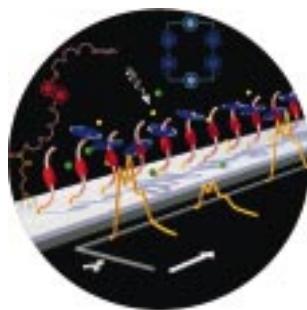


TITELBILD

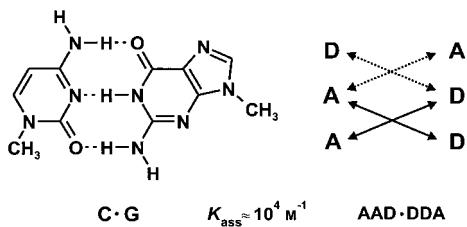
Das Titelbild zeigt molekulare Motoren auf einem Silicaträger „bei der Arbeit“: Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Gürtel (blau) bewegen sich auf fadenartigen Polyetherketten (rosa) mit elektronenreichen Naphthalin-Einheiten (rot) in der Mitte hin und her. Diese Bewegung wird deutlich an der Lumineszenz der Naphthalin-Einheiten, die auftritt, wenn die Gürtel entfernt werden. Der zeitliche Ablauf der Bewegung ist von links nach rechts dargestellt; man erkennt, wie sich ein Gürtel auf einen Faden setzt und unter Lichteinwirkung wieder von ihm abgestoßen wird. Dies lässt sich durch Lumineszenzspektroskopie genau verfolgen, denn die Intensität nimmt zu, wenn der Gürtel angezogen wird, und ab, wenn er ausgezogen wird. Mehr über diesen Prozess erfahren Sie von Zink, Stoddart und Mitarbeitern auf S. 2513 ff.



AUFSATZ

Inhalt

Mit vereinten Kräften können viele schwache Wechselwirkungen auf der molekularen Ebene thermodynamisch stabile Strukturen mit aufregenden neuen Eigenschaften bilden. Dieser Aufsatz beschreibt die Wesenszüge eines neuen Typs der organischen Synthese, die sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H-Brücken-Donor(D)- und -Acceptor(A)-Gruppen wie im AAD·DDA-Modul 1-Methylcystein · 9-Methylguanin (siehe Schema) zunutze macht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2382–2426

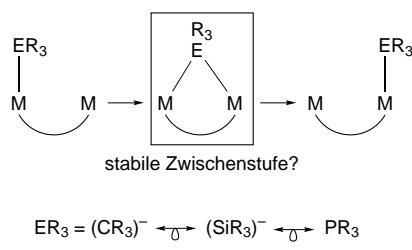
L. J. Prins, D. N. Reinhoudt,
P. Timmerman* 2446–2492

Nichtkovalente Synthese mit
Wasserstoffbrücken

Stichwörter: Molekulare Erkennung · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

KURZAUFSATZ

Ungewöhnliche Bindungsweisen und die Reaktivität bekannter Liganden der metallorganischen und der Koordinationschemie, wie Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden, sind in den letzten Jahren zunehmend in Erscheinung getreten. Dieser Beitrag stellt die Ähnlichkeiten zwischen auf den ersten Blick nicht miteinander verwandten Systemen heraus (Isolobalprinzip; siehe Schema) und gibt einen Überblick über ihre Bedeutung sowohl hinsichtlich grundsätzlicher Fragen der Molekülchemie als auch der Katalyse.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2427–2433

P. Braunstein,* N. M. Boag .. 2493–2499

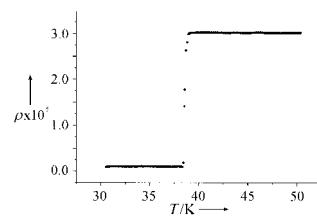
Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden – klassische Liganden in nichtklassischer Bindungsweise

Stichwörter: Alkylliganden · Brückenliganden · Clusterverbindungen · P-Liganden · Si-Liganden · Zweikernkomplexe

HIGHLIGHTS

Es war eine Sensation, als im Januar dieses Jahres die Nachricht um die Welt ging, dass das seit fünfzig Jahren bekannte Magnesiumdiborid MgB_2 bereits unterhalb der relativ moderaten Temperatur von 39 K supraleitend wird (siehe Bild). Die kommerziell erhältliche Verbindung war bei der Suche nach neuen Supraleitern einfach übersehen worden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2435–2437



J. Köhler* 2501–2503

Supraleitung in MgB_2 bei 39 K – eine sensationelle und zugleich kuriose Entdeckung

Stichwörter: Boride · Magnesium · Supraleitung

Im Zeitalter von Genomik und Proteomik kommt der funktionellen Charakterisierung von Genprodukten (Proteinen, Metaboliten) eine besondere Bedeutung zu. Das einfache Verabreichen doppelsträngiger RNA an Zellkulturen führt zum spezifischen Abbau von Messenger-RNA, die für ein bestimmtes Protein codiert, und ermöglicht so die Analyse von dessen Funktion.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2437–2439

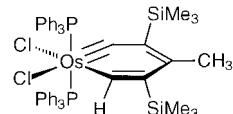
U. Schepers, T. Kolter* 2503–2505

RNA-Interferenz: ein neuer Weg zur Analyse von Proteinfunktionen

Stichwörter: Funktionelle Genomik · Gene Silencing · Gentechnik · Nucleinsäuren · Proteine

Immer noch für eine Überraschung gut ist die Organometallchemie: Ein stabiles Metalladidehydrobenzol (siehe Bild) mit eindeutig bewiesener Struktur ist der aktuellste Beitrag in der Reihe „exotischer“ metallorganischer Verbindungen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2440–2441



W. R. Roper* 2506–2507

Erst die Metallabenzoole und nun ein stabiles Metalladidehydrobenzol

Stichwörter: Carbenliganden · Carbinliganden · Metallacylen · Metalladidebenzoole · Osmium

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.

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. Franciò,
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

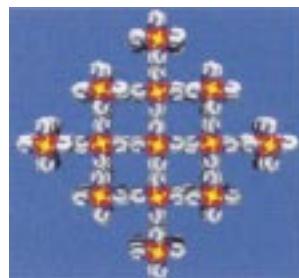
G. Tuchscherer,* D. Grell,
Y. Tatsu, P. Durieux,
J. Fernandez-Carneado,
B. Hengst, C. Kardinal, S. Feller*

Synthese des Cl-Cl3-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer C-Aryl-glycosidischen Bindung

H. J. Martin,* M. Drescher,
H. Kählig, S. Schneider,
J. Mulzer*

Achtfach koordinierte Metallionen als Knotenpunkte sind in den hier beschriebenen Koordinationsnetzwerken – den ersten mit siebenfacher oder achtfacher Konnektivität – über 4,4-Bipyridin-*N,N'*-dioxid als Brückenligand (*L*) verbunden. Während $[\text{La}(\text{L})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ eine hyperkubisch-innenzentrierte, CsCl-ähnliche Gitterstruktur mit achtfach verknüpften Zentren hat (siehe Bild), sind die Metallionen in $[\text{La}(\text{L})_4](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)_2$ zwar ebenfalls achtfach koordiniert, jedoch siebenfach verknüpft und weisen eine bisher unbekannte $4^{17}6^2$ -Topologie auf.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2444–2447



D.-L. Long, A. J. Blake,
N. R. Champness,* C. Wilson,
M. Schröder* 2510–2513

Unprecedented Seven- and Eight-Connected Lanthanide Coordination Networks

Stichwörter: Festkörperreaktionen · Koordinationschemie · Kristall-Engineering · Lanthan · Supramolekulare Chemie

Zwei oberflächengebundene Nanomotoren wurden konstruiert: Bei beiden dient das π -elektronenarme tetrakationische Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) als Zylinder (blau), in dem sich die Bewegung des Kolvbens (π -elektronenreiche Dioxyphthalin-Einheiten; rot und rosa) induzieren lässt, wenn Reduktionsmittel entweder durch Chemikalien zur Verfügung gestellt werden oder durch eine Lichtquelle, wobei dann 9-Anthracencarbonsäure (gelb) als Photosensibilisator dient und Ethylen-diamintetraacetat (grün) als „Opferreagens“.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2447–2451



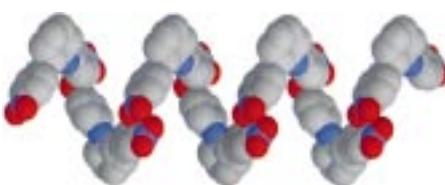
S. Chia, J. Cao, J. F. Stoddart,*
J. I. Zink* 2513–2517

Working Supramolecular Machines
Trapped in Glass and Mounted on a Film Surface

Stichwörter: Molekulare Maschinen · Pseudorotaxane · Sol-Gel-Prozesse · Supramolekulare Chemie

 **Das Kristallisationslösungsmittel** hat einen starken Einfluss auf die Bildung von helicalen Überstrukturen in Molekülkristallen von *N,N'*-Bis(4-nitrophenyl)-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan sowie auf deren nicht-lineare optische Eigenschaften. Die Kristallisation aus Ethylacetat führt zu zueinander orthogonalen Helices mit unterschiedlichem Drehsinn, während sich mit einer Mischung aus Hexan und Ethylacetat Gitterstrukturen mit helicalen Motiven mit nur einem Drehsinn bilden, die in eine Richtung orientiert sind und im Festkörper eine starke zweite Harmonische erzeugen können.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2451–2455

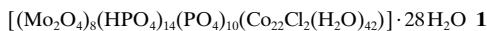
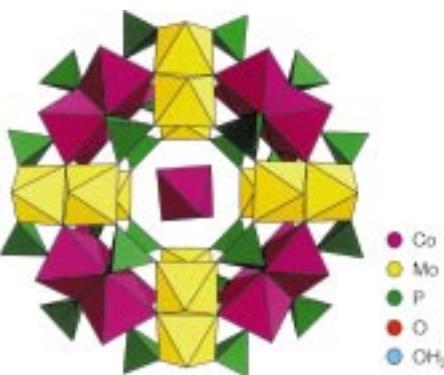


P. Gangopadhyay,
T. P. Radhakrishnan* 2517–2521

Helical Superstructures of a *C*₂-Symmetric Molecule Exhibiting Strong Second Harmonic Generation in the Solid State

Stichwörter: Chiralität · Helicale Strukturen · Nichtlineare optische Eigenschaften · Strukturvorhersagen

Vier Tetramere mit Mo^V-Zentren und vier Tetramere mit Co^{II}-Zentren, die, durch Phosphatgruppen verbunden, um ein isoliertes zentrales $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder angeordnet sind, bilden die Schlüsseleinheit (siehe Bild) der Molybdän(v)-Cobaltphosphate **1** und **2**, die durch Hydrothermalsynthese hergestellt werden können. Diese Einheiten können zu zweidimensionalen Strukturen verbunden werden, in denen die Cobaltatome antiferromagnetisch gekoppelt sind.

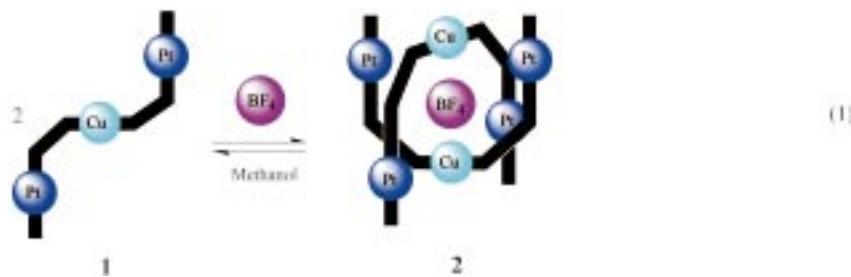


Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2455–2457

C. du Peloux, A. Dolbecq, P. Mialane,
J. Marrot, E. Rivière,
F. Sécheresse * 2521–2523

A New Family of Layered
Molybdenum(v) Cobalto-Phosphates
Built up of
 $[\text{H}_{14}(\text{Mo}_{16}\text{O}_{32})\text{Co}_{16}(\text{PO}_4)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{10-}$
Wheels

Neue Bälle bitte! Bei der Reaktion von $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ mit $[(\text{dach})\text{Pt}^{\text{II}}]$ ($\text{dach}=\text{trans-(}\pm\text{-)1,2-Diaminocyclohexan}$) und Bis(ethylthio)methylenpropanoat (BETMP) entsteht $[(\text{dach})\text{Pt}(\text{BETMP})_2\text{Cu}(\text{BF}_4)_2]$ **1** (schematisch dargestellt). Die Dimerisierung von **1** in Methanol liefert den ersten anorganischen „Tennisball“ **2** [Gl. (1)]. Im Hohlraum von **2** ist ein BF_4^- -Ion eingeschlossen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2458–2460

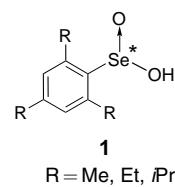
K. M. Kim,* J. S. Park, Y.-S. Kim,
Y. J. Jun, T. Y. Kang, Y. S. Sohn,
M.-J. Jun * 2524–2526

The First Inorganic „Tennis Ball“
Encapsulating an Anion

Stichwörter: Anionen ·
Selbstorganisation · Supramolekulare
Chemie · Wirt-Gast-Systeme

Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Benzolring erschweren die Racemisierung optisch aktiver Arenseleninsäuren **1**, die erstmals durch HPLC an chiraler stationärer Phase enantiomerenrein erhalten wurden. Die Racemisierung erfolgt anscheinend über Deprotonierung zu den achiralen Selenat-Ionen, zumindest in stark verdünnter Lösung.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2460–2462



T. Shimizu, I. Watanabe,
N. Kamigata * 2526–2528

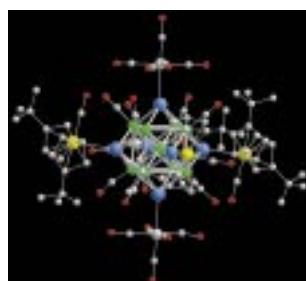
Optically Active Seleninic Acids:
Optical Resolution and Stability

Stichwörter: Circulardichroismus ·
Enantiomerentrennung ·
Flüssigkeitschromatographie · Selen

Die Te-Brücken des $[\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6]$ -Würfels von **1** dienen als Ankerpunkte für drei $\text{Cp}_2^*\text{Nb}(\text{CO})$ -($\text{Cp}'=t\text{BuC}_5\text{H}_4$) und drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente (siehe Bild). Dieses neue Prinzip machte es möglich, Cluster mit 122–124 Metallvalenzelektronen herzustellen und strukturell zu vergleichen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2463–2465



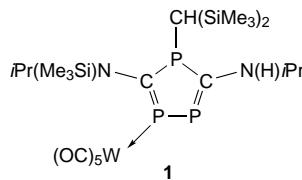
H. Brunner, A. C. Stückl, J. Wachter,*
R. Wanninger, M. Zabel 2529–2531

$[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\text{CO})_3]\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6 \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_5$: ungewöhnliche Stabilisierung eines kubisch-raumzentrierten Metalltelluridclusters durch periphere Komplexfragmente

Stichwörter: Clusterverbindungen ·
Cobalt · Niob · Tellur

Überraschend selektiv konnte der neuartige 1,3,4-Triphosphol-Komplex **1** durch Insertion eines Phosphaalkins in einen 1*H*-Diphosphiren-Komplex erhalten werden. NMR-Experimente und quantenmechanische Rechnungen verweisen auf eine niedrige P-Inversionsbarriere des σ^3 -Phosphorzentrums in **1** sowie auf eine neuartige Möglichkeit des „ π -Tunings“.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2471–2474



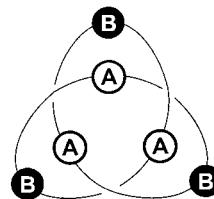
R. Streubel,* U. Schiemann, P. G. Jones, J. Grunenberg, H.-M. Schiebel, D. Gudat * 2531–2534

Synthese des ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplexes

Stichwörter: Inversion · Phosphaalkine · Phosphorheterocyclen · Ringerweiterungen

Durch Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Circulardichroismus-Kurve konnten die absoluten Konfigurationen der chromatographisch basisliniengetrennten Enantiomere einiger neuer Kleeblatt-Amid-Knoten (siehe schematische Darstellung) bestimmt werden. Aus den Ergebnissen der Synthese mit unterschiedlich substituierten Ausgangsverbindungen konnten Rückschlüsse auf den Verknotungsmechanismus gezogen werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2468–2471

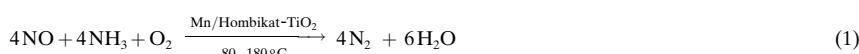


F. Vögtle,* A. Hünten, E. Vogel, S. Buschbeck, O. Safarowsky, J. Recker, A.-H. Parham, M. Knott, W. M. Müller, U. Müller, Y. Okamoto,* T. Kubota, W. Lindner, E. Francotte, S. Grimme * 2534–2537

Neue molekulare Knoten mit Amidstruktur: vollständige Enantiomerentrennung, chiroptische Eigenschaften, absolute Konfiguration

Stichwörter: Circulardichroismus · Molekulare Knoten · Enantiomerentrennung · Supramolekulare Chemie · Templatzsynthesen

Hochaktiv, zeitlich stabil und wasserresistent ist der hier vorgestellte Katalysator Mn/TiO₂ für die selektive Reduktion von NO durch NH₃ [Gl. (1)]. Mit ihm beträgt wie mit den analogen Cu- und Cr-haltigen Katalysatoren die Ausbeute an N₂ bei Temperaturen $\leq 120^\circ\text{C}$ bereits 100 %. Die Lewis-Acidität, die Redoxeigenschaften und eine hohe Oberflächenkonzentration der Metalloxide sind essentiell für eine gute katalytische Leistung.



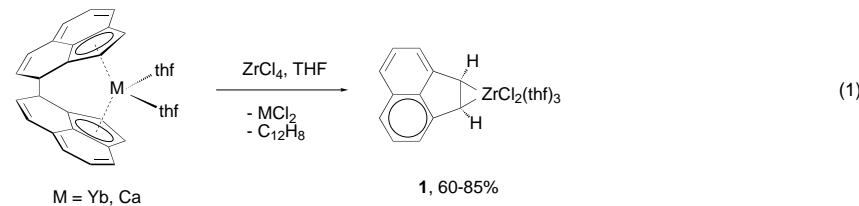
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2479–2482

P. G. Smirniotis,* D. A. Peña, B. S. Uphade 2537–2540

Selektive katalytische Reduktion von NO durch NH₃ bei niedrigen Temperaturen mit Hilfe von Mn-, Cr- und Cu-Oxiden auf einem Hombikat-TiO₂-Träger

Stichwörter: Ammoniak · Heterogene Katalyse · Mangan · Stickstoffoxide

Eine Liganden spaltende Transmetallierung: Die Ansa-Metallocene $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{M}(\text{thf})_2]$ (M = Yb, Ca) reagieren mit ZrCl₄ oder Me₃SiCl unerwarteterweise unter Spaltung des Ansa-Bisacetyliliganden und Bildung des Zirconacyclus $[(\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2(\text{thf})_3]$ **1** [Gl. (1)] bzw. von 1,2-Bistrimethylsilylacenaphthen ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2474–2477

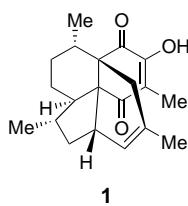
I. L. Fedushkin,* T. V. Petrovskaya, M. N. Bochkarev,* S. Dechert, H. Schumann * 2540–2543

Unerwartete Spaltung von Ansa-Ytterbo- und Ansa-Calcoacen: Bildung von $[(\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2(\text{thf})_3]$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$

Stichwörter: Ansaverbindungen · Lanthanoide · Metallacyclen · Metallocene · Zirconium

Kolumbianische Korallen der Spezies *Pseudopterogorgia elisabethae* produzieren die Titelverbindung Colombiasin A **1**, wie deren Name bereits anklingen lässt. Dieser strukturell neuartige, antibiotisch wirksame Tetracyclus wurde, in racemischer Form, erstmals synthetisiert. Ansätze zur asymmetrischen Synthese beider Enantiomere wurden bereits ausgearbeitet, sodass dieser nichts mehr im Wege steht und die noch unbekannte absolute Konfiguration des Naturstoffs geklärt werden kann.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2482–2486



K. C. Nicolaou,* G. Vassilikogiannakis,
W. Mägerlein, R. Kranich ... 2543–2547

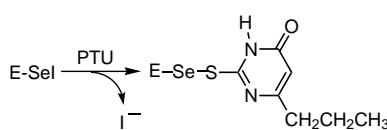
Totalsynthese von Colombiasin A

Stichwörter: Chinone • Cycloadditionen • Naturstoffe • Polycyclen • Totalsynthesen

Der vorgeschlagene Mechanismus

der Iodthyronin-Deiodinase-Inhibition durch Wirkstoffe mit Thioharnstoff-Funktion wie die Thyreostatika 6-n-Propylthiouracil (PTU) und 6-Methylthiouracil wurde experimentell bestätigt. Modellreaktionen mit sterisch oder koordinativ intern stabilisierten Organoselenenyliodiden als enzymmimetischen Substraten (E-SeI; siehe Schema) stützen die Annahmen, dass PTU nicht mit dem Enzym, sondern mit einem Enzym-SeI-Intermediat mit kovalenter Se-I-Bindung reagiert, wobei basische Aminosäurereste wie Histidin die Se-I-Bindung kinetisch aktivieren können.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2486–2489

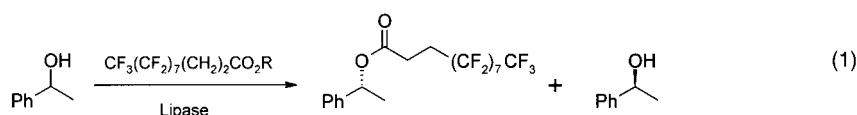


W.-W. du Mont,* G. Mugesh,
C. Wismach, P. G. Jones 2547–2550

Reaktionen von Organoselenenyliodiden mit Thiouracil-Thyreostatika: eine enzymmimetische Modelluntersuchung an Iodthyronin-Deiodinase-Inhibitoren

Stichwörter: Deiodinasen • Enzyminhibitoren • Selen • Selenoenzyme • Thyreostatika

Keine Chromatographie ist nötig, um einen racemischen Alkohol in die Enantiomere zu trennen: Ein hochfluorierter Acylrest wird in Gegenwart einer Lipase Enantiomer-selektiv auf den racemischen Alkohol übertragen [Gl. (1)]. Das markierte Enantiomer lässt sich dann vom nichtmarkierten durch eine einfache und sehr effiziente Verteilung zwischen fluoriger und organischer Phase trennen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2492–2494

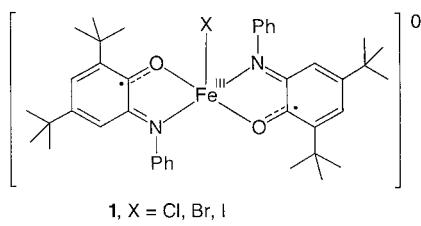
B. Hungerhoff, H. Sonnenschein,
F. Theil* 2550–2552

Enantiomerentrennung durch Extraktion nach Lipase-katalysierter, Enantiomer-selektiver Fluoracylierung

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Enzymkatalyse • Kinetische Racematspaltung • Hydrolasen • Perfluorierte Lösungsmittel

Der Halogenidligand entscheidet über den Grundzustand bei den Komplexen **1**. Der Chloridkomplex hat einen reinen $S_t = \frac{1}{2}$ -Zustand, der Iodidkomplex einen reinen $S_t = \frac{1}{2}$ -Zustand, und im Bromidkomplex liegen Moleküle mit $S_t = \frac{1}{2}$ - und $S_t = \frac{1}{2}$ -Zustand im Verhältnis 1:1 nebeneinander vor. Eine starke intramolekulare, antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem Eisenion, das im Chloridkomplex einen High-Spin- ($\frac{5}{2}$) und im Iodidkomplex einen Intermediat-Spin-Zustand ($\frac{3}{2}$) hat, und den beiden π -Radikalliganden liefert den Summenspinzustand S_t .

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2489–2492



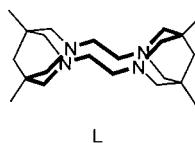
H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill,
K. Wieghardt* 2552–2555

Feineinstellung der Elektronenstruktur in Halogenobis(*o*-iminobenzosemicinonato)eisen(III)-Komplexen

Stichwörter: Eisen • Elektronenstruktur • Mößbauer-Spektroskopie • Radikalliganden

Orangefarben ist der Kupfer(II)-Komplex des Cyclam-Derivats L, das zwei 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]-nonan-Einheiten aufweist. Das Absorptionsmaximum liegt bei 390 nm, dem bislang niedrigsten Wert für ein Kupfer(II)-tetraamin, was auf ein äußerst starkes Ligandenfeld hinweist. Es ist gegenüber dem Maximum der Stammverbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ um 110 nm (68 kJ mol^{-1}) zu kleineren Wellenlängen verschoben. Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2465–2468

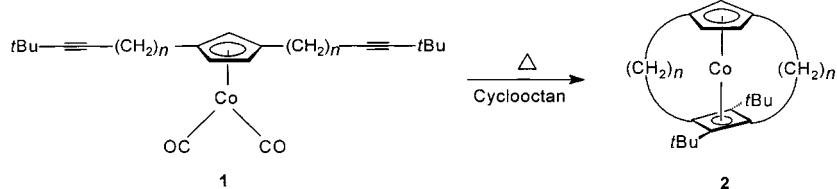


P. Comba,* H. Pritzkow,
W. Schiek 2556–2559

Ein stark präorganisierter Tetraazamacrocyclus mit zwei Bispidineinheiten und sein ungewöhnlicher Kupfer(II)-Komplex

Stichwörter: Kupfer · N-Liganden · UV/Vis-Spektroskopie

Die templatgesteuerte Synthese eines π -Liganden eröffnet neue Wege zur Herstellung von endohedralen Metallocenophanen. Diese Strategie erlaubt den Aufbau bisher nicht zugänglicher verbrückter Metallocene, wie der zweifach verbrückten Cobaltocene **2** ausgehend von **1**, $n=3, 4, 5$.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2477–2479

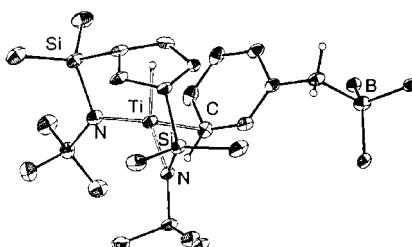
G. Scholz, R. Gleiter,*
F. Rominger 2559–2562

Eine neue Strategie zur Synthese endohedraler Metallocenophane

Stichwörter: Alkine · Cobalt · Cyclophane · Templatssynthesen

Zwei Silylamido-Brücken kennzeichnen die hier vorgestellten Di(silyl- η -amido)cyclopentadienyltitani- und -zirconium-Komplexe und die entsprechenden kationischen Komplexe, die in Form ihrer $[(\text{PhCH}_2)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Salze isoliert wurden (siehe Struktur des Titanderrivats). Der neutrale Benzylzirconium-Komplex erwies sich in Gegenwart von Methylalumoxan als effizienter Katalysator für die Synthese von Polyethylen mit hohem Molekulargewicht sowie von Ethylen-1-Hexen-Copolymeren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2495–2497



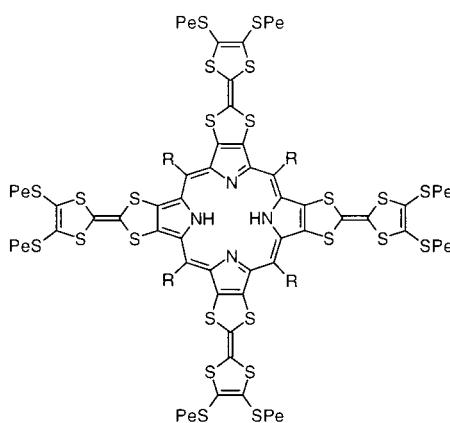
J. Cano, P. Royo,* M. Lanfranchi,
M. A. Pellinghelli,
A. Tiripicchio 2563–2565

A New Type of Doubly Silylamido-Bridged Cyclopentadienyl Group 4 Metal Complexes

Stichwörter: Katalysatoren · N-Liganden · Polymerisationen · Titan · Zirconium

Gleich zwei Synthesewege zu den ersten Tetrathiafulvalen-anellierten Porphyrinen wurden entwickelt. Diese neuartigen Verbindungen (siehe Bild; Pe = Pentyl) wurden durch verschiedenste Methoden charakterisiert, darunter EPR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Massenspektrometrie. Weitere Untersuchungen durch Röntgenbeugung und Rasterkraftmikroskopie wurden an Langmuir-Blodgett-Filmen der Porphyrine durchgeführt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2497–2500

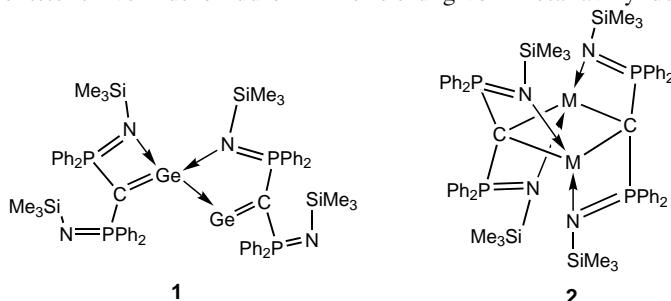


J. Becher,* T. Brimert, J. O. Jeppesen,
J. Z. Pedersen, R. Zubarev, T. Bjørnholm,
N. Reitzel, T. R. Jensen, K. Kjaer,
E. Levillain 2565–2568

Tetrathiafulvaleno-Annelated Porphyrins

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · EPR-Spektroskopie · Langmuir-Blodgett-Filme · Porphyrinoide · Tetrathiafulvalene

Niedervalente Metallvinylidene :M=C< sind selten, was auf ihre geringe Stabilität zurückzuführen ist. Als erstes stabiles Bis(germavinylden) wurde **1** synthetisiert, ausgehend von [CH(Ph₂P=NSiMe₃)₂Li(thf)] und GeCl₂·Dioxan. Die Dimetallacyclobutane **2** (M=Pb, Sn) wurden ebenfalls hergestellt – sie entstehen vermutlich durch Dimerisierung von Metallvinyliden-Intermediaten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2501–2503

W.-P. Leung,* Z.-X. Wang, H.-W. Li,
T. C. W. Mak 2569–2571

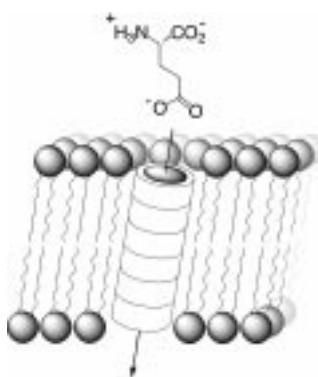
Bis(germavinyldene)
[(Me₃SiN=PPh₂)₂C=Ge →
Ge=C(Ph₂P=NSiMe₃)] and
1,3-Dimetallacyclobutanes
[M{μ²-C(Ph₂P=NSiMe₃)₂}]₂ (M = Sn, Pb)

Stichwörter: Blei · Germanium · Vinylidenliganden · Zinn



Ab durch die Mitte: Cyclische D,L- α -Peptide ordnen sich in Lipiddoppelschichten zu membrandurchspannenden Ionenkanälen an, die einen effizienten Transport von Glutaminsäure ermöglichen (siehe Bild). Der Molekültransport ist größten- und formselektiv, wie die hohen Transportgeschwindigkeiten zeigen, die nur mit den künstlichen Poren aus Cyclodecapeptiden, nicht jedoch mit denen aus den kleineren Cyclooctapeptiden erreicht wurden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2503–2506



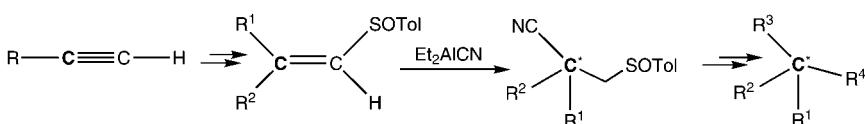
J. Sánchez-Quesada, H. Sun Kim,
M. R. Ghadiri* 2571–2574

A Synthetic Pore-Mediated Transmembrane Transport of Glutamic Acid

Stichwörter: Ionenkanäle · Molekültransport · Nanoröhren · Peptide · Selbstorganisation



Terminale Alkine sind der Ausgangspunkt, enantiomerenangereicherte Verbindungen mit tertiären oder quartären Stereozentren das Ziel. Sulfinierung der Alkine und anschließende Reduktion (oder Alkylierung) und Hydrocyanierung der entstandenen Vinylsulfoxide mit Et₂AlCN liefert Nitrile, die das erwünschte Stereozentrum enthalten. Die Nitrile werden dann weiter zu den Zielverbindungen umgesetzt (siehe Schema; Tol = 4-Tolyl).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2507–2509

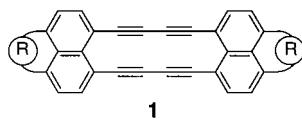
J. L. García Ruano,*
M. Cifuentes García, N. M. Laso,
A. M. Martín Castro,
J. H. Rodríguez Ramos* ... 2575–2577

Stereoselective Hydrocyanation of Alkenyl Sulfoxides as a Method to Highly Enantiomerically Enriched Compounds with Tertiary and Quaternary Chiral Carbon Atoms

Stichwörter: Aluminium · Asymmetrische Synthesen · Hydrocyanierungen · Schwefel · Sulfoxide

Positive Auswirkung auf die Stabilität von Dehydro[14]annulen **1** haben die Substituenten an den äußeren *peri*-Positionen: Einige Derivate sind sogar bei Temperaturen bis zu 190°C stabil, so das mit R = iPr₃SiC≡C—C=C—C≡CSi*i*Pr₃.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2509–2512



G. J. Palmer, S. R. Parkin,
J. E. Anthony* 2577–2580

Synthesis of a Remarkably Stable Dehydro[14]annulene

Stichwörter: Alkine · Annulene · Konjugation · Makrocyclen

Unterschiede in der intramolekularen Dynamik von HNO_3 bei unterschiedlich starker Anregung können als Grundlage für verknüpfte logische Gatter dienen: Ein ultraschnelles IR-UV-Doppelresonanz-Experiment, bei dem die Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen auf einen positiven oder negativen Wert gesetzt wird (d.h. zuerst UV- und dann IR-Puls oder umgekehrt), wurde für die Darstellung einer logischen Schaltung und ihrer Boole-Struktur genutzt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2512–2514

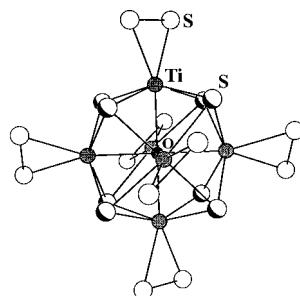
T. Witte, C. Bucher, F. Remacle,
D. Proch, K. L. Kompa,
R. D. Levine * 2580–2582

IR-UV Double-Resonance
Photodissociation of Nitric Acid
(HONO_2) Viewed as Molecular
Information Processing

Stichwörter: Computerchemie •
Molekulare Elektronik • Molekulare
Vorrichtungen • Photochemie •
UV/Vis-Spektroskopie

Die nulldimensionale Clusterverbindung $\text{K}_4\text{Ba}[\text{Ti}_6\text{OS}_8(\text{S}_2)_6]$ wurde aus einer reaktiven Schmelze synthetisiert. Die Synthese erfolgte analog der Herstellung von eindimensionalem $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$ aus K_2S_n und Ti, jedoch wurde zusätzlich TiO_2 eingesetzt. Das Bild zeigt die Struktur von $[\text{Ti}_6\text{OS}_8(\text{S}_2)_6]^{6-}$.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2515–2516

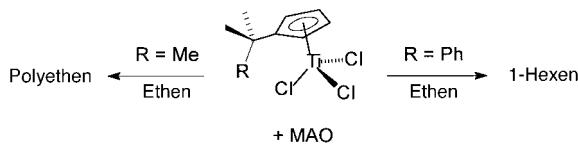


F. Q. Huang, J. A. Ibers * 2583–2584

Oxide Addition to a Reactive Polysulfide Flux: Synthesis of $\text{K}_4\text{Ba}[\text{Ti}_6\text{OS}_{20}]$ Containing Isolated $[\text{Ti}_6\text{OS}_8(\text{S}_2)_6]^{6-}$ Clusters

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Festkörperreaktionen • Interstitielle
Atome • Reaktive Schmelzen • Titan

Ein drastischer Ligandeneffekt ließ sich bei der katalytischen Ethenumwandlung mithilfe des gezeigten Katalysatorsystems aus substituiertem Mono(cyclopentadienyl)titantrichlorid und Methylalumoxan (MAO) nachweisen. Der methylsubstituierte Katalysator liefert Polyethen, der phenylsubstituierte dagegen trimerisiert Ethen selektiv zu 1-Hexen. Dieser Wechsel im Verhalten des Katalysators scheint auf die Hemilabilität des einen Areneseitenarm tragenden Cyclopentadienylliganden und die reversible Koordination dieses Arenrests an das Metallzentrum zurückzuführen zu sein.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2516–2519

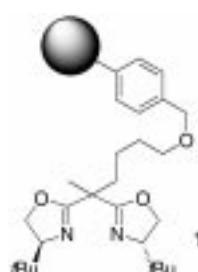
P. J. W. Deckers, B. Hessen,*
J. H. Teuben 2584–2587

Switching a Catalyst System from Ethene
Polymerization to Ethene Trimerization
with a Hemilabile Ancillary Ligand

Stichwörter: Ethen • Homogene
Katalyse • Ligandeneffekte • Titan •
Trimerisierung

Das polystyrolgebundene Bisoxazolin 1 bildet mit Kupfer(II)-Ionen einen Komplex, der als effizienter Katalysator für die enantioselektive Mukaiyama-Aldolreaktion von Silylthioketenacetalen mit Methylpyruvat eingesetzt werden kann (ca. 90% Ausbeute, ca. 90% ee). Der Katalysator lässt sich durch Filtrieren wiedergewinnen und ohne Abnahme der Enantioselektivität mehrfach verwenden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2519–2521



S. Orlandi, A. Mandoli, D. Pini,
P. Salvadori * 2587–2589

An Insoluble Polymer-Bound Bis-Oxazoline Copper(II) Complex: A Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for the Enantioselective Mukaiyama Aldol Reaction

Stichwörter: Aldolreaktionen •
Asymmetrische Katalyse •
Festphasensynthesen • Heterogene
Katalyse • Kupfer

Halogenidionen dienen als Templat für die Selbstanordnung von makrocyclischen pyramidalen Tetrapalladium-Systemen. Die Molekülmodelldarstellung der raschen Inversion dieser Verbindungen erweckt den Eindruck, das Halogenidion springe durch den Makrocyclus hindurch (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2521–2524

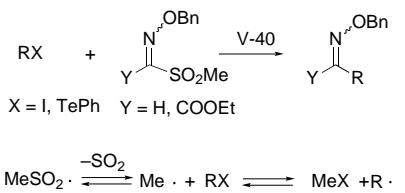
C. Bartolomé, R. de Blas, P. Espinet,*
J. M. Martín-Álvarez,
F. Villafaña 2589–2592

Self-Assembly of Pyramidal Tetrapalladium Complexes with a Halide at the Apex

Stichwörter: Fluktuerende Systeme · Halogene · Metallacylen · Palladium · Selbstorganisation

Eine einfache Strategie für eine zinnfreie Acylierung nutzt die thermische Zersetzung eines Methansulfonylradikals und anschließenden Iod- oder Phenyltellurid-Transfer (siehe Schema; V-40 = 1,1'-Azo-bis(cyclohexan-1-carbonitril)). Entscheidend für das Gelingen der Reaktion war es, Reaktionsbedingungen zu finden, unter denen dieser Transfer schneller verläuft als die direkte Addition des Alkyrradikals an den Methansulfonyloximether.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2524–2526

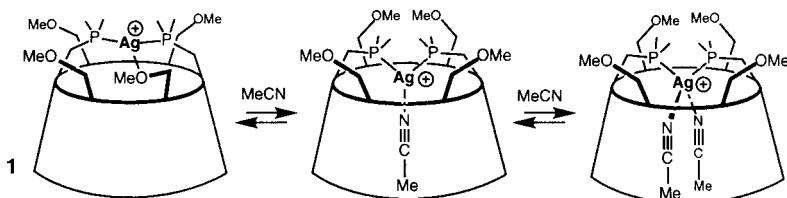


S. Kim,* H.-J. Song, T.-L. Choi,
J.-Y. Yoon 2592–2594

Tin-Free Radical Acylation Reactions with Methanesulfonyl Oxime Ether

Stichwörter: Acylierungen · C-C-Kupplungen · Radikalreaktionen · Synthesemethoden

Ein multitoper Hohlraum mit zwei Phosphor- und vier Sauerstoff-Donoratomen eignet sich bestens für die Komplexierung metallorganischer Fragmente – der α -Cyclodextrin-Silber-Komplex **1** kann reversibel einen oder zwei Acetonitrilliganden aufnehmen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2526–2529

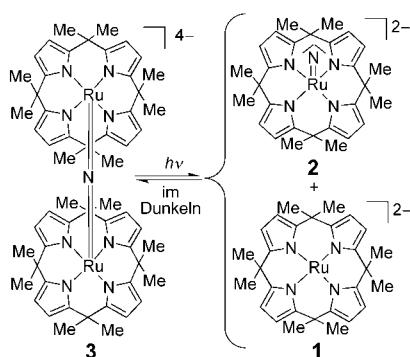
E. Engeldinger, D. Armspach,*
D. Matt* 2594–2597

Cyclodextrin Cavities as Probes for Ligand-Exchange Processes

Stichwörter: Cyclodextrine · Koordinationschemie · P-Liganden · Silber

Elektrophilie und Nucleophilie lassen sich bei Nitridoderivaten von Ru-Porphyrinogenen über die Redoxeigenschaften beeinflussen, während ihre Photolabilität genutzt werden kann, um reversibel ein- in zweikernige Spezies umzuwandeln. So reagiert **2**, das Produkt der reversiblen Reduktion einer Ru≡N-Vorstufe, im Dunkeln mit **1** zu **3**, das durch Licht wieder in **1** und **2** gespalten wird.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2529–2531

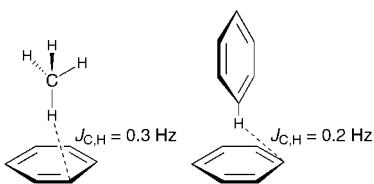


L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti,
C. Floriani* 2597–2599

Ruthenium Nitrides: Redox Chemistry and Photolability of the Ru–Nitrido Group

Stichwörter: N-Liganden · Photochemie · Porphyrinogene · Redoxchemie · Ruthenium

Klein, aber dennoch nachweisbar
sollten nach Dichtefunktionalrechnungen intermolekulare Spin-Spin-Kopplungen $J_{C,H}$ bei van-der-Waals-Komplexen wie Methan·Benzol und (Benzol)₂ sein (siehe Bild).



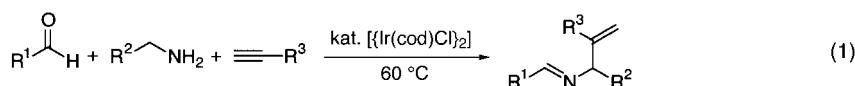
A. Bagno,* G. Saielli,
G. Scorrano 2600–2602

DFT Calculation of Intermolecular Nuclear Spin–Spin Coupling in van der Waals Dimers

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionalrechnungen · NMR-Spektroskopie · Spin-Spin-Kopplung · van-der-Waals-Komplexe

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2532–2534

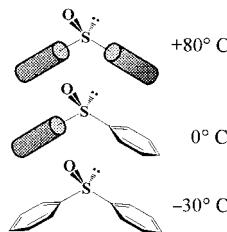
C-H-Aktivierung bei Iminen durch einen Iridiumkomplex ist der entscheidende Schritt bei der Drei-Komponenten-Kupplung eines Aldehyds, eines Amins und eines Alkin [Gl. (1)]. Dabei reagieren Aldehyd und Amin zunächst zu besagtem Imin, dessen Kupplung mit der Alkinkomponente dann das Produkt liefert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2534–2536

Die formal enantiotopen Phenylringe von Ph₂SO (C_s -Symmetrie) weisen im festen Zustand unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Rotation um die Ph-S-Bindungen auf. Bei 0°C z. B. rotiert nur einer der Phenylringe (siehe Bild; der Zylinder stellt einen rotierenden Phenylring dar). Zwei unterschiedliche Barrieren von 13.0 und 14.0 kcal mol⁻¹ wurden durch Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2536–2540



S. Sakaguchi, T. Kubo,
Y. Ishii * 2602–2604

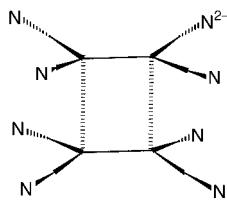
A Three-Component Coupling Reaction of Aldehydes, Amines, and Alkynes

Stichwörter: Aldehyde · Alkine · Amine · C-H-Aktivierung · Kreuzkupplungen

D. Casarini,* L. Lunazzi,*
A. Mazzanti 2604–2608

Unprecedented Detection of Distinct Barriers Involving Formally Enantiotopic Substituents: Phenyl Rotation in Solid Diphenyl Sulfoxide

Stichwörter: Chiralität · NMR-Spektroskopie · Röntgenbeugung · Stereodynamik · Sulfoxide



J. J. Novoa,* P. Lafuente, R. E. Del Sesto,
J. S. Miller * 2608–2613

Exceptionally Long ($\geq 2.9 \text{ \AA}$) C–C Bonds between [TCNE]⁻ Ions: Two-Electron, Four-Center $\pi^*-\pi^*$ C–C Bonding in π -[TCNE]₂²⁻

Stichwörter: $\pi^*-\pi^*$ -Bindung · Radikalionen · Selbstorganisation · Supramolekulare Wechselwirkungen · Tetracyanoethoxy



Anziehende Wechselwirkungen mit dem Kation überwinden die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei Tetracyanoethoxy-Radikalionen [TCNE]⁻ und führen zur Bildung eines diamagnetischen Dimers, [TCNE]₂²⁻ (siehe Bild), beispielsweise in [K(glyme)]₂[TCNE]₂. Die Bindung wird als Zwei-Elektronen-vier-Zentren-Bindung interpretiert, die Folge einer $\pi^*-\pi^*$ -Überlappung ist. Das Vorliegen der Bindung wird sowohl durch kristallographische Befunde als auch durch spektroskopische (IR und UV/Vis) Daten gestützt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2540–2545



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

* Korrespondenzautor



Industrial Biotransformations	Andreas Liese, Karsten Seelbach, Christian Wandrey	<i>M. Breuer</i> 2615
Combinatorial Chemistry – A Practical Approach	Hicham Fenniri	<i>F. Avemaria, S. Bräse</i> 2616
Micoreactors	Wolfgang Ehrfeld, Volker Hessel, Holger Löwe	<i>S. Senkan</i> 2617
Grundlagen der Life Sciences	Vollrath Hopp	<i>A. Schrattenholz</i> 2618
Iron Metabolism	Glória C. Ferreira, José J. G. Moura, Ricardo Franco	<i>A. Liu, L. Que, Jr.</i> 2618
Makromoleküle	Hans-Georg Elias	<i>B. Voit</i> 2619
Biodiversity	Stephen K. Wrigley, Martin A. Hayes, Robert Thomas, Ewan J. T. Chrystal, Neville Nicholson	<i>T. Henkel</i> 2620



WEB SITES

http://members.ncbi.nlm.nih.gov/ XMCL/steffenweber/qc.html	Quasikristallografie	<i>W. Steurer</i> 2621
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------	------------------------------

SERVICE

• VIPs	2432	• Stichwortregister	2622
• Inhalt von <i>Chemistry— A European Journal</i>	2444	• Autorenregister	2623
• Wer? Was? Wo?	A95–A99	• Vorschau	2624
• Stellenanzeigen	A101		

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

Heft 12, 2001 wurde am 13. Juni online veröffentlicht.