationschemie • Kupfer • Phosphor • Selen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2342–2344

Das fehlende Bindeglied zwischen der Disauerstoff- und der Peroxid-Chemie des Vanadiums ist ein Superoxovanadium(v)-Komplex. Diese Spezies ist das erste identifizierte Reaktionsintermediat der oxidativen Umwandlung eines Peroxovanadium(v)-Komplexes in einen Vanadyl(IV)-Komplex und molekularen Sauerstoff (siehe Schema). Auch bei der Bildung des Peroxovanadium(v)-Komplexes spielt dieses Intermediat eine entscheidende Rolle.



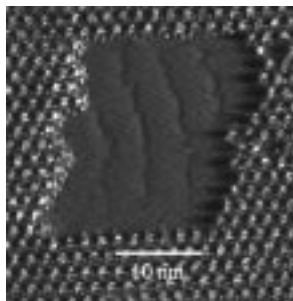
H. Kelm, H.-J. Krüger* 2406–2410

A Superoxovanadium(v) Complex Linking the Peroxide and Dioxygen Chemistry of Vanadium

Stichwörter: Oxidationen • Peroxide • Radikale • Sauerstoff • Vanadium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2344–2348

Zwei planar orientierte Phasen und eine vertikal orientierte lamellare Phase aus selbstorganisierten Phthalocyaninen wurden durch Rastertunnelmikroskopie (STM) an der Gel/Graphit-Grenzfläche visualisiert. Durch die Spitze des Mikroskops kann der Übergang zwischen einer planaren und einer vertikalen Phase auf molekularer Ebene induziert werden. Die STM-Aufnahme zeigt den manipulierten Bereich, der aus einem vertikal orientierten Bereich aus π - π -gestapelten Phthalocyaninen in einer planar orientierten Umgebung besteht.



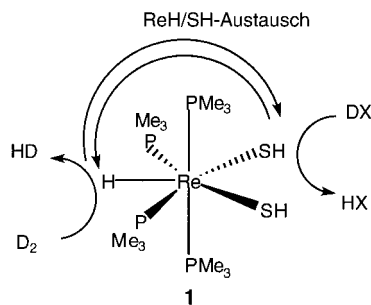
P. Samorí, H. Engelkamp, P. de Witte,
A. E. Rowan, R. J. M. Nolte,
J. P. Rabe* 2410–2412

Self-Assembly and Manipulation of Crown Ether Phthalocyanines at the Gel–Graphite Interface

Stichwörter: Kronenverbindungen • Nanostrukturen • Phthalocyanine • Rastersondenverfahren • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2348–2350

Kein Gift! Ganz im Gegensatz zum hochreaktiven Komplex **1** ist das entsprechende Trihydrid $[\text{ReH}_3(\text{PMe}_3)_4]$ kinetisch inert. Die verbreitete Ansicht, dass Schwefel ein Katalysatorgift sei, trifft hier also nicht zu. Die katalytischen Eigenschaften von **1** sind auf die Difunktionalität zurückzuführen: Sowohl protische (SH) als auch hydridische Stellen (ReH) liegen vor, und diese „kommunizieren“ über einen intramolekularen Austauschprozess (siehe Schema; $\text{X} = \text{OMe}, \text{SH}$).



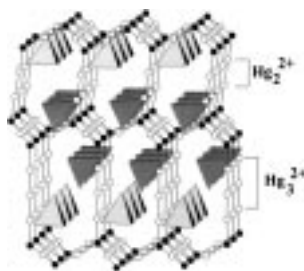
D. E. Schwarz, J. A. Dopke,
T. B. Rauchfuss,*
S. R. Wilson 2413–2415

$[\text{ReH}(\text{SH})_2(\text{PMe}_3)_4]$: A Catalyst for
Fundamental Transformations Involving
 H_2 and H_2S

Stichwörter: Homogene Katalyse •
Hydrodesulfurierung • P-Liganden •
Rhenium • Schwefel • Wasserstoff

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2351–2353

Pyramiden im Quecksilbertunnel (siehe Bild): Hg_3^{2+} - und Hg_2^{2+} -Einheiten bilden die Tunnelwände der Titelverbindung $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$. Sie enthält das erste dreidimensionale Gerüst mit dem niedervalenten Quecksilbercluster Hg_3^{2+} als Struktureinheit. Die beiden Tunnelarten, die entlang der *b*-Achse der Elementarzelle verlaufen, enthalten jeweils zwei Säulen von GaBr_4^- -Polyedern.



A. V. Olenov,
A. V. Shevelkov* 2415–2416

The Hg_3^{2+} Group as a Framework
Unit in a Host–Guest Compound:
 $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$

Stichwörter: Festkörperstrukturen •
Niedervalente Verbindungen •
Quecksilber • Wirt-Gast-Systeme

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2353–2354



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

* Korrespondenzautor

Das Titelbild wurde von Rainer Haag, Universität Freiburg, gestaltet.



BÜCHER

Organic Synthesis using Transition Metals	Rod Bates	<i>T. J. J. Müller</i> 2417
Chiral Separation Techniques	Ganapathy Subramanian	<i>M. R. Buchmeiser</i> 2418
Pharmaceuticals	J. L. McGuire	<i>R. Bohlmann</i> 2418
Seminars in Organic Synthesis	Franco Cozzi	<i>P. Langer</i> 2419
Contemporary Boron Chemistry	Matthew G. Davidson, Andrew K. Hughes, Todd B. Marder, Ken Wade	<i>M. Wagner</i> 2420
Organic Chemistry	Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers	<i>G. C. Lloyd-Jones</i> 2421
Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots	Jean-Pierre Sauvage, Christiane Dietrich-Buchecker	<i>T. Clifford</i> 2422



WEB SITES

http://www.cooper.edu/engineering/chemechem/monte.html	Per Zufall durch's Web	<i>S. Klapp</i> 2423
---	------------------------	----------------------------

- | | | | |
|--|------|---------------------|------|
| • VIPs | 2246 | • Stichwortregister | 2424 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i> | 2259 | • Autorenregister | 2425 |
| • Stellenanzeigen | A91 | • Vorschau | 2426 |

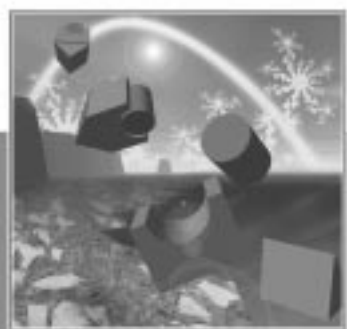
Heft 11, 2001 wurde am 28. Mai online veröffentlicht.

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

ASPECTS OF MODERN CHEMISTRY

Frédéric Vogtle · J. Fraser Stoddart · Masakazu Shibasaki

STIMULATING CONCEPTS IN CHEMISTRY



WILEY-VCH

F. VÖGTLE, University of Bonn, Germany; J. F. STODDART, Department of Chemistry & Biochemistry, Univ. of California, L.A., USA; M. SHIBASAKI, Graduate School of Pharmaceutical Science, Univ. of Tokyo, Japan (Eds)

Stimulating Concepts in Chemistry

2000. XVI, 396 pages, 428 figures, 29 tables. Hardcover.
DM 98.00 | € 50.11 | sFr 89.00 | ISBN 3-527-29978-5

Fresh ideas have always been a necessary ingredient for progress in chemistry. Without a continuous supply of stimulating ideas from creative researchers, there would be no new insights into the subject. But what are some of the ideas that pervade modern chemistry? The answer to this question is to be found in "Stimulating Concepts in Chemistry". In a collection of 24 essays, a group of leading researchers provides an overview of the most recent developments in their fields.

Readers can find out about modern concepts in chemistry such as self-assembly, nanotechnology, and molecular machines. Moreover, many spectacular advances have been achieved from the fusion of chemistry with life and materials science - a development which is illustrated by contributions on enzyme mimics, molecular wires, and chemical sensors. Further, the essayists

write about new nanomaterials, efficient methods in synthesis, and big biomolecules - indeed, many of the topics that have dominated some of the recent discussions in chemistry.

This outstanding text makes use of a special layout to reflect the editors' aim of presenting concepts in the form of essays. Thus, the book is not merely another source of knowledge but is intended to stimulate readers to develop their own ideas and concepts.

This format should help to make the book interesting to a wide range of scientists. Students of chemistry will benefit from the different style of presentation of their subject, while researchers in industry and academia will welcome the exciting way in which some of the most challenging concepts in modern chemistry are presented.

WILEY-VCH

P.O. Box 10 11 61 · 69451 Weinheim, Germany
Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail: service@wiley-vch.de · <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**