

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/18

Seite 3363–3594

TITELBILD

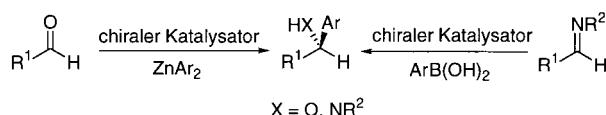
Das **Titelbild verdeutlicht**, dass chemisches und biologisches Wissen noch mehr vernetzt werden müssen, um in Zukunft schneller indikationsspezifische, hochwirksame Arzneimittel zu finden; dabei muss der einzelne Patient im Zentrum des Interesses stehen – nicht zuletzt, um Haupt- und Nebenwirkungsprofil individuell zu beherrschen. Trotz intensiven Einsatzes von Hochdurchsatz-Technologien in der Pharmaforschung, trotz neuer Erkenntnisse in der Genom- und Proteomforschung sowie der Strukturbioologie und trotz der Fortschritte in der Bio- und Chemoinformatik wird weltweit ein Mangel an neuen innovativen Arzneimitteln beklagt. Der Engpass der Leitstrukturgenerierung liegt in der Bereitstellung neuer biologisch relevanter Substanzen und damit zu einem essentiellen Teil in der Chemie. Die medizinische Chemie – ihr Selbstverständnis und ihre Rolle im Gefüge der naturwissenschaftlichen Disziplinen sowie der Wertschöpfungskette der Arzneimittelforschung – erweist sich als erfolgskritischer Faktor, um diesem Defizit entgegenzuwirken. Diese Meinung vertreten Wess et al. auf S. 3443ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Der **asymmetrische katalytische Aryltransfer auf prochirale Substrate** erweitert die Bandbreite der enantioselektiven C-C-Bindungsbildung. Waren es in der Vergangenheit zumeist Varianten palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen, die einen asymmetrischen Aryltransfer ermöglichten, hat sich dieses Bild inzwischen entscheidend gewandelt. Diese Übersicht zeigt, dass dem präparativ arbeitenden Chemiker nicht mehr nur die asymmetrische Kreuzkupplung, sondern mittlerweile ein ganzes Arsenal der verschiedensten Transformationen zur enantioselektiven Einführung von Arylgruppen zur Verfügung steht, von denen zwei gezeigt sind.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3284–3308

C. Bolm,* J. P. Hildebrand, K. Muñiz,
N. Hermanns 3382–3407

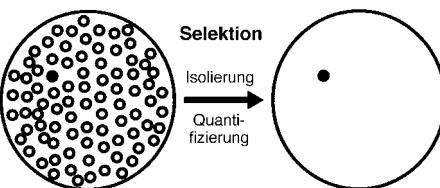
Katalysierte asymmetrische Arylierungen

Stichwörter: Arylierungen ·
Asymmetrische Synthesen · Homogene
Katalyse · Übergangsmetalle

Fragt man einen Synthetiker, ob er eine Methode nutzen würde, die ihm die schnelle und effiziente Isolierung des gewünschten Produktes aus einer Reaktionsmischung gestattet, oder einen Analytiker, ob er eine Technik anwenden würde, die große, eindeutige Signale und

fast kein Rauschen bei einer quantitativen Analyse liefert, ist die Antwort in beiden Fällen sicherlich ein deutliches „Ja!“. Die genetische Selektion (siehe schematische Darstellung) ist eine solche Methode, die beide Vorteile in den Dienst des in der Biologischen Chemie arbeitenden Forschers stellt. Hier wird ein Einblick in den Einsatz von Selektionssystemen in der Enzymologie, bei der Strukturanalyse und beim (Um)bau von Proteinen gegeben.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3310–3335



S. V. Taylor, P. Kast,
D. Hilvert* 3408–3436

Genetische Selektion – eine Strategie zur Untersuchung und Herstellung von Enzymen

Stichwörter: Enzyme · Enzymkatalyse · Genetische Selektion · Gesteuerte Evolution · Proteindesign · Proteinstrukturen

ESSAYS

Eigentlich die Antithese einer Bibliothek ist der Satz von Molekülen, der bei kombinatorischen Experimenten erzeugt wird, meint Roald Hoffmann. Die Vorstellung, dass der Kombinatorik eine besondere Bedeutung innewohnt, hat wie das Gegenteil – das Leugnen einer solchen Bedeutung – eine ehrwürdige Geschichte. Blumige und süße Gründe für die Verwendung alternativer Begriffe werden genannt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3337–3340

R. Hoffmann* 3439–3443

Keine Bibliothek

Stichwörter: Kombinatorische Chemie

Die Entschlüsselung des menschlichen Erbguts führt zu einer Fülle neuer Angriffsziele für Arzneimittel. Dabei erweist sich allerdings die Medizinische Chemie bei der Entwicklung geeigneter Wirkstoffe zu Medikamenten als Engpass. Überwinden lässt sich dieser Engpass mit der Chemischen Biologie, die entscheidend ist für den Übergang vom Versuch-und-Irrtum-Prinzip zur Voraussage.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3341–3350

G. Wess,* M. Urmann,
B. Sickenberger 3443–3453

Medizinische Chemie:
Herausforderungen und Chancen

Stichwörter: Chemische Biologie · Kombinatorische Chemie · Medizinische Chemie · Wirkstoff-Forschung

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.angewandte.de>“ abgerufen werden.

High Turnover Numbers for Catalytic Selective Epoxidation of Alkenes with 1 atm Molecular Oxygen

Y. Nishiyama, Y. Nakagawa,
N. Mizuno* ♦

Experimental Detection of Tetraoxygen

F. Cacace,* G. de Petris,
A. Troiani

[12.12]Paracyclophane dodecaynes $C_{36}H_8$ and $C_{36}Cl_8$: The Smallest Paracyclophynes and Their Transformation into the Carbon Cluster Ion C_{36}^-

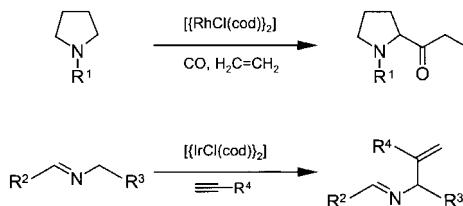
Y. Tobe,* R. Furukawa,
M. Sonoda, T. Wakabayashi

Fluorescence Quenching via Sequential Hydrogen, Electron, and Proton Transfer in the Proximity of a Conical Intersection

A. Sinicropi, R. Pogni*,
R. Basosi, M. A. Robb,
G. Gramlich, W. M. Nau,*
M. Olivucci*

Ein viel versprechender Ansatz für die einfache Synthese komplexer Amine ist die katalytische Aktivierung von sp^3 -C-H-Bindungen in α -Position zum Stickstoffatom mithilfe von Übergangsmetallkomplexen. Zwei neue Verfahren, die diesen Ansatz in beeindruckender Weise realisieren, nutzen als Katalysatoren Rhodium- bzw. Iridiumkomplexe (siehe Schema). cod = 1,5-Cyclooctadien.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3351–3353

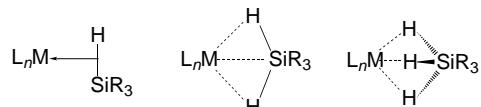


S. Doye * 3455–3457

Katalytische C-H-Aktivierung an sp^3 -Zentren in α -Position zum Stickstoffatom – zwei neue Ansätze

Stichwörter: Carbonylierungen · C-H-Aktivierung · Homogene Katalyse · Iridium · Rhodium

Nach zwei Jahrzehnten, die dominiert von agostischen und σ -Komplexen waren, erweitert sich nun die Komplexfamilie mit nichtklassischen Interligand-Wechselwirkungen auch auf neue Verbindungsarten. In der Übergangsmetall-Silicium-Chemie wurden kürzlich Si-H₂- und Si-H₃-Mehrzentren-Wechselwirkungen beschrieben (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3353–3355

G. I. Nikonov * 3457–3459

Die Welt jenseits der σ -Komplexierung: nichtklassische Interligand-Wechselwirkungen von Silylgruppen mit zwei und mehr Hydriden

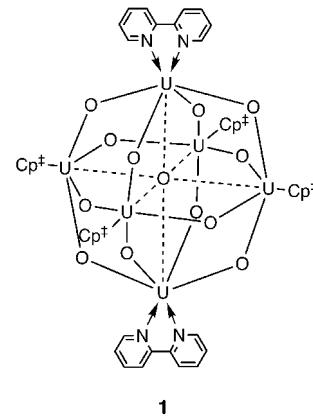
Stichwörter: Bindungstheorie · Hydridliganden · Hypervalente Verbindungen · Nichtklassische Wechselwirkungen · Silicium

ZUSCHRIFTEN



Für Metalle der Gruppe 6 seit über 100 Jahren bekannt, wurde die Familie der Isopolyoxometallate jetzt um das erste Uran-Derivat, **1**, erweitert, das einen $[U_6O_{13}]$ -Kern als Strukturmerkmal aufweist (siehe Bild). Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von **1** spiegeln die chemischen Merkmale der Actinoide wider. $Cp^{\ddagger} = 1,2,4-tBuC_5H_2$.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3358–3361



P. B. Duval, C. J. Burns,* D. L. Clark,* D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen 3462–3465

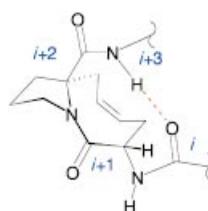
Synthesis and Structural Characterization of the First Uranium Cluster Containing an Isopolyoxometalate Core

Stichwörter: Actinoide · Clusterverbindungen · Polyoxometallate · Uran



Eine fruchtbare Kombination von Moleküldynamik-basiertem Design mit modernen Synthesereaktionen führte zu einem konformativ fixierten *cis*-Peptidyl-Prolin-Derivat (siehe Bild). NMR-spektroskopische Untersuchungen sprechen eindeutig für β -Schleifen-VIA-artige Eigenschaften, die bei der Entwicklung neuartiger Arzneistoffe von großem Interesse sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3361–3364

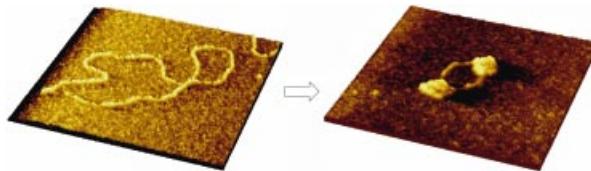


T. Hoffmann, H. Lanig,* R. Waibel, P. Gmeiner * 3465–3468

Rational Molecular Design and EPC Synthesis of a Type VI β -Turn Inducing Peptide Mimetic

Stichwörter: Metathese · Moleküldynamik · Peptidmimetika · β -Schleifen · Semiempirische Rechnungen

DNA-Kondensation durch einen Fullerenvektor, abgebildet auf molekularer Ebene: Die kraftmikroskopische (AFM)- Analyse eines Gemischs aus Plasmid-DNA und DNA-Fulleren-Aggregat lieferte erste Erkenntnisse über den Transfektionsmechanismus bei Anwendung eines kohlenstoffhaltigen Vektors. Gezeigt sind die AFM-Bilder von pBR322-DNA ohne (links) und, teilweise kondensiert, in Gegenwart von Fullerenen (rechts).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3364–3367

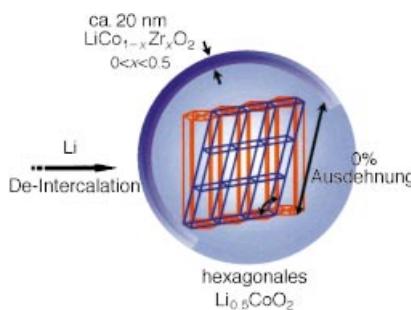
H. Isobe, S. Sugiyama, K.-i. Fukui, Y. Iwasawa, E. Nakamura* 3468–3471

Atomic Force Microscope Studies on Condensation of Plasmid DNA with Functionalized Fullerenes

Stichwörter: DNA-Erkennung · Fullerene · Polykationen · Rastersondenverfahren · Transfektion

Ein deformationsfreies LiCoO_2 -Kathodenmaterial, hergestellt durch Beschichten von Partikeln mit dünnen Filmen aus hoch bruchzähen Oxiden, lässt sich zur Fertigung leistungsfähiger wiederaufladbarer Lithiumbatterien verwenden. Durch Anwendung dieser Methode werden die während der elektrochemischen Zyklen auftretenden Änderungen der Gitterkonstanten – und damit die Phasenübergänge – unterdrückt (siehe Schema). Die ZrO_2 -beschichtete Probe zeigt auch nach 70 elektrochemischen Zyklen keinen Rückgang der Kapazität.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3367–3369



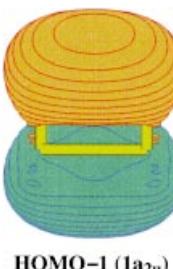
J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim, B. Park* 3471–3473

Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell

Stichwörter: Dünne Filme · Elektrochemie · Intercalationen · Lithium · Zirconium

Quecksilber bildet eine Vielzahl von Legierungen (Amalgame), von denen einige seit dem Altertum bekannt sind. Besonders häufig findet man die quadratisch-planare Hg_4^{6-} -Einheit als Baueinheit in Amalgen. Wie hier berichtet wird, ist das ungewöhnliche Hg_4^{6-} -Quadrat, analog zu dem kürzlich entdeckten ganzmetallischen Al_4^{2-} -Ion, aromatisch (das Bild zeigt das (HOMO – 1) von Hg_4^{6-}).

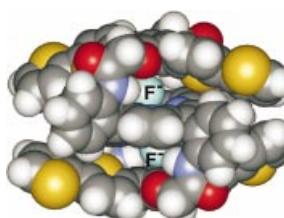
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3369–3372



A. E. Kuznetsov, J. D. Corbett,* L.-S. Wang,* A. I. Boldyrev* 3473–3476

Aromatic Mercury Clusters in Ancient Amalga

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Amalgame · Aromatizität · Chemische Bindung · Clusterverbindungen



M. Takeuchi, T. Shioya, T. M. Swager* 3476–3480

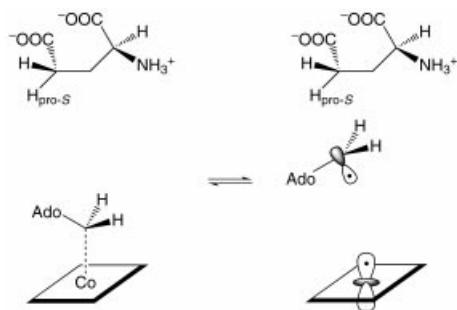
Allosteric Fluoride Anion Recognition by a Doubly Strapped Porphyrin

Stichwörter: Fluoride · Leitfähige Materialien · Molekulare Erkennung · Polymere · Porphyrinoide

Fluorid füllt Hohlräume aus und isoliert Polymere: Ein doppelt umklammertes Porphyrin eignet sich als hoch spezifischer Rezeptor für Fluorid-Ionen (siehe Bild; gelb: Schwefel, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, türkis: Fluorid). Die Klammern erzeugen einen kleinen Hohlräum ober- und unterhalb des Porphyrinkerns, an den Fluorid-Ionen allosterisch binden. Größere Anionen beeinflussen das Bindungsverhalten der Fluorid-Ionen nicht und werden auch nicht in den Hohlräumen gebunden. Die Klammern sind aus Bis(dithienyl)phenyl-Gruppen aufgebaut, die durch Elektropolymerisation in leitfähige Polymere überführt werden können. Behandlung mit Fluorid-Ionen führt zu einem drastischen, irreversiblen Rückgang der Leitfähigkeit.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3372–3376

In zwei Konformationen liegt der Adenosylligand des Cofaktors im aktiven Zentrum der Coenzym-B₁₂-abhängigen Glutamat-Mutase vor. Dies legt einen Transportmechanismus für das hochreaktive Adenosylradikal (siehe Schema) nahe, bei dem die Pseudorotation des Ribose-rings eine zentrale Rolle spielt.



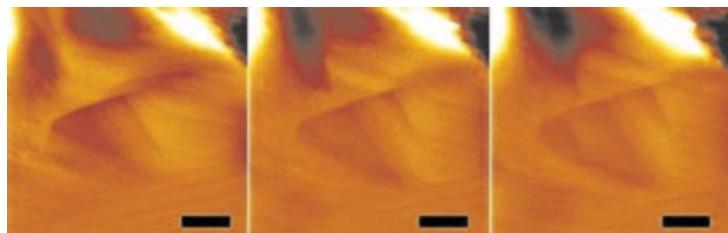
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3377–3380

K. Gruber,* R. Reitzer,
C. Kratky 3481–3484

Radikalpendelmechanismus in einem Protein: Kontrolle des Alkylradikaltransfers durch Ribose-Pseudorotation in der Coenzym-B₁₂-abhängigen Glutamatmutase

Stichwörter: Enzymkatalyse • Metalloenzyme • Proteinstrukturen • Radikalreaktionen • Reaktionsmechanismen

In-situ-AFM-Messungen belegen, dass die Auflösung von Calciumphosphatkristallen in Gegenwart polymerer Additive nach Regeln stattfindet, die typisch für das jeweilige Muster funktioneller Gruppen auf dem Polymer sind. So ergeben Poly(natriumaspartat), Polylysin und Albumine durch unterschiedliches Abtragen der Kristallflächen unterschiedliche Kristallmorphologien. Die Bildfolge zeigt die Auflösung der (010)-Ebene von Brusnit in Gegenwart von Polyaspartat. (Der Balken entspricht 1 μm.)



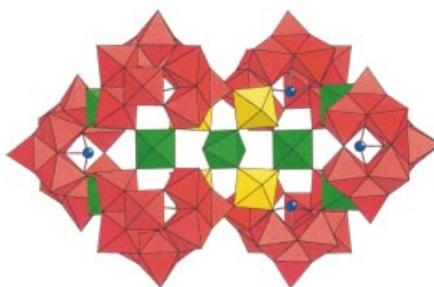
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3380–3383

A. Peytcheva,
M. Antonietti* 3484–3488

Ortsspezifische Auflösung von Calciumphosphat mit Polymeren: „Schnitzen auf der Nanoskala“

Stichwörter: Biomimetische Synthesen • Kristall-Engineering • Molekulare Erkennung • Polymere

Das größte bisher bekannte Wolframatoarsenat(III), $[\text{As}_6^{\text{III}}\text{W}_{65}\text{O}_{217}(\text{H}_2\text{O})_7]^{26-}$ **1**, wurde aus wässriger, saurer Lösung in Form seines Kaliumsalzes in guter Ausbeute isoliert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, ¹⁸³W-NMR- und FT-IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die kompakte Struktur von **1** mit idealisierter C_{2h} -Symmetrie (siehe Bild) besteht aus vier inneren (β -As₉W₉O₃₃)- und zwei äußeren (α -As₉W₉O₃₃)-Fragmenten (rot), die durch insgesamt elf eckenverknüpfte WO₆-Oktaeder (grün, gelb) verbunden sind.



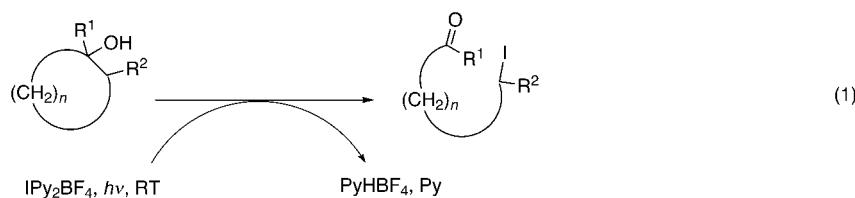
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3384–3386

U. Kortz,* M. G. Savelieff, B. S. Bassil,
M. H. Dickman 3488–3491

Ein großes, neuartiges Polyoxowolframat: $[\text{As}_6^{\text{III}}\text{W}_{65}\text{O}_{217}(\text{H}_2\text{O})_7]^{26-}$

Stichwörter: Arsen • Clusterverbindungen • Polyoxometallate • Selbstorganisation • Wolfram

Einfach mischen und das Licht einschalten genügt, damit sich ω -funktionalisierte Aldehyde und Ketone aus leicht zugänglichen cyclischen Alkoholen und IPy_2BF_4 bilden. Der unübliche Oxidationsprozess ist in Gleichung (1) beschrieben. R¹, R²: H, CH₃; n: 2, 3, 4, 10.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3389–3392

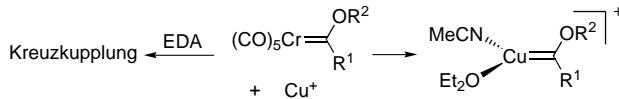
J. Barluenga,* F. González-Bobes,
S. R. Ananthouju, M. A. García-Martín,
J. M. González 3491–3494

Die oxidative Öffnung von Cycloalkanolen: ein effizienter Zugang zu ω -Iodcarbonylverbindungen

Stichwörter: Alkohole • Iodreagentien • Oxidationen • Radikalreaktionen • Spaltungsreaktionen



Das Chrom-Kupfer-Wechselspiel zwischen Chromcarbenkomplexen und Cu^+ wird durch die CuBr -katalysierte Kreuzkupplung von Ethyldiazoacetat (EDA) und Fischer-(Alkoxy carbene)chromkomplexen belegt (siehe Schema). Mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$ (0.5 Äquiv.) statt CuBr findet bei Raumtemperatur zwischen einem chiralen Chromcarbenkomplex ($\text{R}^1 = (E)\text{-CH=CH-2-Furyl}$, $\text{R}^2 = (1R, 2S, 5R)\text{-Menthyl}$) und dieser Cu-Verbindung dagegen ein Carbenligandenaustausch statt. Im erhaltenen, kristallographisch charakterisierten Kupfercarbenkomplex ist das Kupfer(I)-Zentrum vom Carbenliganden und den schwächeren Liganden MeCN und Et_2O trigonal-planar umgeben (siehe Schema).



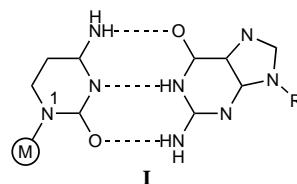
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3392–3394

J. Barluenga,* L. A. López, O. Löber,
M. Tomás, S. García-Granda,
C. Alvarez-Rúa, J. Borge ... 3495–3497

Chrom-Kupfer-Austausch bei Fischer-Carbenkomplexen: Kristallstruktur eines $[\text{Cu}=\text{CR}^1(\text{OR}^2)\text{(MeCN)(Et}_2\text{O)}]\text{[PF}_6]$ -Komplexes

Stichwörter: Carbenliganden · Chrom · Kreuzkupplungen · Kupfer · Transmetallierungen

Stärker als die natürliche Watson-Crick-Basenpaarung ist die Assoziation von an N1 platiniertem Cytosin mit neutralem, metallfreiem Guanin in DMSO. In wässriger Lösung ist das Pt-haltige Assoziat **I** ($\text{M} = \text{Pt}$) allerdings nur in einem schmalen pH-Bereich beständig.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3397–3399

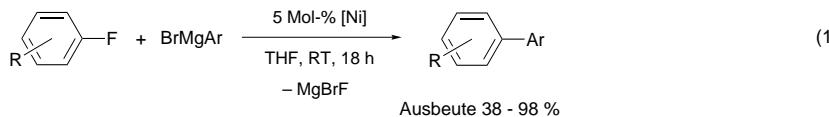
W. Brüning, R. K. O. Sigel, E. Freisinger,
B. Lippert* 3497–3500

Pt^{II}-Koordination an N1 von Cytosin: Verstärkung des Watson-Crick-Basenpaares mit Guanin bei gleichzeitiger Einschränkung seines pH-Existenzbereichs

Stichwörter: Nucleobasen · Platin · Wasserstoffbrücken



Die Aktivierung reaktionsträger $\text{sp}^2\text{-C-F-Bindungen}$ ist in katalytischen C-C-Kreuzkupplungen mit Aryl-Grignard-Verbindungen unter milden Bedingungen möglich: Ein Nickelkomplex mit einem N-heterocyclischen Carbenliganden ist der aktivste Katalysator für diese Reaktion [Gl. (1)]. Mit der selektiven Aktivierung aromatischer C-F-Bindungen in Gegenwart von C-H-Bindungen hat die Kreuzkupplungschemie nun ihr höchstes Niveau bezüglich der Katalysatoraktivität erreicht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3387–3389

V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr,
T. Weskamp,
W. A. Herrmann* 3500–3503

Katalytische C-C-Bindungsknüpfung durch selektive Aktivierung von C-F-Bindungen

Stichwörter: Biaryle · Carbenliganden · C-C-Kupplungen · C-F-Aktivierung · Homogene Katalyse · Nickel



Mit AlMe_3 und Ethanithiol lassen sich Peptide direkt und effizient als Peptidthioester von vielerlei kommerziellen Trägerharzen abspalten. Mit der Synthese des 37 Aminosäuren langen, am C-Terminus aktivierten Peptids BPTI^{1–37}-SET, aus dem durch Native-chemical-Ligation der Rinderpankreas-Trypsin-Inhibitor (BPTI, siehe Formel) erhalten wurde, konnte gezeigt werden, dass selbst lange und komplexe Peptidthioester mit üblichen 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-Methoden und Harzen zugänglich sind.

RPDFCLEPYTGPCKARI TRYFYNNAKAGLCQTFVYGG↓CRAKRNNFKSAEDCMRTCGGA

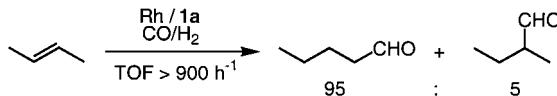
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3395–3396

A. Sewing, D. Hilvert* 3503–3505

Fmoc-kompatible Festphasensynthese von langen, C-terminalen Peptidthioestern

Stichwörter: Festphasensynthesen · Ligation · Peptide · Peptid-Fragment-Kondensation · Peptidthioester

Einfach zugänglich und hoch effizient: Substituierte 2,2'-Bis(diphenylphosphorylmethyl)-1,1'-binaphthyl(NAPHOS)-Liganden **1** können leicht ausgehend von 2,2'-Bis(dichlorphosphorylmethyl)-1,1'-binaphthyl hergestellt werden. Besonders Liganden mit elektronenziehenden Arylsubstituenten (z.B. 3,4,5-F₃C₆H₂ (statt Ph), **1a**) weisen bemerkenswert hohe Aktivitäten und *n:i*-Selektivitäten in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung innerer Olefine auf (siehe Schema).



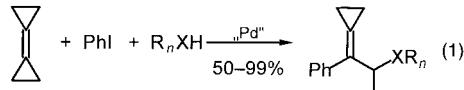
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3408–3411

H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller* ... 3505–3508

Hoch selektive Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydroformylierungen · P-Liganden · Rhodium

Das bei der Carbopalladierung unter Heck-Bedingungen aus Bicyclopropyliden und Iodbenzol entstehende Primärintermediat lagert sich



in Gegenwart von Tris(*α*-furyl)phosphan zu einem π -Allylpalladiumkomplex um, der mit verschiedenartigen Nucleophilen R_nXH effizient abgefangen werden kann. Dies führt in guten bis exzellenten Ausbeuten (42–99 %) zu substituierten Methylencyclopropanen [Gl. (1); X = C ($n=3$), N ($n=2$), O ($n=1$)]. Der intermediäre 1,1-Dimethylenallylpalladium-Komplex wurde isoliert und kristallstrukturanalytisch vollständig charakterisiert.

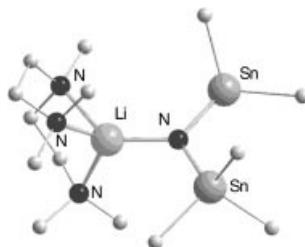
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3411–3413

H. Nüske, M. Noltemeyer, A. de Meijere* 3509–3511

π -Allylpalladium-Intermediate durch Carbopalladierung von Bicyclopropyliden und ihr Abfang durch Nucleophile: eine neuartige Dreikomponenten-Reaktion

Stichwörter: Dominoreaktionen · Heck-Reaktionen · Kleiringsysteme · Mehrkomponenten-Reaktionen · Palladium

Monomere wie dimere *N*-Lithiotannylamine, die aus Stannylaminen mit *n*BuLi hergestellt wurden, treten sowohl in Lösung als auch im Kristall auf (gezeigt ist die Struktur des Monomers $[(Me_3Sn)_2NLi\{ (Me_2NCH_2CH_2)_2NMe \}]$ im Kristall). Trotz extrem kurzer Li-N- und Sn-N-Bindungen sind die Verbindungen in Lösung bemerkenswert reaktiv. Die selektive und sukzessive Spaltung der Li-N- und Sn-N-Bindungen unter milden Bedingungen lässt ein hohes Synthesepotential erwarten.



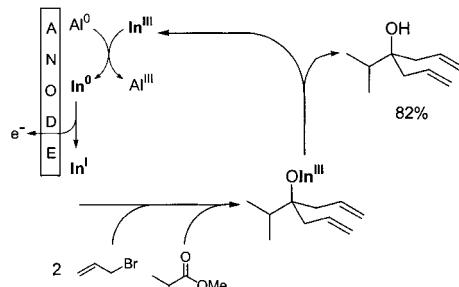
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3405–3407

C. Neumann, T. Seifert, W. Storch,* M. Vossteen, B. Wrackmeyer* 3511–3514

Neue Bausteine in der Amidchemie: *N*-Lithiumbis(trimethylstannyl)amid und *N*-Lithiumtrimethylstannyl-(trimethylsilyl)amid

Stichwörter: Amide · Lithium · Zinn

Nahezu paradox klingt es, dass reaktive niedervalente Indium(I)-Spezies an der Anode durch Reduktion von Indium(III)-Salzen unter elektrochemischen Bedingungen hergestellt werden können (siehe Schema). Die Indium(I)-Spezies sind hocheffiziente Katalysatoren für die präparative Allylierung verschiedenartiger Aldehyde, Ketone und Ester.



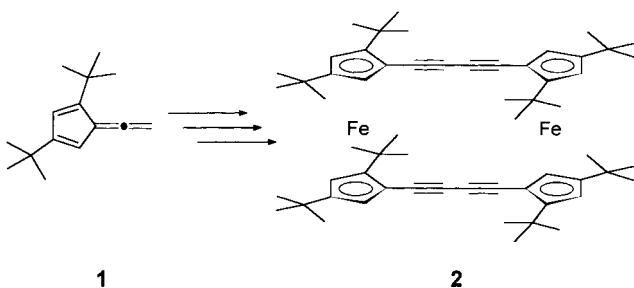
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3399–3402

G. Hilt,* K. I. Smolko 3514–3516

Elektrochemische Regenerierung niedervalenter Indium(I)-Spezies als Katalysatoren zur C-C-Bindungsknüpfung

Stichwörter: Allylierungen · Aluminium · Carbonylverbindungen · Elektrochemie · Indium

Das aus dem pentafulvenoiden Allen 1 leicht zugängliche, kinetisch stabilisierte 1,1'-Diethinylferrocen lässt sich durch oxidative Kupplung in das [4.4]Ferrocenophan **2** überführen. Diese Verbindung hat eine bemerkenswert symmetrische Struktur, die Elektronen sind über die Butadiinbrücken hinweg delokalisiert, und im Kristall liegt **2** in einer helical-chiralen Konformation vor.



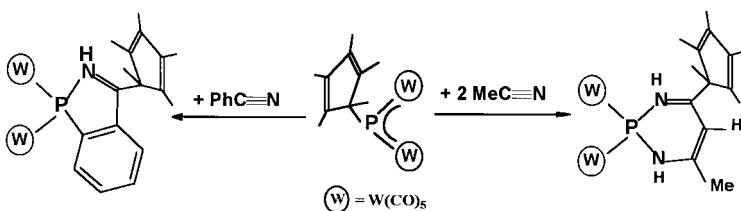
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3402–3405

K. H. H. Fabian, H.-J. Lindner,
N. Nimmerfroh, K. Hafner* 3517–3520

Synthese und Eigenschaften des ersten [4.4]Ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains

Stichwörter: Alkine • Alkinkomplexe • C-C-Kupplungen • Cumulene • Cyclovoltammetrie

Ganz unerwartet inserieren Nitrile bereits bei Raumtemperatur in die unge- spannte P-C- σ -Bindung von $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$. Dabei entstehen je nach ver- wendetem Nitril Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin- und Benzo-1,2-azaphosphol- Derivate, die durch $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheiten stabilisiert werden (siehe Schema). Die Synthese des Azaphosphols wird von einer C-H-Bindungsaktivierung bei Raum- temperatur begleitet und stellt einen neuen und einfachen Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3413–3416

M. Schiffer, M. Scheer* . . . 3520–3523

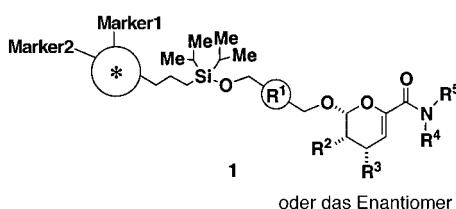
Insertion von Nitrilen in die P-C-Bindung von $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ – ein neuer Zugang zu Phosphorheterocyclen

Stichwörter: Insertionen · Phosphorheterocyclen · Wolfram

1

Die Herstellung von räumlich getrennten Stammlösungen von über 4000 Dihydropyran-carboxamiden **1** gelingt mit einer Diversitäts-orientierten Synthesestrategie unter Verwendung von enantioselektiven Katalysemethoden, Polystyrol-Makroharzkügelchen mit großem Fassungsvermögen, Kodierungen und „Split-Pool“-Verfahren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3417–3421

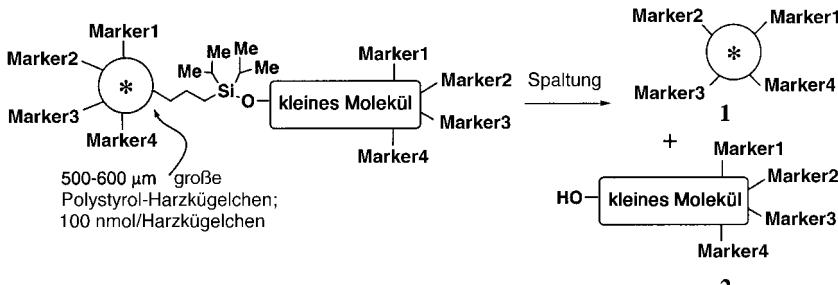


R. A. Stavenger,
S. L. Schreiber* 3525-3529

Asymmetric Catalysis in Diversity-Oriented Organic Synthesis: Enantioselective Synthesis of 4320 Encoded and Spatially Segregated Dihydropyran carboxamides

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Cycloadditionen • Enantioselektivität • Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie

Binäres Kodieren durch Kennzeichnung mit Chloraren-Diazoketonen ermöglicht eine effektive Entschlüsselung sowohl von Harzkügelchen (**1**) als auch von Stammlösungen (**2**), die mit einer „Ein-Harzkügelchen-eine-Stammlösung-Methode“ erzeugt werden. Dies wird am Beispiel der partiellen Entschlüsselung einer Bibliothek aus 4320 Dihydropyran-carboxamiden vorgestellt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3421–3425

H. E. Blackwell, L. Pérez,
S. L. Schreiber* 3529–3533

Decoding Products of Diversity Pathways
from Stock Solutions Derived from Single
Polymeric Macrobuds

Stichwörter: Festphasensynthesen ·
Kodierung · Kombinatorische Chemie ·
Polystyrol-Harze · Strukturaufklärung

Das Schlüssel-Kontrollelement bei der Hydrierung von Iminen ist der chirale Ferrocen-Phosphan-Ligand f-Binaphan. Hohe Ausbeuten und Enantioselektivitäten können bei der Ir-katalysierten Umwandlung von Iminen in Amine erzielt werden [Gl. (1)].

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3425–3428

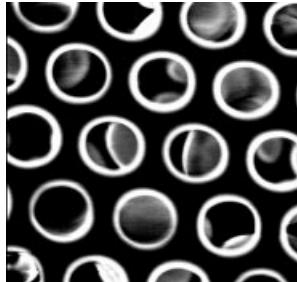
D. Xiao, X. Zhang* 3533–3536

Highly Enantioselective Hydrogenation
of Acyclic Imines Catalyzed by
Ir-f-Binaphane Complexes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
Hydrierungen · Imine · Iridium ·
P-Liganden

Stern- und Blockpolymere können durch lebende Radikalpolymerisationen hergestellt werden. Aus Lösungen dieser Makromoleküle entstehen beim Gießverfahren unter feuchten Bedingungen isoporöse, honigwabenartige Filme (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme). Dabei zeigt sich, dass der Porendurchmesser nicht nur von den Gieß-Bedingungen, sondern auch von der spezifischen molekularen Struktur und dem Molekulargewicht der Polymere abhängt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3428–3432

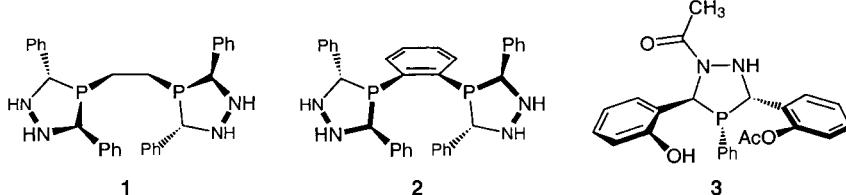


M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis,*
A. G. Fane, V. Chen 3536–3540

Porous Polymer Films and Honeycomb
Structures Made by the Self-Organization
of Well-Defined Macromolecular
Structures Created by Living Radical
Polymerization Techniques

Stichwörter: Membranen · Polymere ·
Radikalreaktionen · Selbstorganisation ·
Styrol

Effektive Liganden für Übergangsmetalle: Ausgehend von einfachen primären Phosphanen, Hydrazinen und Aldehyden gelingt die Zweistufensynthese einer Vielzahl chiraler fünfgliedriger Phosphacyclen wie **1–3**.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3432–3434

C. R. Landis,* W. Jin, J. S. Owen,
T. P. Clark 3540–3542

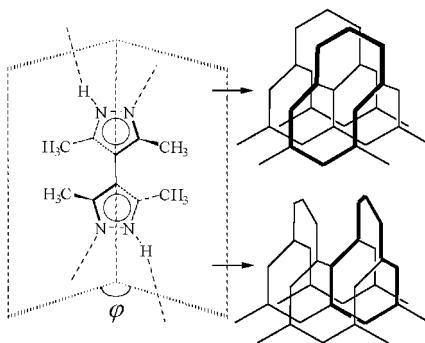
Rapid Access to Diverse Arrays of Chiral
3,4-Diazaphospholanes

Stichwörter: Cyclisierungen · Homogene
Katalyse · P-Liganden ·
Phosphorheterocyclen



Der Winkel φ zwischen den Ringen von 4,4'-Bipyrazolylen, der über die 3,3'- und 5,5'-Substituenten beeinflusst werden kann, ist entscheidend dafür, wie sich die Verbindungen als Folge der selbstkomplementären H-Brücken-Donor- und -Acceptorstellen dreidimensional anordnen. So bildet sich für $\varphi \approx 90^\circ$ ein (10,3)-*b*-Netz (oben), während für $\varphi \approx 60^\circ$ das inhärent chirale (10,3)-*c*-Netz erhalten wird (unten).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3435–3438



I. Boldog, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. Sieler, K. V. Domasevitch* 3543–3546

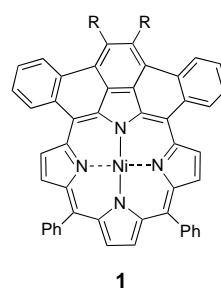
Acentric Extended Solids by Self-Assembly of 4,4'-Bipyrazolyls

Stichwörter: Chiralität • Kristall-Engineering • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken



Bergman-Cyclisierung von 2,3-Dialkynyl-*meso*-tetraphenylporphyrin und anschließende 1,4-Diradikal-vermittelte C-C-Kupplung zwischen benachbarten *meso*-Phenylringen führten zur Bildung eines unerwarteten, an der Porphyrinperipherie anellierten Multicarbocyclus. Die Stammmoleküle (**1**; R = Bu, H, Ph) mit ausgedehntem π -Elektronensystem werden beschrieben und werden, wegen ihrer [5]Phenacen-Struktur, als Picenoporphyrine bezeichnet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3439–3441

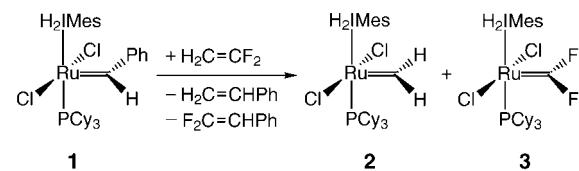


H. Aihara, L. Jaquinod, D. J. Nurco, K. M. Smith* 3547–3549

Multicarbocycle Formation Mediated by Arenoporphyrin 1,4-Diradicals: Synthesis of Picenoporphyrins

Stichwörter: C-C-Kupplungen • Cyclisierungen • Diradikale • Nickel • Porphyrinoide

Die Synthese elektronisch ungesättigter Halogencarbenkomplexe ist das erste Beispiel für eine Olefinmetathese mit einem direkt fluorierten Substrat. Der Rutheniumkatalysator **1** reagiert mit 1,1-Difluorethylen unter Bildung des Methylidens [Ru]=CH₂ **2** und des Difluorcarbenkomplexes [Ru]=CF₂ **3**. H₂IMes = 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden; Cy = Cyclohexyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3441–3444

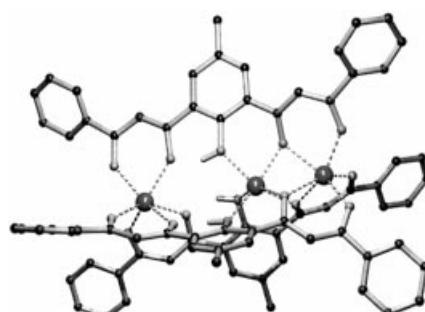
T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs* 3549–3552

Olefin Metathesis with 1,1-Difluoroethylene

Stichwörter: Carbenliganden • Fluorierte Liganden • Homogene Katalyse • Metathese • Ruthenium

Eine neuartige Topologie innerhalb der Familie der Metallohelicate fand sich mit dem Komplex [Mn₃(HL)₃] (die Struktur im Kristall ist gezeigt). Der neuartige fünfzähnige O-Ligand, H₃L, reagiert mit Mn(OAc)₂ unter Bildung des dreisträngigen Helicats, das eine unerwartete asymmetrische Anordnung der Metallionen entlang der Molekülachse sowie intramolekulare magnetische Kopplung aufweist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3444–3446



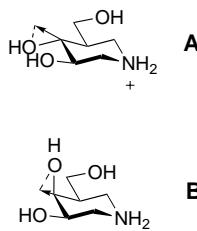
G. Aromí, P. Carrero Berzal, P. Gamez, O. Roubeau, H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Driessens, J. Reedijk* . 3552–3554

A Unique Asymmetric [Mn^{II}₃] Triple-Stranded Helicate from a Symmetric Pentadentate Ligand

Stichwörter: Chiralität • Helicale Strukturen • Magnetische Eigenschaften • Mangan • Supramolekulare Chemie

Eine neue Antwort auf eine hundert Jahre alte Frage – warum Galactoside schneller hydrolysiert werden als Glucoside – wird hier gegeben. Dieses unterschiedliche Verhalten wurde lange darauf zurückgeführt, dass axiale OH-Gruppen Konformationsänderungen auf dem Weg zum Übergangszustand erleichtern. Doch die hier vorgestellten Ergebnisse sprechen dafür, dass Unterschiede in der elektronenziehenden Wirkung (Pfeile) äquatorialer (**A**) und axialer OH-Gruppen (**B**) entscheidend sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3447–3449



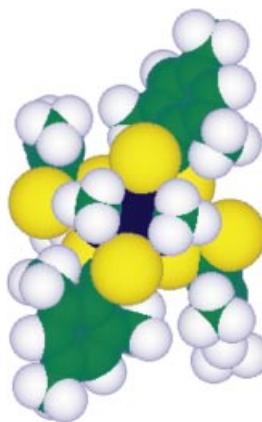
H. H. Jensen, L. Lyngbye,
M. Bols* 3555–3557

A Free-Energy Relationship between the Rate of Acidic Hydrolysis of Glycosides and the pK_a of Isofagomines

Stichwörter: Amine • Basizität • Glycoside • Hydrolysen • Reaktionskinetik



Intramolekulare S-Si-Wechselwirkungen treten im Disilan $[\text{Me}(\text{MesCS}_2)_2\text{Si}]_2$, in dem jedes Siliciumatom zwei [2,4,6-Trimethyl(thiobenzoyl)]thio-Liganden trägt, zwischen den Silicium- und den Schwefelatomen auf. Dies hat eine Koordinationszahl von sieben für beide Siliciumatome zur Folge (das Bild zeigt eine Kalottendarstellung der Struktur). Das sechsfach koordinierte Monosilan $(\text{MesCS}_2)_2\text{SiPh}_2$ wurde ebenfalls synthetisiert. Mes = Mesityl.



N. Kano, N. Nakagawa,
T. Kawashima* 3558–3560

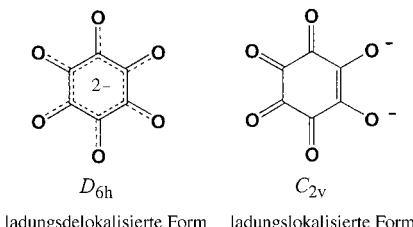
A Disilane Containing Two Heptacoordinate Silicon Atoms and Dithiocarboxylate Ligands

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3450–3452

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen • Silane • Silicium • S-Liganden

Das nichtbenzolische, aromatische D_{6h} - und das Endiolat- C_{2v} -Valenztautomer des relativ instabilen Rhodizonat-Anions (siehe Bild) wurden in situ erzeugt und durch Wasserstoffbrückenbindung mit (3-Hydroxyphenyl)harnstoff bzw. 1,1'-Ethylenedithiharnstoff in Form zweier neuartiger kristalliner Einschlusverbindungen stabilisiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3453–3455



C.-K. Lam, T. C. W. Mak* .. 3561–3563

Generation and Stabilization of D_{6h} and C_{2v} Valence Tautomeric Structures of the Rhodizonate Dianion in Hydrogen-Bonded Host Lattices

Stichwörter: Aromatizität • Einschlusverbindungen • Harnstoff • Rhodizonat • Tautomerie



In Wasser und ohne irgendwelche Liganden lassen sich Salze ungesättigter Carbonsäuren durch Aminohydroxylierung einfach und sauber in hoher Ausbeute in vicinale Hydroxylaminosäure-Derivate überführen (siehe Schema).



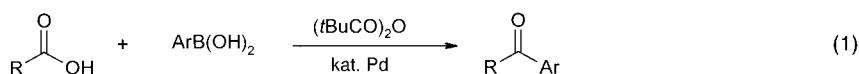
V. V. Fokin,*
K. B. Sharpless* 3563–3565

A Practical and Highly Efficient Aminohydroxylation of Unsaturated Carboxylic Acids

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3455–3457

Stichwörter: Aminoalkohole • Aminosäuren • Homogene Katalyse • Osmium • Oxidationen

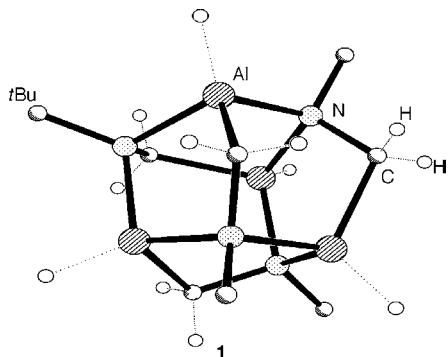
Mild und komfortabel: Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Arylboronsäuren und Carbonsäureanhydriden, *in situ* aus den entsprechenden Carbonsäuren gebildet, ermöglicht die effiziente Synthese einer Vielzahl funktionalisierter Arylketone [Gl. (1)].



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3458–3460

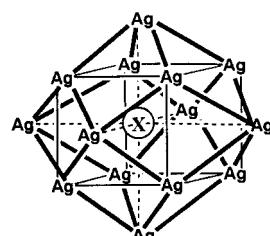
Wichtige Unterschiede in der Anordnung der Atome wurden bei einem Vergleich des $\text{Al}_4\text{C}_4\text{N}_4$ -Polyeders **1** mit den Käfiggerüsten anderer bekannter hexagonal-prismatisch aufgebauter Aluminiumverbindungen mit zwölfatomigem Kern festgestellt. Verbindung **1** wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen von $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ und *tert*-Butylisocyanid in Toluol unter Rückfluss in guter Ausbeute erhalten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3461–3464



Ein Anion als Templat muss sein, damit sich die Käfigverbindungen $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{12}\text{X}]^{\text{OH}}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bilden, in denen das zentrale X-Atom von einem rhombischen Dodekaeder aus Silberatomen umgeben ist (siehe Bild). Die Silberatome werden sowohl durch verbrückende Alkinylgruppen (nicht gezeigt) als auch durch $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen zusammengehalten. Ohne das anionische Templat entstehen unlösliche, polymere Materialien.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3464–3467

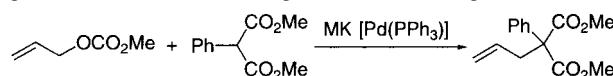


Ein supramolekulares Dreieck anstelle des erwarteten Quadrats resultiert aus der Reaktion eines kompakten, ditopen 90° -Platin(II)-Zentrums und des starrsten linearen aromatischen Linkers Pyrazin (siehe Bild). Die Charakterisierung dieser unerwarteten Spezies erfolgte in Lösung und in fester Phase.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3467–3469



Lebendig begraben! Ein Triphenylphosphan-Palladium-Katalysator wurde auf/in einem Polymer durch Mikroverkapselung immobilisiert. Der regenerierbare Polymer-Trägerkatalysator MK [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)$] wurde in verschiedenen Palladium-katalysierten Reaktionen eingesetzt (ein Beispiel ist gezeigt), die zu hohen Ausbeuten führten. Die Luftröpflichkeit des Palladiumkomplexes ist aufgrund der Immobilisierung erheblich verringert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3469–3471

L. J. Gooßen,* K. Ghosh ... 3566–3568

Palladium-Catalyzed Synthesis of Aryl Ketones from Boronic Acids and Carboxylic Acids or Anhydrides

Stichwörter: Boronsäuren • Carbonsäuren • Homogene Katalyse • Ketone • Palladium

W. Zheng, A. Stasch, J. Prust, H. W. Roesky,* F. Cimpoesu, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt ... 3569–3572

A Polyhedral Aluminum Compound with an $\text{Al}_4\text{C}_4\text{N}_4$ Framework

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Aluminium • Isocyanide • Käfigverbindungen

D. Rais, J. Yau, D. M. P. Mingos,* R. Vilar,* A. J. P. White, D. J. Williams ... 3572–3575

Anion-Templated Syntheses of Rhombohedral Silver-Alkynyl Cage Compounds

Stichwörter: Alkinylliganden • Käfigverbindungen • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Silber • Templatssynthesen

M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang* ... 3575–3577

The Self-Assembly of an Unexpected, Unique Supramolecular Triangle Composed of Rigid Subunits

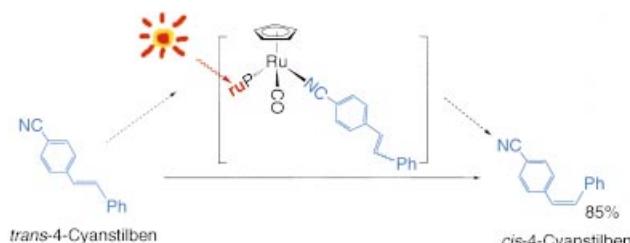
Stichwörter: N-Liganden • Platin • Selbstanordnung • Supramolekulare Chemie

R. Akiyama, S. Kobayashi* 3577–3579

Microencapsulated Palladium Catalysts: Allylic Substitution and Suzuki Coupling Using a Recoverable and Reusable Polymer-Supported Palladium Catalyst

Stichwörter: Allylverbindungen • Homogene Katalyse • Palladium • Suzuki-Kupplung • Trägerkatalysatoren

Intramolekulare Photosensibilisierung: Durch Koordination des neuen, lichtempfindlichen tertiären Phosphanliganden **ruP** an Ruthenium wird der Übergangsmetallkomplex in ein photoaktives Reaktionszentrum überführt. Das Schema zeigt die resultierende intramolekulare *trans* → *cis*-Photoisomerisierung einer Stilbengruppe.



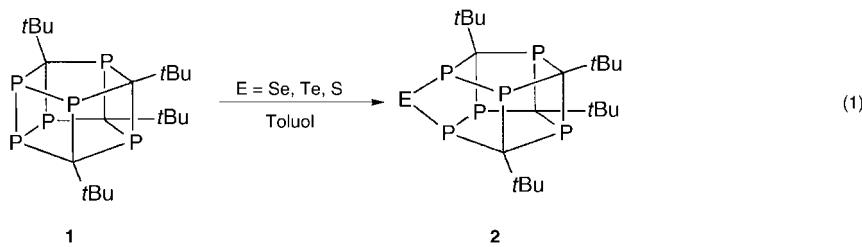
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3472–3474

M. Osawa,* M. Hoshino,
Y. Wakatsuki 3580–3582

A Light-Harvesting *tert*-Phosphane Ligand Bearing a Ruthenium(II) Polypyridyl Complex as Substituent

Stichwörter: Energietransfer · Lichsammelnde Systeme · P-Liganden · Photoisomerisierung · Ruthenium

Gezielt geöffnet wird nur die zentrale P-P-Bindung unter Bildung von **2**, wenn **1** mit Carbenanaloga umgesetzt wird [Gl. (1)]. Dieses Verhalten kann mit dem Verlust an Ringspannung erklärt werden, der zu einem energetisch niedrig liegenden (20 kcal mol⁻¹) reaktiven Singulett-Diradikal führt. Das HOMO und das LUMO, die sich beide an den Reaktionszentren befinden, und die thermodynamische Stabilität der Produkte unterstützen dieses Verhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3474–3477

M. M. Al-Ktaifani, D. P. Chapman,
M. D. Francis, P. B. Hitchcock,
J. F. Nixon,* L. Nyulászi* ... 3582–3585

The Hexaphosphaphentaprismane $P_6C_4tBu_4$: A „Jaws-Like“ Cage Molecule That Bites!

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Chalkogene · Insertionen · Käfigverbindungen · Phosphorheterocyclen



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Chiral Catalyst Immobilization and Recycling

Dirk E. DeVos, Ivo F. J. Vankelecom,
Pierre A. Jacobs

R. Haag 3587

Biomineralization

Edmund Baeuerlein

M. Epple 3588

Rutherford – Scientist Supreme

John Campbell

G. Herrmann 3589

Environmental Analytical Chemistry

F. W. Fifield, P. J. Haines

U. Panne 3589



WWW WEB SITES

<http://www.spectroscopynow.com/>

Alles unter einem Dach:
SpectroscopyNOW

B. Kristle 3591

• VIPs	3367	• Stellenanzeigen	A135
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	3381	• Veranstaltungen	A136, A138
• Stichwortregister	3592	• Autorenregister	3593
		• Vorschau	3594

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

Verblüffendes aus der Welt der Symmetrie

Brunner, H.

Rechts oder Links

in der Natur und anderswo ...



1999. VI, 214 Seiten, 227 Abbildungen, davon 194 in Farbe. Gebunden. DM 68,-/€ 34,77/sFr 61,- ISBN 3-527-29974-2

Rechts und links scheinen auf den ersten Blick gleichberechtigte Alternativen zu sein.

Die Gleichwertigkeit von rechts und links findet man beispielsweise in der Kunst bei Ziersäulen von Portalen oder Altären. Warum aber beschreiben Schneckenhäuser vorwiegend Rechtsdrehungen und warum windet sich Hopfen ausschließlich in einer Linksspirale an den Kletterhilfen nach oben? Warum können wir unsere rechte Hand nicht mit der linken zur Deckung bringen? In der Natur sind also

rechts und links zum Teil sich ausschließende Alternativen – eine Tatsache, die eng mit der Entstehung des Lebens verknüpft ist. Rechts und Links spielt bei Stoffwechselvorgängen von Mensch, Tier und Pflanze eine große Rolle, dies hat sich bei der Herstellung von Arzneimitteln und auf besonders tragische Weise beim Contergan-Fall – herausgestellt.

Ohne Fachwissen vorauszusetzen entführt Sie der Autor in die äußerst vielfältige und faszinierende Welt von Bild und Spiegelbild. Nach einem Blick in dieses reichbebilderte Werk werden Sie rechts-links-neugierig und -süchtig. Machen Sie Ihren Freunden und sich selbst mit diesem Buch ein wunderbares Geschenk!