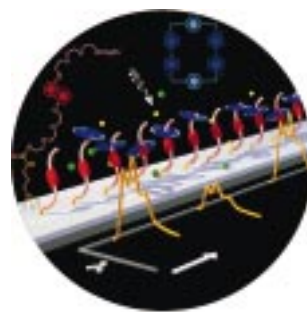


# TITELBILD

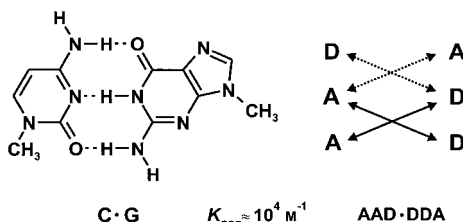
Das Titelbild zeigt molekulare Motoren auf einem Silicaträger „bei der Arbeit“: Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Gürtel (blau) bewegen sich auf fadenartigen Polyetherketten (rosa) mit elektronenreichen Naphthalin-Einheiten (rot) in der Mitte hin und her. Diese Bewegung wird deutlich an der Lumineszenz der 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.



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

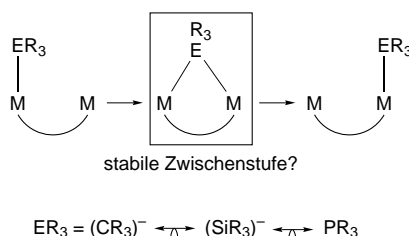
Nichtkovalente Synthese mit  
Wasserstoffbrücken

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

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

# 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.



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

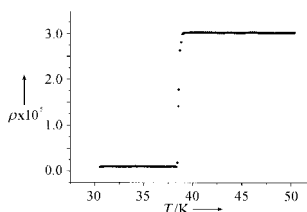
Alkyl-, Silyl- und Phosphanliganden –  
klassische Liganden in nichtklassischer  
Bindungsweise

**Stichwörter:** Alkyliganden ·  
Brückenliganden · Clusterverbindungen ·  
P-Liganden · Si-Liganden ·  
Zweikernkomplexe

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

# HIGHLIGHTS

Es war eine Sensation, als im Januar dieses Jahres die Nachricht um die Welt ging, dass das seit fünfzig Jahren bekannte Magnesiumdiborid  $\text{MgB}_2$  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.



J. Köhler\* ..... 2501–2503

Supraleitung in  $\text{MgB}_2$  bei 39 K – eine  
sensationelle und zugleich kuriose  
Entdeckung

**Stichwörter:** Boride · Magnesium ·  
Supraleitung

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

**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

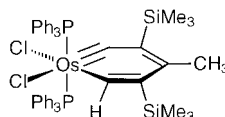
U. Schepers, T. Kolter\* .... 2503–2505

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 Metallabenzole und nun ein stabiles Metalladidehydrobenzol

**Stichwörter:** Carbenliganden • Carbinliganden • Metallacyklen • Metalladidehydrobenzole • 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](http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001_vip.html)“ abgerufen werden.

The Reaction Mechanism of the Enzyme-Catalyzed Central Cleavage of  $\beta,\beta$ -Carotene to Retinal

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



Activation, Tuning, and Immobilization of Homogeneous Catalysts in an Ionic Liquid/Compressed CO<sub>2</sub> 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\*



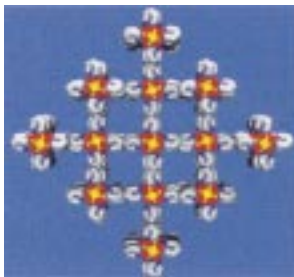
Der molekularen Erkennung auf der Spur: die duale Funktion von Pseudoprolinen für das Design von SH3-Liganden

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

Synthese des Cl-Cl<sub>3</sub>-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer C-Aryl-glycosischen 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.



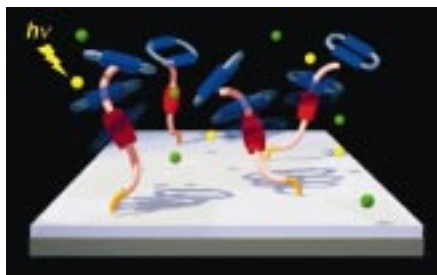
D.-L. Long, A. J. Blake,  
N. R. Champness,\* C. Wilson,  
M. Schröder\* ..... 2510–2513

Unprecedented Seven- and Eight-  
Connected Lanthanide Coordination  
Networks

**Stichwörter:** Festkörperreaktionen •  
Koordinationschemie • Kristall-  
Engineering • Lanthan •  
Supramolekulare Chemie

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

**Zwei oberflächengebundene Nanomotoren** wurden konstruiert: Bei beiden dient das  $\pi$ -elektronenarme tetrakationische Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) als Zylinder (blau), in dem sich die Bewegung des Kolbens ( $\pi$ -elektronenreiche Dioxynaphthalin-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“.



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

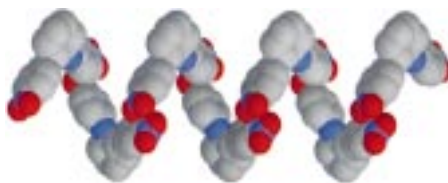
Working Supramolecular Machines  
Trapped in Glass and Mounted on a Film  
Surface

**Stichwörter:** Molekulare Maschinen •  
Pseudorotaxane • Sol-Gel-Prozesse •  
Supramolekulare Chemie

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



**Das Kristallisationslösungsmittel** hat einen starken Einfluss auf die Bildung von helicalen Überstrukturen in Molekulkristallen 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.



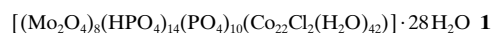
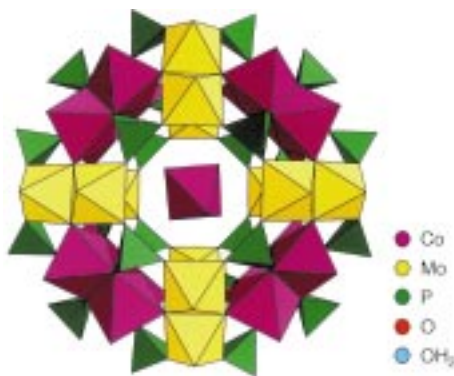
P. Gangopadhyay,  
T. P. Radhakrishnan\* ..... 2517–2521

Helical Superstructures of a  
 $C_2$ -Symmetric Molecule Exhibiting Strong  
Second Harmonic Generation in the Solid  
State

**Stichwörter:** Chiralität • Helicale  
Strukturen • Nichtlineare optische  
Eigenschaften • Strukturvoraussagen

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

**Vier Tetramere mit Mo<sup>V</sup>-Zentren und vier Tetramere mit Co<sup>II</sup>-Zentren**, die, durch Phosphatgruppen verbunden, um ein isoliertes zentrales [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-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.



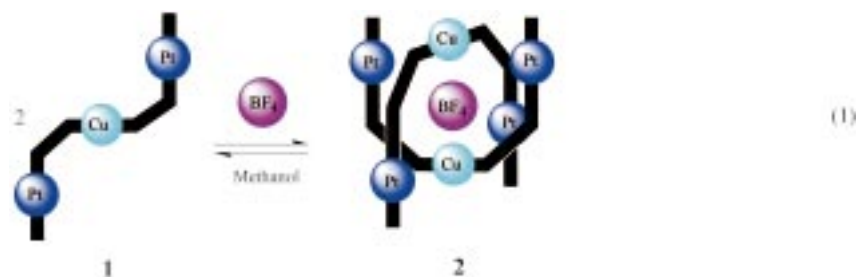
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2455–2457

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 [H<sub>14</sub>(Mo<sub>16</sub>O<sub>32</sub>)Co<sub>16</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>]<sup>10-</sup> Wheels

**Stichwörter:** Cobalt • Festkörperstrukturen • Magnetische Eigenschaften • Molybdän • Polyoxometallate

**Neue Bälle bitte!** Bei der Reaktion von Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit [(dach)Pt<sup>II</sup>] (dach = *trans*-(±)-1,2-Diaminocyclohexan) und Bis(ethylthio)methylenpropanedioat (BETMP) entsteht [(dach)Pt(BETMP)]<sub>2</sub>Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **1** (schematisch dargestellt). Die Dimerisierung von **1** in Methanol liefert den ersten anorganischen „Tennisball“ **2** [Gl. (1)]. Im Hohlraum von **2** ist ein BF<sub>4</sub>-Ion eingeschlossen.



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

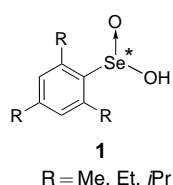
K. M. Kim,\* J. S. Park, Y.-S. Kim, Y. J. Jun, T. Y. Kang, Y. S. Sohn, M.-J. Jun\* ..... 2524–2526

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 Seleninat-Ionen, zumindest in stark verdünnter Lösung.



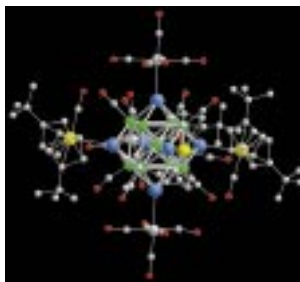
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2460–2462

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

Optically Active Seleninic Acids: Optical Resolution and Stability

**Stichwörter:** Circular dichroismus • Enantiomerentrennung • Flüssigkeitschromatographie • Selen

**Die Te-Brücken des [Co<sub>9</sub>(CO)<sub>8</sub>Te<sub>6</sub>]-Würfels** von **1** dienen als Ankerpunkte für drei Cp<sub>2</sub>Nb(CO)- (Cp' = *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) und drei Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragmente (siehe Bild). Dieses neue Prinzip machte es möglich, Cluster mit 122–124 Metallvalenzelektronen herzustellen und strukturell zu vergleichen.



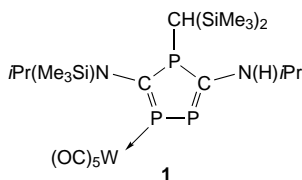
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2463–2465

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

[(*t*BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Nb(CO)]<sub>3</sub>Co<sub>9</sub>(CO)<sub>8</sub>Te<sub>6</sub> · 3Cr(CO)<sub>5</sub>: 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  $\sigma^3$ -Phosphorzentrums in **1** sowie auf eine neuartige Möglichkeit des „ $\pi$ -Tunings“.



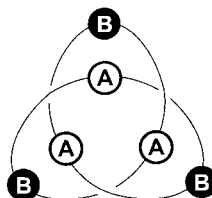
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2471–2474

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** Circular dichroismus-Kurve konnten die absoluten Konfigurationen der chromatographisch basisliniengetretenen Enantiomere einiger neuer Kleeblatt-Amid-Knoten (siehe schematische Darstellung) bestimmt werden. Aus den Ergebnissen der Synthese mit unterschiedlich substituierten Ausgangsverbindungen konnten Rückschlüsse auf den Verknüchtungsmechanismus gezogen werden.



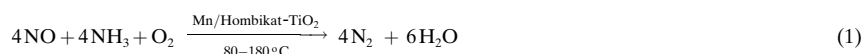
F. Vögtle,\* A. Hüntel, E. Vogel,  
S. Buschbeck, O. Safarowsky, J. Recker,  
A.-H. Parham, M. Knott, W. M. Müller,  
U. Müller, Y. Okamoto,\* T. Kubota,  
W. Lindner, E. Francotte,  
S. Grimme \* ..... 2534–2537

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

**Stichwörter:** Circular dichroismus • Molekulare Knoten • Enantiomerentrennung • Supramolekulare Chemie • Templatsynthesen

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

**Hochaktiv, zeitlich stabil und wasserresistent** ist der hier vorgestellte Katalysator Mn/TiO<sub>2</sub> für die selektive Reduktion von NO durch NH<sub>3</sub> [Gl. (1)]. Mit ihm beträgt wie mit den analogen Cu- und Cr-haltigen Katalysatoren die Ausbeute an N<sub>2</sub> bei Temperaturen  $\leq 120^\circ\text{C}$  bereits 100 %. Die Lewis-Acidität, die Redoxeneigenschaften und eine hohe Oberflächenkonzentration der Metalloxide sind essentiell für eine gute katalytische Leistung.



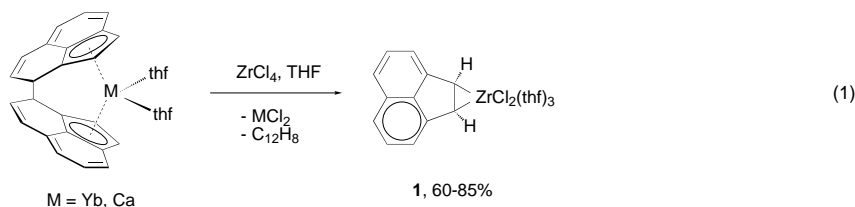
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2479–2482

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

Selektive katalytische Reduktion von NO durch NH<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen mit Hilfe von Mn-, Cr- und Cu-Oxiden auf einem Hombikat-TiO<sub>2</sub>-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 ZrCl<sub>4</sub> oder Me<sub>3</sub>SiCl unerwarteterweise unter Spaltung des Ansa-Bisacenylliganden 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-Bis(trimethylsilyl)acenaphthen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$ .



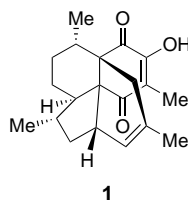
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2474–2477

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:** Ansa-Verbindungen • Lanthanoide • Metallacyclen • Metallocene • Zirkonium

**Kolumbianische Korallen** der Spezies *Pseudoptergorgia 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.



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

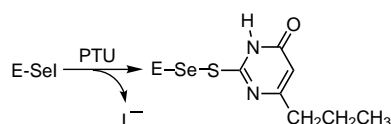
Totalsynthese von Colombiasin A

**Stichwörter:** Chinone • Cycloadditionen •  
Naturstoffe • Polycyclen • Totalsynthesen

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

### 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.

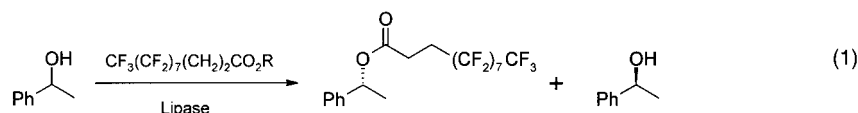
W.-W. du Mont,\* G. Mugesh,  
C. Wismach, P. G. Jones ..... 2547–2550

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

**Stichwörter:** Deiodinasen •  
Enzyminhibitoren • Selen •  
Selenoenzyme • Thyreostatika

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

**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 fluorierter und organischer Phase trennen.



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

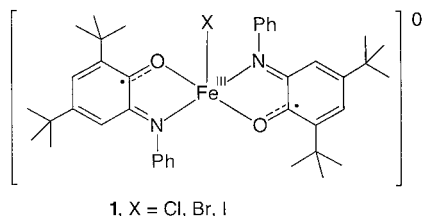
Enantiomerentrennung durch Extraktion nach Lipase-katalysierter, Enantiomer-selektiver Fluoracylierung

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

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

### Der Halogenidligand entscheidet

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



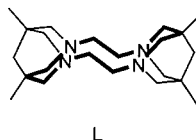
H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill,  
K. Wieghardt\* ..... 2552–2555

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

**Stichwörter:** Eisen • Elektronenstruktur •  
Mößbauer-Spektroskopie •  
Radikalliganden

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

**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 ( $68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zu kleineren Wellenlängen verschoben. Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan.



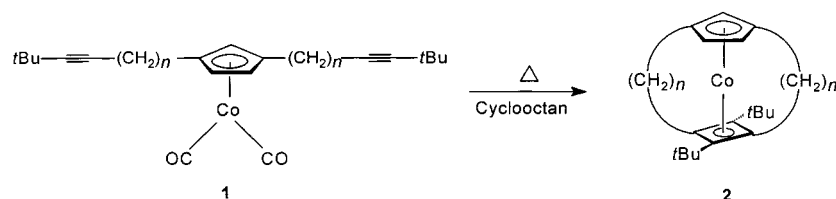
P. Comba,\* H. Pritzkow,  
W. Schiek ..... 2556–2559

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

**Stichwörter:** Kupfer • N-Liganden • UV/Vis-Spektroskopie

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

**Die templatgesteuerte Synthese** eines  $\pi$ -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**,  $n = 3, 4, 5$ .



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

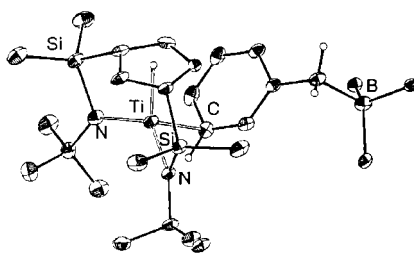
Eine neue Strategie zur Synthese endohedraler Metallocenophane

**Stichwörter:** Alkine • Cobalt • Cyclophane • Templatsynthesen

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



**Zwei Silylamido-Brücken** kennzeichnen die hier vorgestellten Di(silyl- $\eta$ -amido)cyclopentadienyltitan- und -zirconium-Komplexe und die entsprechenden kationischen Komplexe, die in Form ihrer  $[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Salze isoliert wurden (siehe Struktur des Titanderivats). 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.



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

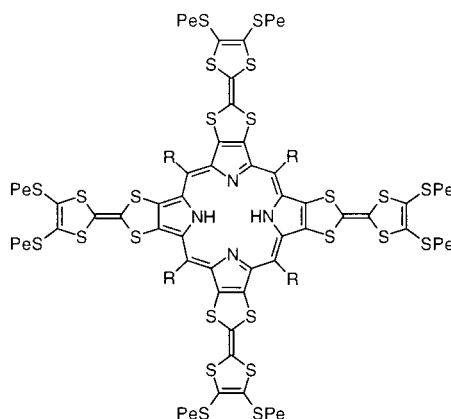
A New Type of Doubly Silylamido-Bridged Cyclopentadienyl Group 4 Metal Complexes

**Stichwörter:** Katalysatoren • N-Liganden • Polymerisationen • Titan • Zirkonium

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



**Gleich zwei Synthesewege** zu den ersten Tetrathiafulvalen-annelierten 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.



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

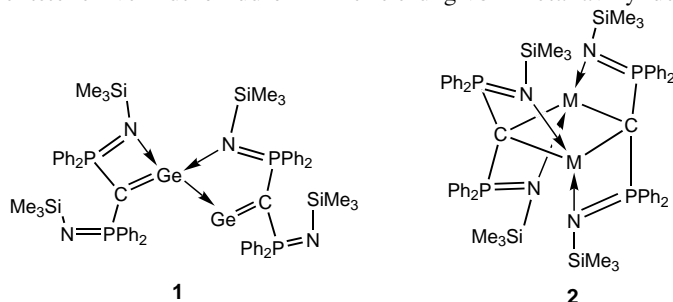
Tetrathiafulvaleno-Annelated Porphyrins

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie • EPR-Spektroskopie • Langmuir-Blodgett-Filme • Porphyrinoide • Tetrathiafulvalene

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



**Niedervalente Metallavinylidene**  $\text{M}=\text{C}$  sind selten, was auf ihre geringe Stabilität zurückzuführen ist. Als erstes stabiles Bis(germavinyliden) wurde **1** synthetisiert, ausgehend von  $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}(\text{thf})]$  und  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ . Die Dimetallacyclobutane **2** ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Sn}$ ) wurden ebenfalls hergestellt – sie entstehen vermutlich durch Dimerisierung von Metallavinyliden-Intermediaten.



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

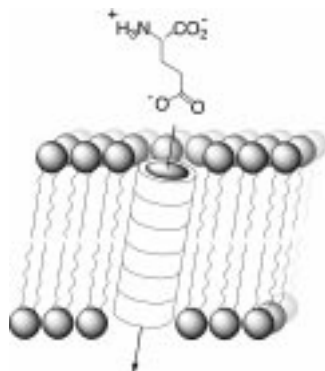
W.-P. Leung,\* Z.-X. Wang, H.-W. Li,  
T. C. W. Mak ..... 2569–2571

Bis(germavinylidene)  
 $[(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)]$  and  
 1,3-Dimetallacyclobutanes  
 $[\text{M}\{\mu^2\text{-C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )

**Stichwörter:** Blei • Germanium •  
Vinylidenliganden • Zinn



**Ab durch die Mitte:** Cyclische D,L- $\alpha$ -Peptide ordnen sich in Lipiddoppelschichten zu membrandurchspannenden Ionenkanälen an, die einen effizienten Transport von Glutaminsäure ermöglichen (siehe Bild). Der Molekültransport ist größen- 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

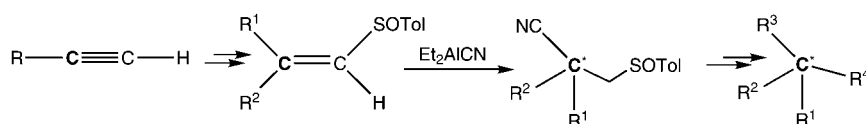
J. Sánchez-Quesada, H. Sun Kim,  
M. R. Ghadiri\* ..... 2571–2574

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. Sulfonierung der Alkine und anschließende Reduktion (oder Alkylierung) und Hydrocyanierung der entstandenen Vinylsulfoxide mit  $\text{Et}_2\text{AlCN}$  liefert Nitrile, die das erwünschte Stereozentrum enthalten. Die Nitrile werden dann weiter zu den Zielverbindungen umgesetzt (siehe Schema; Tol = 4-Tolyl).



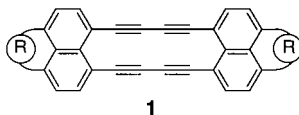
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2507–2509

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]annulenen **1** haben die Substituenten an den äußeren *peri*-Positionen: Einige Derivate sind sogar bei Temperaturen bis zu 190°C stabil, so das mit  $\text{R} = i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSi}i\text{Pr}_3$ .



*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  $\text{HNO}_3$  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

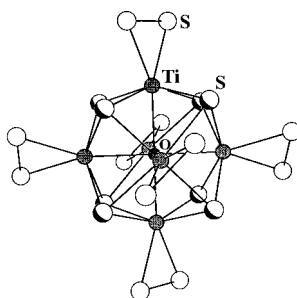
T. Witte, C. Bucher, F. Remacle,  
D. Proch, K. L. Kompa,  
R. D. Levine\* ..... 2580–2582

IR-UV Double-Resonance  
Photodissociation of Nitric Acid  
( $\text{HONO}_2$ ) 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  $\text{K}_2\text{S}_n$  und Ti, jedoch wurde zusätzlich  $\text{TiO}_2$  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

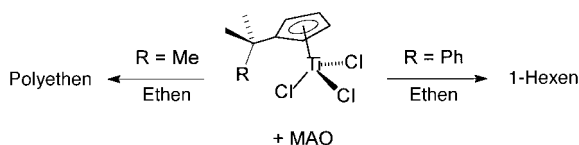


F. Q. Huang, J. A. Ibers\* .... 2583–2584

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 Arenseitenarm tragenden Cyclopentadienylliganden und die reversible Koordination dieses Arenrests an das Metallzentrum zurückzuführen zu sein.



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

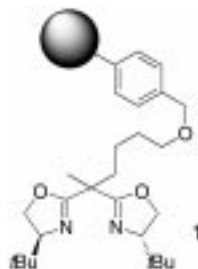
P. J. W. Deckers, B. Hessen,\*  
J. H. Teuben ..... 2584–2587

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 enantioselective 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 Enantioselectivität 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 Molekülmodell-darstellung der raschen Inversion dieser Verbindungen erweckt den Eindruck, das Halogenidion springe durch den Makrocyclen hindurch (siehe Schema).



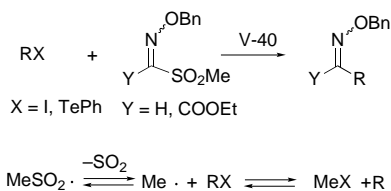
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2521–2524

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

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

**Stichwörter:** Fluktuierende Systeme •  
Halogene • Metallacyclen • 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 Alkylradikals an den Methansulfonyloximether.



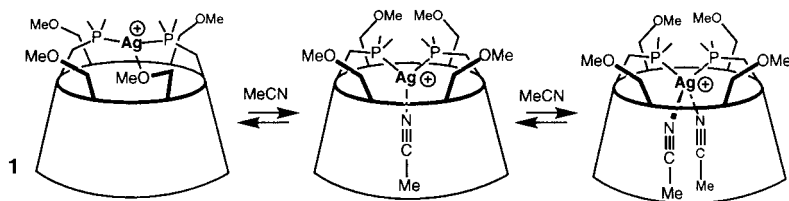
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2524–2526

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  $\alpha$ -Cyclodextrin-Silber-Komplex **1** kann reversibel einen oder zwei Acetonitrilliganden aufnehmen.



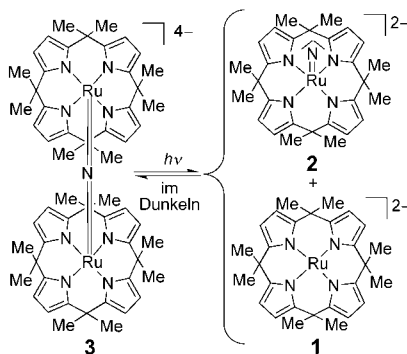
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2526–2529

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 Redox-eigenschaften beeinflussen, während ihre Photolabilität genutzt werden kann, um reversibel ein- in zweikernige Spezies umzuwandeln. So reagiert **2**, das Produkt der reversiblen Reduktion einer  $\text{Ru} \equiv \text{N}$ -Vorstufe, im Dunkeln mit **1** zu **3**, das durch Licht wieder in **1** und **2** gespalten wird.



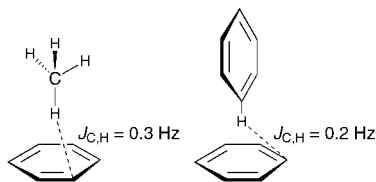
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2529–2531

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  $J_{\text{C,H}}$  bei van-der-Waals-Komplexen wie Methan-Benzol und (Benzol)<sub>2</sub> sein (siehe Bild).



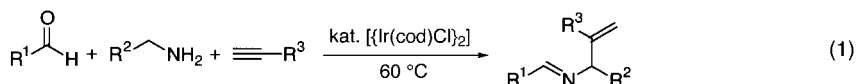
A. Bagno,\* G. Saielli,  
G. Scorrano ..... 2600–2602

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 Alkyns [Gl. (1)]. Dabei reagieren Aldehyd und Amin zunächst zu besagtem Imin, dessen Kupplung mit der Alkinkomponente dann das Produkt liefert.



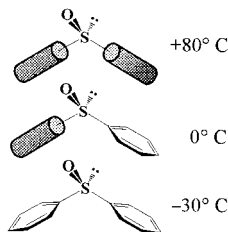
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2534–2536

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

**Die formal enantiotopen Phenylringe** von Ph<sub>2</sub>SO (C<sub>s</sub>-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<sup>-1</sup> wurden durch Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelt.



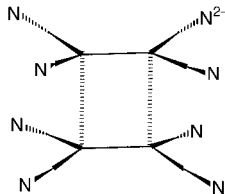
D. Casarini,\* L. Lunazzi,\*  
A. Mazzanti ..... 2604–2608

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

**Stichwörter:** Chiralität • NMR-  
Spektroskopie • Röntgenbeugung •  
Stereodynamik • Sulfoxide

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

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



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

Exceptionally Long (≥ 2.9 Å) C–C Bonds  
between [TCNE]<sup>•-</sup> Ions: Two-Electron,  
Four-Center π\*-π\* C–C Bonding in  
π-[TCNE]<sub>2</sub><sup>2-</sup>

**Stichwörter:** pi\*-pi\*-Bindung •  
Radikalanionen • Selbstorganisation •  
Supramolekulare Wechselwirkungen •  
Tetracyanoethylen

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



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

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

Inhalt

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



## WEB SITES

<a href="http://members.nbci.com/_XMCM/steffenweber/qc.html">http://members.nbci.com/ _XMCM/steffenweber/qc.html</a>	Quasikristallografie	<i>W. Steurer</i> ..... 2621
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------	------------------------------

## SERVICE

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

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

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