

ANGEWANDTE CHEMIE

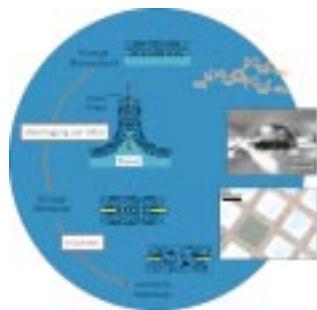
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/14

Seite 2625–2798

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt nanometerdünne elastische Membranen aus Polyisobuten-Sternpolymeren mit ionischen Kopfgruppen. Spreiten der Polymere auf einer Wasseroberfläche führt zu fluiden Monoschichten, die sich so auf durchbrochene Substrate übertragen lassen, dass sie die Öffnungen überspannen. Aggregation der ionischen Gruppen nach Übertragung führt zu einer Vernetzung und zur Bildung einer elastischen Membran. Diese lässt sich z.B. durch Anlegen eines einseitigen Überdrucks reversibel deformieren und könnte in mikromechanischen Bauteilen wie Membranventilen oder -pumpen verwendet werden. Erfahren Sie mehr hierüber in der Zuschrift von W. Goedel und F. Mallwitz auf S. 2716 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Ein glückliches Missgeschick: Nach dem versehentlich angewandten Motto „viel hilft viel“ lieferten hyperkatalytische Mengen eines Katalysators Polyacetylenfilme wie den, dessen transmissionselektronenmikroskopisches Bild hier gezeigt ist, und ebneten so den Weg zu neuen Erkenntnissen über leitfähige Polymere – letztlich erbrachte (legales) „Doping“ den Nobel-Preis für Chemie!



H. Shirakawa * 2642–2648

Die Entdeckung der Polyacetylenfilme – der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz)

Stichwörter: Chemische Dotierung · Leitfähige Materialien · Nobel-Aufsätze · Polyacetylen · Ziegler-Natta-Katalysatoren

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2574–2580

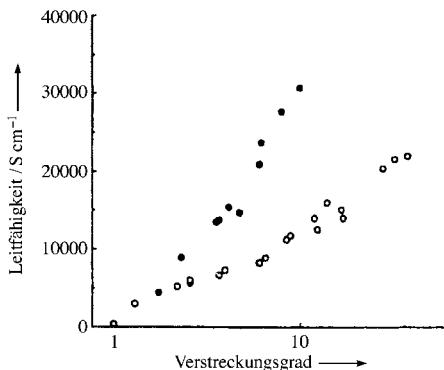
Keine Reinluftbedingungen nötig: Leitfähige Polymere vereinen die Eigenschaften von Kunststoffen, z.B. Flexibilität, mit Leitfähigkeiten, die mit denen von Halbleitern oder sogar Metallen vergleichbar sind. Mit der „Linien-Musterung“ genannten Technik können leitende Polymere in Form von Mustern auf einer Overheadfolie abgeschieden werden, dazu wird im Wesentlichen nur ein gewöhnlicher Laserdrucker benötigt. Flüssigkristall-Displays und Feldeffekt-Transistoren (siehe Bild) können so hergestellt werden, und zwar nicht in einem Reinluftlabor, sondern im Büro!



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2581–2590

Nob(e)les Plastik: Eine neue Generation von Materialien sind die leitfähigen Polymere. Sie weisen die elektrischen und optischen Eigenschaften von Metallen oder Halbleitern auf sowie die attraktiven mechanischen Eigenschaften und verfahrenstechnischen Vorteile von Polymeren. In der Abbildung ist die elektrische Leitfähigkeit von Iod-dotiertem Polyacetylen in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad gezeigt (●: Filme von 3–5 µm Dicke, ○: 25–30 µm Dicke).

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2591–2611



A. G. MacDiarmid* 2649–2659

„Synthetische Metalle“: eine neue Rolle für organische Polymere (Nobel-Vortrag)

Stichwörter: Flüssigkristalle · Leitfähige Materialien · Nanoelektronik · Nobel-Aufsätze · Polymere

A. J. Heeger* 2660–2682

Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag)

Stichwörter: Chemische Dotierung · Festkörperphysik · Leitfähige Materialien · Nobel-Aufsätze · Polyacetylen

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.

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 C1-C13-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer C-Aryl-glycosischen Bindung

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

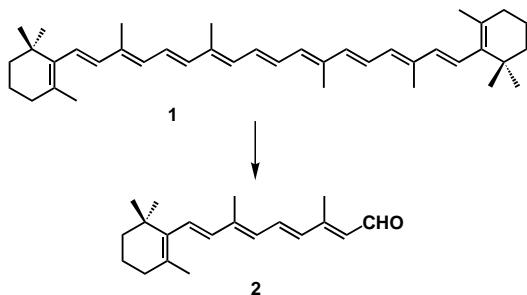
[NdI₂(thf)₅], der erste röntgenographisch nachgewiesene Neodymin(II)-Komplex

M. N. Bochkarev*,
I. L. Fedushkin, S. Dechert,
A. A. Fagin, H. Schumann*

From Split-Pool Libraries to Spatially Addressable Microarrays and Its Application to Functional Proteomic Profiling

N. Winssinger, J. L. Harris,
B. J. Backes, P. G. Schultz*

Ein kleiner Paradigmenwechsel: Das Enzym, das die zentrale Spaltung von β -Carotin **1** zu Retinal **2** katalysiert, ist entgegen der bisherigen Annahme keine Dioxygenase. Die Ergebnisse der Inkubation des Substratanaologons α -Carotin in Gegenwart von stark angereichertem $^{17}\text{O}_2$ und H_2^{18}O belegen einen Monooxygenase-Mechanismus.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2614–2617

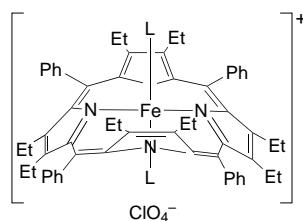
M. G. Leuenberger, C. Engeloch-Jarret,
W.-D. Woggon* 2684–2687

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

Stichwörter: Carotinoide · Enzymkatalyse · Isotopenmarkierung · Oxidationen · Reaktionsmechanismen · Spaltungsreaktionen

Der axiale Ligand bestimmt den Spinzustand von Eisen(III)-Porphyrrinkomplexen in Sattelkonformation (siehe Bild). Liganden L wie Imidazol und 4-Dimethylaminopyridin, die gewöhnlich ein starkes Ligandenfeld erzeugen, bewirken einen reinen $S = 1/2$ -Zustand, wohingegen THF einen reinen $S = 3/2$ -Zustand zur Folge hat. Intermediäre Liganden wie Pyridin und 4-Cyanpyridin liefern Komplexe, bei denen Spin-Crossover zwischen dem $S = 1/2$ - und dem $S = 3/2$ -Zustand beobachtet wurde.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2617–2620



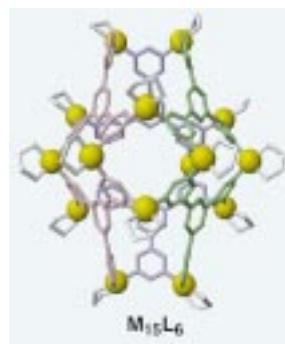
T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Yamaguchi,
M. Takahashi,* M. Takeda,
M. Nakamura* 2687–2690

Saddle-Shaped Six-Coordinate Iron(III) Porphyrin Complexes Showing a Novel Spin Crossover between $S = 1/2$ and $S = 3/2$ Spin States

Stichwörter: Eisen · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie · Porphyrinoide · Spin-Crossover

Ein einziges Positionsisomer wurde bei der Selbstorganisation von 21 Komponenten erhalten. Die Ligandenkomponente L ist ein „molekularer Dreispiß“ mit fünf Koordinationsstellen, der mit $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})]$ (en = Ethyldiamin) als Metallkomplexkomponente M das im Bild gezeigte hexaedrische M_{15}L_6 -Gerüst aufbaut. Dieser supramolekulare Komplex weist drei Spalten auf, in denen reversibel Gastmoleküle gebunden werden können.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2620–2622



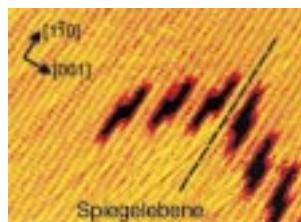
K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa,
K. Biradha, M. Fujita* 2690–2692

Molecular Paneling by Coordination: An M_{15}L_6 Hexahedral Molecular Capsule having Clefts for Reversible Guest Inclusion

Stichwörter: Molekulare Erkennung · Palladium · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

Eine Oberflächenrekonstruktion, die durch die Adsorption einer chiralen molekularen Schicht (2,5,8,11,14,17-Hexa-(*tert*-butyl)decacyclen) auf einer ausgedehnten, flachen Metalloberfläche ($\text{Cu}\{110\}$) ausgelöst wird, führt zu der Bildung von chiralen Kink-Plätzen (siehe rastertunnelmikroskopische Aufnahme). Vermutlich induzieren die adsorbierten Moleküle Chiralität in die achirale Oberfläche.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2623–2626

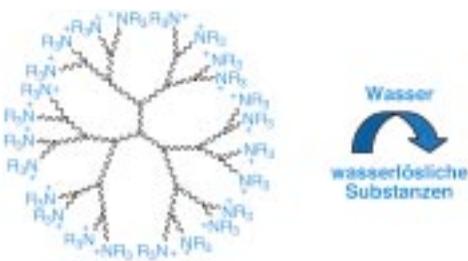


M. Schunack, E. Lægsgaard,
I. Stensgaard, I. Johannsen,
F. Besenbacher* 2693–2696

A Chiral Metal Surface

Stichwörter: Chiralität · Grenzschichten · Monoschichten · Nanostrukturen · Rastersondenverfahren

 **Wasserlösliche Dendrimere** wurden synthetisiert, indem phosphorhaltige Dendrimere mit hydrophilen Endgruppen versehen wurden. Diese Dendrimere bilden bei sehr niedrigen Konzentrationen steife Hydrogele (siehe Bild), in denen Säuren oder Metallionen eingeschlossen werden können. Die Struktur der Gele wurde durch Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie untersucht.



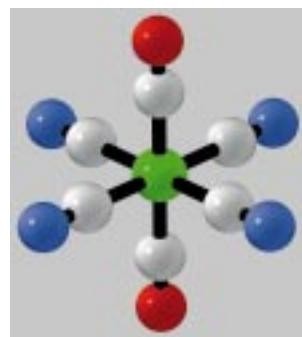
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2626–2629

C. Marmillon, F. Gauffre,
T. Gulik-Krzywicki, C. Loup,
A.-M. Caminade,* J.-P. Majoral,*
J.-P. Vors, E. Rump 2696–2699

Organophosphorus Dendrimers as New Gelators for Hydrogels

Mehr als ein Jahrhundert nach der ersten Synthese von $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ wurde $[Fe^{II}(CN)_5(CO)]^{3-}$ beschrieben, in dem ein CN-Ligand gegen CO ausgetauscht ist. Erst ein weiteres Jahrhundert später wurde nun *trans*- $[Fe^{II}(CN)_4(CO)_2]^{2-}$ (siehe Bild) erhalten, in dem ein weiterer CN-Ligand gegen CO ausgetauscht ist; dabei ist dieser anionische Komplex sehr leicht durch Reaktion von $FeCl_2$ mit NaCN in Wasser in einer CO-Atmosphäre zugänglich. $[Fe(CN)_x(CO)_y]$ -Komplexe sind als Modellverbindungen für das aktive Zentrum von Hydrogenasen von Interesse.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2629–2631

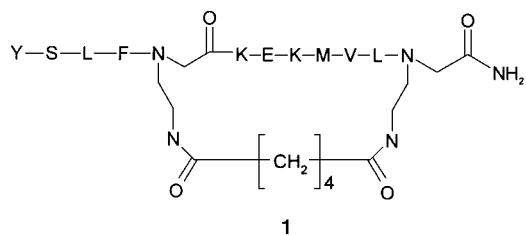


Stichwörter: Dendrimere • Gele • Phosphor • Polykationen • Supramolekulare Chemie

J. Jiang, S. A. Koch* 2699–2701

trans- $[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$, a 21st Century $[Fe(CN)(CO)]$ Compound

Effektive Strukturmimetika eines funktionell wichtigen Epitops des aus Plasmoidien (den Malariaerreger) stammenden Proteins MSP-1 sind cyclische Peptide des Typs **1**. Sie ahnen die Wechselwirkung von MSP-1 mit menschlichen Erythrozyten nach und können die Bildung parasitenspezifischer monoklonaler Antikörper auslösen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2631–2635

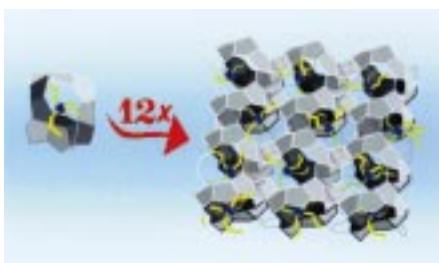
Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Carbonylkomplexe • C-Liganden • Cyanide • Eisen

E. Lioy,* J. Suarez, F. Guzmán,
S. Siegrist, G. Pluschke,
M. E. Patarroyo* 2701–2706

Synthesis, Biological, and Immunological Properties of Cyclic Peptides from *Plasmodium Falciparum* Merozoite Surface Protein-1

Tetrapropylammonium(TPA)-haltige Vorstufen sind die Bausteine bei der Silicalitkristallisation. In den ersten Schritten entstehen durch geordnete Zusammenlagerung der Vorstufen quaderförmige Silicalitt nanopartikel (siehe Bild). Diese Nanoblocke weisen die Topologie von Zeolith MFI auf und spielen eine Schlüsselrolle bei der TPA-gesteuerten Kristallisation von Zeolithen ausgehend von mono- und polymeren Siliciumquellen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2637–2640



Stichwörter: Antikörper • Cyclopeptide • Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen • Malaria • Peptide

C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann,
S. Kremer, R. Ravishankar,
C. J. Y. Houssin, B. L. Mojat,
R. A. van Santen, P. J. Grobet,
P. A. Jacobs, J. A. Martens* . 2707–2710

Zeosil-Nanoblocke: Baueinheiten in der nPr_4N^+ -gesteuerten Synthese von Zeolith MFI

Stichwörter: Aggregation • Silicate • Wirt-Gast-Systeme • Zeolithe

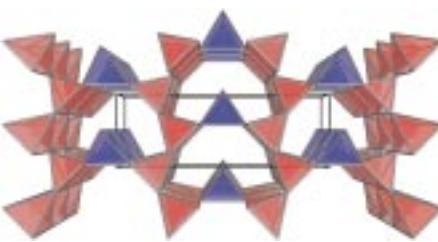
Eine neue Klasse von chromogenen Ionophoren zur Anionenbestimmung wurde mit 1,3,5-Triaryl-pent-2-en-1,5-dionen entwickelt. Diese Stoffklasse bildet gelbe Lösungen, deren Farbe sich bei Anwesenheit bestimmter anorganischer Anionen oder Nucleotide nach Magentarot ändert. Besonders deutlich ist die Reaktion mit ATP, und deshalb können diese Verbindungen als Farbindikatoren für die visuell durchführbare Bestimmung von ATP eingesetzt werden. Das Bild zeigt von links nach rechts Lösungen eines Derivats in Gegenwart von GMP, ADP und ATP.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2640–2643

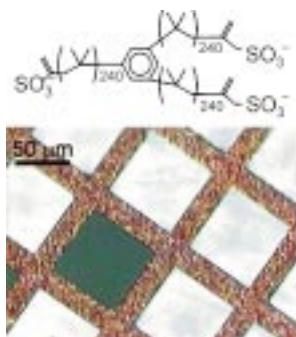
Extreme Reaktionsbedingungen

führen zur Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$. Dessen Kristallstruktur (siehe Abbildung) ist im Unterschied zu der Normaldruckmodifikation $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ nicht ausschließlich aus PN_4 -Tetraedern, sondern sowohl aus PN_4 -Tetraedern (blau) als auch aus tetragonalen PN_5 -Pyramiden (rot) aufgebaut. Das Strukturelement der tetragonalen PN_5 -Pyramide wurde bislang noch nicht beobachtet.



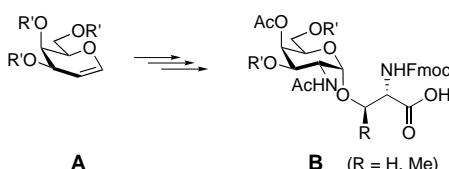
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2643–2645

Durch Spreiten eines hydrophoben flüssigen Sternpolymers mit ionischen Endgruppen und anschließenden Transfer des gebildeten Films auf durchbrochene Substrate wurden ultradünne, freitragende, elastische Membranen präpariert (siehe Abbildung), die mindestens über mehrere Monate stabil sind.



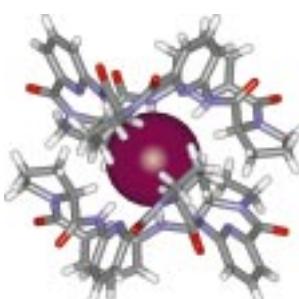
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2645–2647

Durch basenkatalysierte Glycosylierung wird ein neuer allgemeiner Weg zur Herstellung von O-Glycanen des Mucin-Typs eröffnet. Ausgehend von Glycalen vom Typ **A** sind selektiv die α -verknüpften 2-Acetamidoglycosyl-Aminosäuren **B** zugänglich ($\text{Fmoc} = 9\text{-Fluorenylmethoxycarbonyl}$).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2654–2657

Ein neutraler Rezeptor, der auch in wässrigen Lösungen Anionen über Wasserstoffbrücken bindet, ist das hier vorgestellte Cyclopeptid. Dies ist auf die besondere Komplexstruktur zurückzuführen, bei der die Anionen effektiv vom umgebenden Lösungsmittel abgeschirmt werden, wie an der gezeigten Struktur des Iodidkomplexes zu erkennen ist.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2648–2651

F. Sancenón, A. B. Descalzo,
R. Martínez-Máñez,* M. A. Miranda,
J. Soto 2710–2713

Ein colorimetrischer ATP-Sensor auf
1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dion-Basis

Stichwörter: Chromophore ·
Cyclisierungen · Ketone · Nucleotide ·
Sensoren

K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker,
W. Schnick* 2713–2716

Hochdrucksynthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ bei
11 GPa und 1500 °C in einer Multianvil-
Apparatur: ein binäres Phosphor(v)-nitrid
mit einer Raumnetzstruktur aus
 PN_4 -Tetraedern und tetragonalen
 PN_5 -Pyramiden

Stichwörter: Festkörperstrukturen ·
Hochdruckchemie · Nitride ·
Phasenumwandlungen · Phosphor

F. Mallwitz, W. A. Goedel* 2716–2718

Physikalisch vernetzte, ultradünne,
elastische Membranen

Stichwörter: Dünne Filme ·
Grenzflächen · Membranen ·
Polymere · Tenside

G. A. Winterfeld,
R. R. Schmidt* 2718–2721

Nitroglycal-Verknüpfung: ein breit
anwendbarer und effizienter Weg zur
Synthese von O-Glycanen

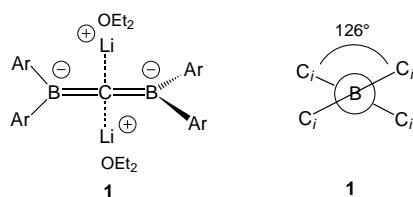
Stichwörter: Glycale · Glycopeptide ·
Glycosylierungen · Michael-Additionen ·
Mucine

S. Kubik,* R. Goddard, R. Kirchner,
D. Nolting, J. Seidel 2722–2725

Ein aus L-Prolin und
6-Aminopicolinsäure aufgebautes
cyclisches Hexapeptid bindet Anionen in
Wasser

Stichwörter: Anionenrezeptoren ·
Cyclopeptide · Konformationsanalyse ·
Supramolekulare Chemie

Um bis zu 36° weichen die Ebenen aus den endständigen B-Gerüstatomen und ihren Nachbarn (*ipso*-C-Atomen) bei den Tetraaryl-1,3-diborataallen in den Kontaktionen-tripeln **1** von der für Allene charakteristischen Orthogonalität ab. Die sterische Hinderung zwischen *ortho*-Methylgruppen, die durch Wechselwirkungen zwischen den Lithium-Gegenionen und den π -Elektronen der Arylringe induziert wird, und die leichte Verdrillbarkeit des Grundgerüsts sind die Ursachen der ungewöhnlichen Geometrien. Ar = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl u.a.



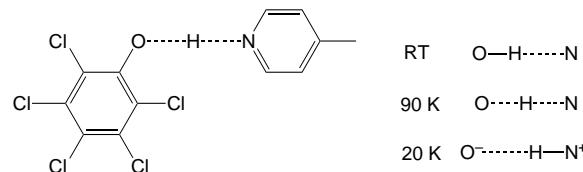
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2662–2665

Y. Sahin, M. Hartmann, G. Geiseler,
D. Schweikart, C. Balzereit, G. Frenking,
W. Massa, A. Berndt* 2725–2728

Nichtorthogonale Dilithium-1,3-diborataallene mit planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen

Stichwörter: Anionen · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Koordinationschemie · Sterische Hinderung

Über eine Distanz von 0.1 \AA konnte das Proton in der O-H-N-Wasserstoffbrücke des Addukts 4-Methylpyridin·Pentachlorphenol allein durch Variation der Temperatur verschoben werden (siehe Schema). Bei ca. 90 K befindet es sich exakt in der Mitte zwischen dem O- und dem N-Atom, wie durch schrittweise Verfolgung der Protonenwanderung durch temperaturabhängige Einkristall-Neutronenbeugung nachgewiesen werden konnte.



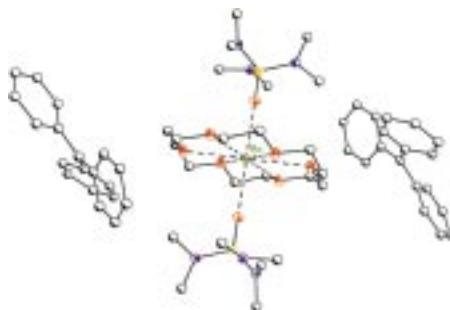
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2651–2654

T. Steiner,* I. Majerz,*
C. C. Wilson* 2728–2731

Erste Charakterisierung einer O-H-N-Wasserstoffbrücke mit genau zentriertem Proton

Stichwörter: Neutronenbeugung · Protonentransfer · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

Unterschiede in der Anionbasizität spielen offenbar eine entscheidende Rolle bei der Bildung des ersten ionisch aufgebauten Bariumtriphenylmethanids (siehe Struktur; Ba: grün, O: rot, P: gelb, N: blau) sowie einer neuen, durch eine Etherspaltung hervorgehenden heteroleptischen Vinyletherverbindung.



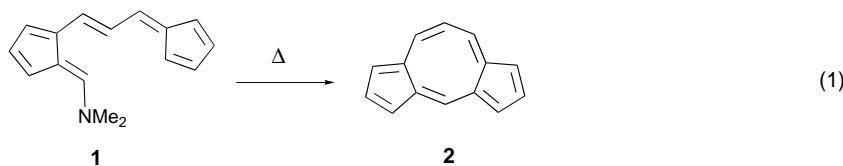
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2658–2660

J. S. Alexander,
K. Ruhlandt-Senge* 2732–2734

Bariumtriphenylmethanid: Untersuchung der Anionenbasizität

Stichwörter: Carbanionen · Erdalkalimetalle · Ionenpaare · Triphenylmethan

14 π -Elektrocyclisierung über die beiden Pentafulvenoid-Einheiten erfolgt beim Erhitzen von **1** zum Dicyclopenta[*a,d*]cycloocten **2** [Gl. (1)]. Dieser nichtalternierende Kohlenwasserstoff weist diatropen Ringstrom auf und hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem längstwelligen Maximum bei 767 nm.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2660–2662

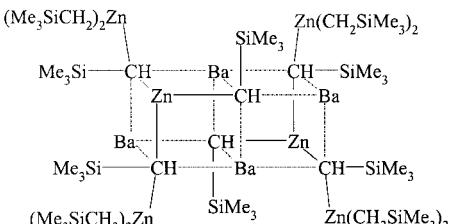
M. Oda,* Y. Sakamoto, T. Kajioka,
T. Uchiyama, R. Miyatake,
S. Kuroda* 2734–2736

Dicyclopenta[*a,d*]cycloocten: ein [14]Annulen mit zwei überbrückenden Einfachbindungen

Stichwörter: Annulene · Aromatizität · Dichtefunktionalrechnungen · Elektrocyclische Reaktionen · Kohlenwasserstoffe

Transmetallierungen von Zinkaten gelingen nur mit aktiviertem Barium. Intermediär gebildetes Dialkylbarium metalliert noch in Lösung vorhandene Zinkat-Ionen und führt so zur Bildung tetraanionischer Triszinkat-Liganden, die die Ba-C-Bindungen eines $\text{Ba}_4\text{Zn}_2\text{C}_6$ -Doppelwürfels sterisch abschirmen (siehe Struktur).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2666–2668

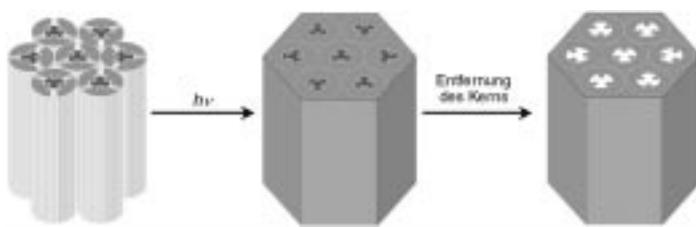


M. Westerhausen,* C. Gückel,
P. Mayer 2736–2739

Synthese und Struktur eines dimeren Alkyldibariumtriszinkates mit tetraanionischem Triszinkat-Liganden und einem ungewöhnlichen zentralen $\text{Ba}_4\text{Zn}_2\text{C}_6$ -Doppelwürfel

Stichwörter: Barium · Käfigverbindungen · Metallierungen · Polyanionen · Zink

Des Polymers Kern (wird zum Schluss entfernt): Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen einem Benzotri(imidazol)-Derivat und einer polymerisierbaren Alkoxybenzoësäure führen zur Bildung supramolekularer hexagonaler columnarer Flüssigkristalle. Durch lichtinduzierte Polymerisation und anschließendes Entfernen des Benzotri(imidazol)-Kerns entsteht hieraus ein poröses Polymer mit hexagonalen Kanälen (siehe schematische Darstellung).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2669–2671

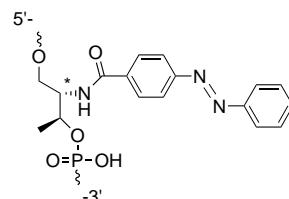
H.-K. Lee, H. Lee, Y. H. Ko, Y. J. Chang,
N.-K. Oh, W.-C. Zin,
K. Kim * 2741–2743

Synthesis of a Nanoporous Polymer with Hexagonal Channels from Supramolecular Discotic Liquid Crystals

Stichwörter: Flüssigkristalle · Polymere · Supramolekulare Chemie · Templatzsynthesen · Wasserstoffbrücken

Eine Schmelzpunkterniedrigung um 21.5°C wird bei einem Duplex induziert, dessen einer Strang durch zwei D-Threoninol-Azobenzol-Einheiten modifiziert ist (siehe Bild), wenn mit UV-Licht die *trans* → *cis*-Isomerisierung der N-N-Doppelbindung ausgelöst wird. Der dissozierte Duplex bildet sich nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht aus den beiden Einzelsträngen zurück.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2671–2673



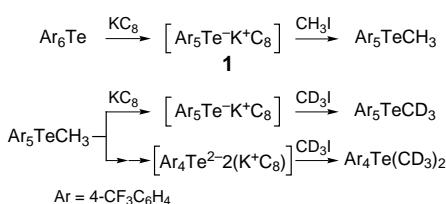
H. Asanuma,* T. Takarada, T. Yoshida,
D. Tamaru, X. Liang,
M. Komiyama * 2743–2745

Enantioselective Incorporation of Azobenzenes into Oligodeoxyribonucleotide for Effective Photoregulation of Duplex Formation

Stichwörter: Azoverbindungen · DNA-Strukturen · Isomerisierungen · Nucleotide · Photochemie

Das intercalierte Kaliumion ist der Grund für die Reaktivität von $\text{Ar}_5\text{Te}^- \text{K}^+ \text{C}_8$ **1**, das durch Spaltung einer der Te-C-Bindungen von Ar_6Te mit KC_8 entsteht (siehe Schema). **1** reagiert quantitativ mit CH_3I zu Ar_5TeCH_3 , das z.B. aus $\text{Ar}_5\text{Te}^- \text{Li}^+$ nicht zugänglich ist. Die Te-C(CH_3)-Bindung von Ar_5TeCH_3 wird leichter als die anderen Te-C-Bindungen gespalten, und die Bildung von $\text{Ar}_4\text{Te}(\text{CD}_3)_2$ spricht für das hypervalente Dianion $\text{Ar}_4\text{Te}^{2-}$ als Intermediat.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2674–2676



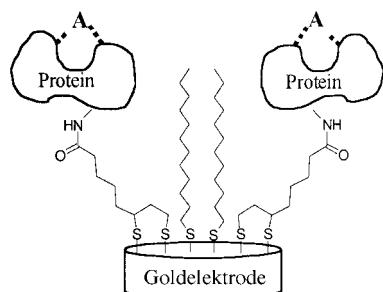
M. Miyasato, M. Minoura,
K.-y. Akiba * 2746–2748

Cleavage of Tellurium – Carbon Bonds of Hexavalent Organotellurium Compounds by Potassium Graphite

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen · Intercalierungen · Spaltungsreaktionen · Tellur

Empfindliche Repressoren: Die konformativen Änderungen, die beim lac-Repressorprotein erfolgen, wenn es einen Induktor bindet, wurden für die Entwicklung eines Biosensors genutzt, der die Detektion der entsprechenden Operatorsequenz oder spezifischer Induktoren erlaubt. Ein kapazitiver Signalwandler wurde verwendet, um diese konformativen Änderungen zu einem messbaren Signal umzusetzen, wobei das Protein durch kovalente Bindung auf einer Goldelektrode immobilisiert wurde (siehe Bild, A = Induktor oder DNA).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2676–2678



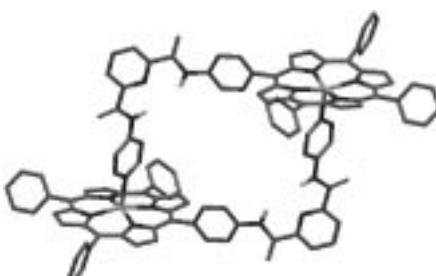
I. Bontidean, A. Kumar, E. Csöregi,
I. Yu. Galaev,
B. Mattiasson* 2748–2750

Highly Sensitive Novel Biosensor Based
on an Immobilized lac Repressor

Stichwörter: Biosensoren • DNA-Erkennung • Kapazitätsmessung • Proteine

Reversible Zink-Pyridin-Koordination und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen wurden für den Aufbau eines [2]Rotaxans aus drei Komponenten genutzt: Kooperative Effekte bei der Makrocyclisierung zum Porphyrindimer (siehe Bild) bewirken eine außerordentliche Stabilität dieses Systems. Die kinetische Labilität der Zink-Porphyrin-Wechselwirkung bedingt jedoch, dass sich das Dimer im dynamischen Gleichgewicht mit seinem Monomer befindet, und dies wurde für den Aufbau des [2]Rotaxans genutzt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2678–2682



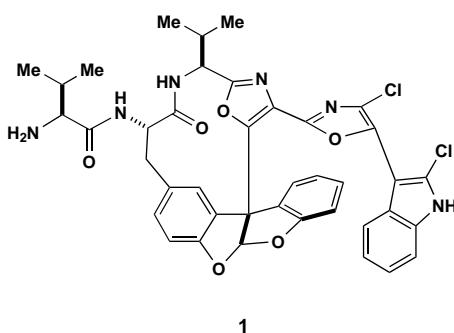
C. A. Hunter,* C. M. R. Low,
M. J. Packer, S. E. Spey, J. G. Vinter,
M. O. Vysotsky, C. Zonta 2750–2754

Noncovalent Assembly of [2]Rotaxane Architectures

Stichwörter: Nichtkovalente Wechselwirkungen • Porphyrinoide • Rotaxane • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

Eine ähnliche Zusammensetzung, aber topographisch unterschiedlich: Nur eine Bindung und ein Wasserstoffmolekül unterscheidet **1** von dem bioaktiven Peptidmetaboliten Di-azoniamid A; beide sind toxisch gegen humane Tumorzellen, vermutlich aber mit einem unterschiedlichen Wirkungsmechanismus. Die Suche nach vollsynthetischen Di-azoniamiden geht weiter.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2682–2685



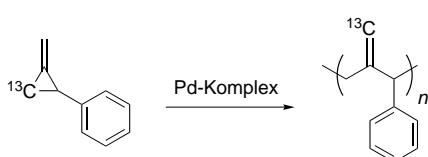
J. Li, X. Chen, A. W. G. Burgett,
P. G. Harran* 2754–2757

Synthetic seco Forms of
(–)-Diazonamide A

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Naturstoffe • Stickstoffheterocyclen • Tumortherapeutika • Umesterungen

 **Selektive 2,1-Insertion** des Monomers und anschließende Eliminierung des β -Kohlenstoffatoms der wachsenden Polymerkette – dies ist der Vorschlag für den Mechanismus einer neuen Polymersynthese, die über die Ringöffnung des Monomers verläuft. Ein Palladiumkomplex unterstützt diese Ringöffnungs-Polymerisation von 1-Methylen-2-Arylcyclopropanen zu Polymeren, die in jeder Wiederholungseinheit eine Vinylidengruppe enthalten (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2685–2688



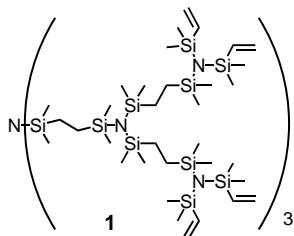
D. Takeuchi, S. Kim,
K. Osakada* 2757–2760

Ring-Opening Polymerization of
1-Methylene-2-phenylcyclopropane
Catalyzed by a Pd Complex To Afford
Regioregulated Polymers

Stichwörter: Cyclopropane • N-Liganden • Palladium • Polymere • Ringöffnungs-Polymerisation

Nanophasenseparation in der nematischen Phase durch kontrollierte Synthese zu erreichen, stellt eine große Herausforderung dar. Die Verwendung von multipodalen Carbosilazanen und Dendrimeren wie **1** in Verbindung mit lateral verknüpften Mesogenen ermöglicht systematische Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von solchen nematischen Flüssigkristallen bei Raumtemperatur.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2688–2690



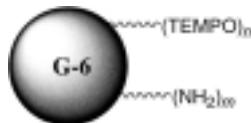
R. Elsäßer, G. H. Mehl,* J. W. Goodby, M. Veith 2760–2762

Nematic Dendrimers Based on Carbosilazane Cores

Stichwörter: Dendrimere • Flüssigkristalle • Silicium

Kein Tempolimit: PAMAM-Dendrimere der sechsten Generation wurden mit bis zu 198 TEMPO-Gruppen (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpipridin-1-oxyl) funktionalisiert (siehe Bild); sie können EPR-inaktive Hydroxylamine zu EPR-aktiven Nitroxiden reoxidieren, was sie interessant für Anwendungen in der EPR-Bildgebung macht.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2690–2692

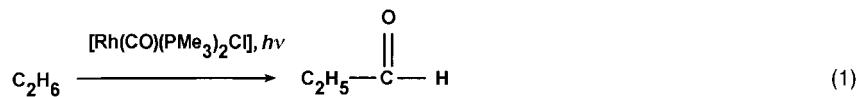


A. T. Yordanov, K.-i. Yamada, M. C. Krishna, J. B. Mitchell, E. Woller, M. Cloninger, M. W. Brechbiel* 2762–2764

Spin-Labeled Dendrimers in EPR Imaging with Low Molecular Weight Nitroxides

Stichwörter: Dendrimere • EPR-Spektroskopie • Oxidationen • Radikale • Reduktionen

Praktische Photokatalyse: Mit dem Rhodium-Katalysator $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]$ wird in überkritischem Ethan oder in Kohlendioxid-Ethan-Mischungen Ethan photochemisch zu Propionaldehyd umgesetzt [Gl. (1)]. Kohlendioxid kann in einer Nebenreaktion mit dem Katalysator zu OPMe_3 und $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ oder $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ reagieren.



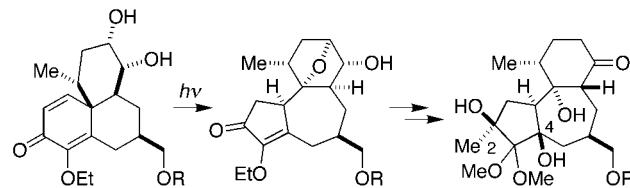
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2692–2694

T. E. Bitterwolf,* D. Lukmanova Kline, J. C. Linehan, C. R. Yonker, R. S. Addleman 2764–2766

Photochemical Carbonylation of Ethane under Supercritical Conditions

Stichwörter: Carbonylierungen • Photochemie • Photokatalyse • Rhodium • Überkritische Flüssigkeiten

Licht als Reagens: Eine hochfunktionalisierte Struktur, die als Daphnan-Templat dient, wurde durch photoinduzierte Umlagerung einer 2,5-Cyclohexadienonen-Einheit in einem tricyclischen Ringsystem aufgebaut (siehe Schema). Diese Methode sollte sich nicht nur für die Totalsynthese von Resiniferatoxin und anderen Daphnanen nutzen lassen, sondern auch den Zugang zu anderen Templayten für den Aufbau komplexer Analoga ermöglichen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2694–2697

S. R. Jackson, M. G. Johnson, M. Mikami, S. Shiokawa, E. M. Carreira* 2766–2769

Rearrangement of a Tricyclic 2,5-Cyclohexadienone: Towards a General Synthetic Route to the Daphnanes and (+)-Resiniferatoxin

Stichwörter: Photochemie • Synthesedesign • Synthesemethoden • Umlagerungen

Eine neue Immobilisierungsmethode für enantioselektive Katalysatoren wurde entwickelt, die auf der kombinierten Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und komprimiertem CO₂ beruht. Unter Durchflussbedingungen wurde bei der enantioselektiven Ni-katalysierten Hydrovinylierung von Styrol über mehr als 60 h stabiler Umsatz und asymmetrische Induktion erreicht. Die ionische Flüssigkeit löst den metallorganischen Komplex unter Aktivierung und steuert seine katalytischen Eigenschaften, während das komprimierte CO₂ den Massentransfer erleichtert und die kontinuierliche Prozessführung ermöglicht (siehe schematische Darstellung).



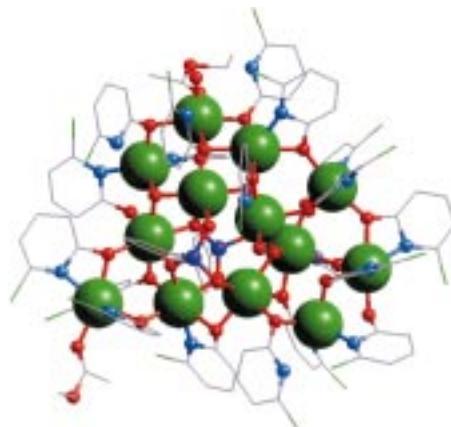
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2697–2699

A. Bösmann, G. Franciò, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner,* P. Wasserscheid * 2769–2771

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

Stichwörter: Enantioselektivität • Homogene Katalyse • Ionische Flüssigkeiten • Kohlendioxid • Überkritische Flüssigkeiten

Die Addition eines Coliganden bei Reaktionen von Phosphonaten mit Salzen später 3d-Metalle liefert besser lösliche und leichter verarbeitbare Materialien wie den hier gezeigten {Co₁₃}-Käfig (Co: grün, P: violett). Die Struktur enthält zwei zentrale PhPO₃²⁻-Liganden, umhüllt von einer sechskernigen Cobalthelix, die wiederum von sieben weiteren Cobaltzentren umgeben ist.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2700–2703

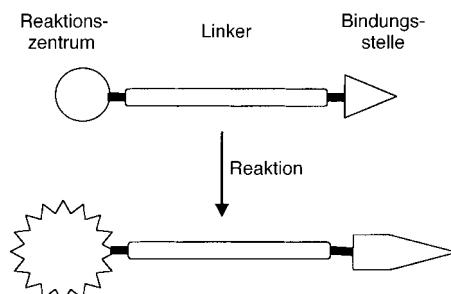
E. K. Brechin, R. A. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P. A. Tasker,* R. E. P. Winpenny * 2772–2775

Polymetallic Cobalt and Manganese Cages with Phosphinate and Phosphonate Ligands

Stichwörter: Clusterverbindungen • Cobalt • Phosphonat-Liganden • P-Liganden

 **Eine Signalverstärkung** von einem Reaktionszentrum zu einer Wasserstoff-Bindungsstelle tritt auf, wenn beide über eine Azobrücke (Linker) verknüpft sind (siehe schematische Darstellung). Rechnungen zufolge nimmt die Stärke der Bindung von Ammoniumionen an eine Pyrroleinheit in einer Iminiumverbindung mit der Länge der Azobrücke zwischen den beiden Stellen zu. Erklären lässt sich dieses überraschende Ergebnis mit Resonanzeffekten und mit der größeren elektronenziehenden Wirkung längerer Azobücken.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2703–2705

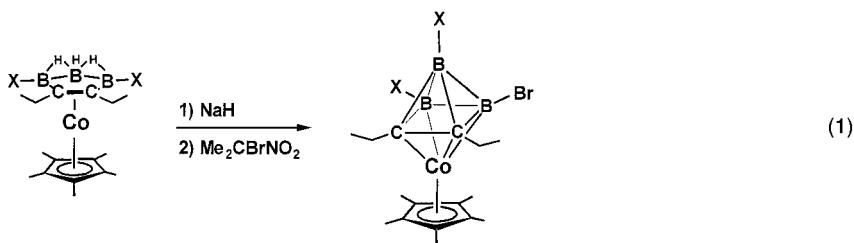


I. Chao,* T.-S. Hwang 2775–2777

Remote Communication between Charge Centers and Hydrogen-Bonding Sites: Possibility for a Signal Transducer?

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Azoverbindungen • Donor-Acceptor-Systeme • Through-Bond-Wechselwirkungen • Wasserstoffbrücken

Wasserstoff-Halogen-Austausch erleichtert die zuvor unbekannte oxidative Umwandlung eines *nido*- in ein *closو*-Metallacarboran mit sechs Eckpunkten [Gl. (1); X = Cl, Br]. Die einzelnen Schritte, die zu neuartigen Clustertypen führen, sind: oxidative Käfigbildung, Trennung der beiden C-Atome durch thermische Umlagerung, reduktive Öffnung des Käfigs und Käfigvergrößerung durch Bor-Insertion.

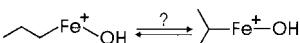


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2705–2707

H.-J. Schanz, M. Sabat,
R. N. Grimes * 2777–2779

nido \leftrightarrow *closو* Interconversion of Six-Vertex Metallacarboranes: Access to CoC₂B₃ and CoC₃B₄ Clusters with Nonadjacent Carbon Atoms

Bei der im Verlauf einer Fe⁺-vermittelten Dehydrierung stattfindenden Isomerisierung *n*-Propyl \rightleftharpoons Isopropyl (siehe Schema) verbleiben die beiden konstitutionell gleichwertigen Methylgruppen durch agostische Wechselwirkungen nichtäquivalent. Details der H/D-Äquilibrierung wurden durch Tandem-Massenspektrometrie-Untersuchungen verschiedener deuterierter Substrate aufgeklärt.



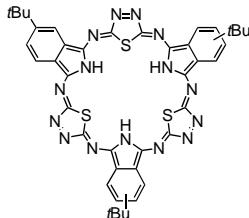
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2708–2710

Stichwörter: Bor · Carborane · Cobalt · Käfigverbindungen · Umlagerungen

C. Trage, W. Zummack, D. Schröder,
H. Schwarz * 2780–2782

Inherent Asymmetry of Constitutionally Equivalent Methyl Groups in the H/D Equilibration of *n*- and *i*-C₃H₇Fe(OH)⁺ Complexes

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Eisen · Reaktionsmechanismen · Wasserstofftransfer



N. Kobayashi,* S. Inagaki, V. N. Nemykin,
T. Nonomura 2782–2784

A Novel Hemiporphyrhazine Comprising Three Isoindolediimine and Three Thiadiazole Units

Stichwörter: Heterocyclen · Kondensationen · Makrocyclen · Phthalocyanine

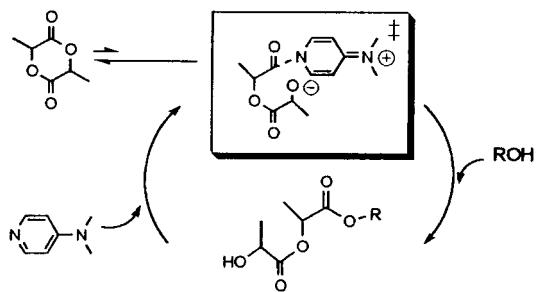
F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller,
T. Glauser, J. L. Hedrick * .. 2784–2787

New Paradigms for Organic Catalysts:
The First Organocatalytic Living
Polymerization

Gleich drei Metallionen (Ni oder Cu) werden in den Makrocyclus der hier beschriebenen Hemiporphyrhazine (Beispiel siehe Bild) eingebaut, die durch 3+3-Cyclisierung aus je drei Einheiten Isoindoldiimin und 2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazol entstehen. Die 3+3-Cyclisierung ist besonders bemerkenswert, da z.B. mit Diaminotriazolen nur die 2+2-Produkte entstehen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2710–2712

Ohne Metallionen kommt die lebende Ringöffnungs-Polymerisation (ROP, schematisch dargestellt) von Lactid aus, wenn stark basische Amine wie 4-(Dimethylamino)pyridin als Umesterungskatalysatoren verwendet werden. Die Zugabe des Katalysators allein genügt aber noch nicht, es muss noch ein Nucleophil (z. B. ein Alkohol) zugegeben werden, das die eigentlich initiiierende Spezies darstellt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2712–2715

Stichwörter: Katalysatoren · Lactid · Polymerisationen · Ringöffnungs-Polymerisation · Umesterungen

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

* Korrespondenzautor



Metal Oxide Chemistry and Synthesis	Jean-Pierre Jolivet	<i>M. H. Dickman</i> 2789
Principles of Molecular Mechanics	Katsunosuke Machida	<i>P. Hobza</i> 2790
High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry	Timothy D. W. Claridge	<i>R. Gschwind</i> 2790
Experimental Methods in Polymer Science	Toyoichi Tanaka	<i>M. Ballauff</i> 2791
Lewis Acids in Organic Synthesis. Vol. 1 + 2	Hisashi Yamamoto	<i>A. Gansäuer</i> 2792
Flat Panel Display	Stephen M. Kelly	<i>P. Kirsch</i> 2793
Kombinatorische Chemie	Nicholas K. Terrett	<i>A. Link</i> 2794



WEB SITES

http://www.combi-web.com	Die kombinatorische Chemie im Reklamedschungel	<i>J. Rademann</i> 2795
-----------------------------------------------------------------	------------------------------------------------	-------------------------------

SERVICE

• VIPs	2629	• Stichwortregister	2796
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	2641	• Autorenregister	2797
• Stellenanzeigen	A107	• Vorschau	2798

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

Heft 13, 2001 wurde am 2. Juli online veröffentlicht.