

# ANGEWANDTE CHEMIE

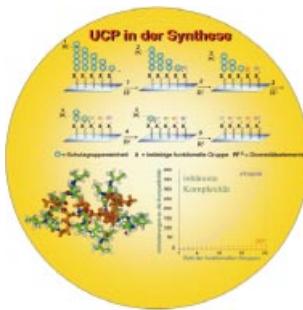
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2001  
113/19

Seite 3595–3820

## TITELBILD

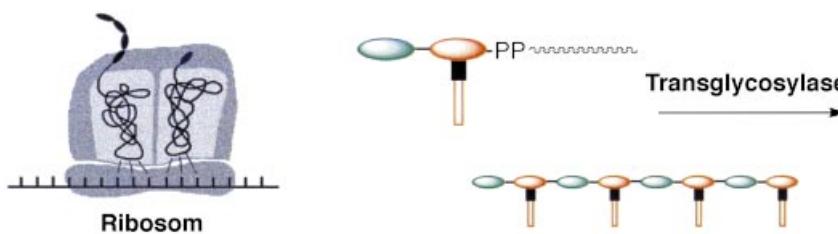
Das **Titelbild** zeigt ein neues Konzept in der Schutzgruppenchemie – die Unichemo-Schutzgruppenstrategie (unichemo protection, UCP). Ein einziger chemischer Prozess reicht hierbei für alle Entschützungsreaktionen aus. Bei der UCP werden als Schutzgruppen Oligomere aus Wiederholungseinheiten verwendet, sie können in kontrollierter und effizienter Weise Schritt für Schritt entfernt werden. Selektivität für eine bestimmte funktionalisierte Stelle in einem Molekül wird durch unterschiedlichen Oligomerisierungsgrad erreicht, und nach jedem Entschützungsschritt ist nur die neu freigesetzte Gruppe für weitere Derivatisierung verfügbar. Bei der UCP-Strategie gibt es keine Obergrenze für die Zahl selektiv geschützter Stellen. Unten links ist das Konformer des Pentalysin-Gerüsts mit der niedrigsten Energie, ausgestattet mit *N*-sec-Butylglycyl-Schutzgruppen-einheiten, gezeigt. Fünf Schutzgruppen wurden nacheinander entfernt und die jeweils freigesetzten Gruppen mit fünf verschiedenen organischen Säuren derivatisiert. Durch UCP kann eine orthogonale Schutzgruppenstrategie vereinfacht werden, da man sich hierbei nicht einer Reihe sorgfältig aufeinander abgestimmter Reaktionen bedienen muss. Ferner nimmt die Notwendigkeit der Reaktionskompatibilität mit anderen Teilen eines Moleküls nur linear mit dem Polyfunktionalisierungsgrad zu (siehe Graph unten rechts) – selbst im einfachsten Fall besteht bei üblichen orthogonalen Schutzgruppenstrategien eine quadratische Abhängigkeit. Ausführlich werden Sie über die UCP-Strategie informiert in der Zuschrift von L. P. Miranda und M. Meldal auf S. 3767ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Zu den wichtigsten Targets der Antibiotika** gehören die Translation von RNA in den Ribosomen von Bakterien und die Biosynthese der bakteriellen Zellwand (siehe Bild). Diese Prozesse können effektiv durch Kohlenhydratmimetika inhibiert werden, auch Kohlenhydratrezeptoren und Kohlenhydrat-modifizierende Enzyme werden als neue Targets in Betracht gezogen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3508–3533

T. K. Ritter, C.-H. Wong \* ... 3616–3641

Kohlenhydrate in der  
Antibiotikaforschung: ein neuer Ansatz  
zur Resistenzbekämpfung

**Stichwörter:** Antibiotika ·  
Enzyminhibitoren · Kohlenhydrate ·  
Peptidglycan · RNA

**Was haben gewinkelte Erdalkalimetalldihalogenide**, das (verzerrt) trigonal-prismatische Hexamethylwolfram oder -molybdän und  $[\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2]$ , das eine inverse Bent-Struktur aufweist, gemeinsam? Alle gehören zur wachsenden Gruppe von Komplexen mit formal  $d^0$ -konfigurierten Metallzentren, welche den traditionellen Strukturmodellen zuwiderlaufen. Dieser Aufsatz liefert einen umfassenden Überblick über experimentelle und theoretische Untersuchungen derartiger Nicht-VSEPR- $d^0$ -Systeme. Die Bindungseigenschaften, welche zu den ungewöhnlichen Strukturen führen, werden diskutiert, und die potentielle Bedeutung dieser Phänomene für wichtige katalytische und biologische Prozesse sowie für interessante Materialeigenschaften wird aufgezeigt.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3534–3565

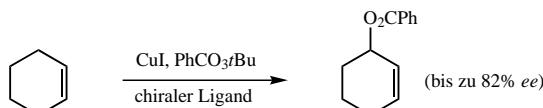
M. Kaupp\* ..... 3642–3677

Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in  $d^0$ -Systemen

**Stichwörter:** Bindungstheorie · Dichtefunktionalrechnungen ·  $d^0$ -Komplexe · Übergangsmetalle · VSEPR-Modell

## KURZAUFSATZ

**Chirale Liganden** wie Oxazoline und Proline spielen eine wichtige Rolle bei der Kupfer-katalysierten Umwandlung prochiraler Alkene in enantiomerenreine Allylester (siehe Schema). Dieser Kurzaufsatz gibt einen Überblick über einige neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet am Beispiel der asymmetrischen Kharasch-Sosnovsky-Reaktion.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3567–3571

J. Eames,\* M. Watkinson ... 3679–3683

Katalytische Oxidation von Alkenen in Allylstellung über eine asymmetrische Kharasch-Sosnovsky-Reaktion

**Stichwörter:** Alkene · Asymmetrische Katalyse · Enantioselektivität · Kupfer · Oxidationen

## VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert. Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „<http://www.angewandte.de>“ abgerufen werden.

### Experimental Detection of Tetraoxygen

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

### [12.12]Paracyclophane dodecayne C<sub>36</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>36</sub>Cl<sub>8</sub>: The Smallest Paracyclophynes and Their Transformation into the Carbon Cluster Ion C<sub>36</sub><sup>–</sup>

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\*

### Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren

M. Holzinger, O. Vostrowsky,  
A. Hirsch,\* F. Hennrich,  
M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen

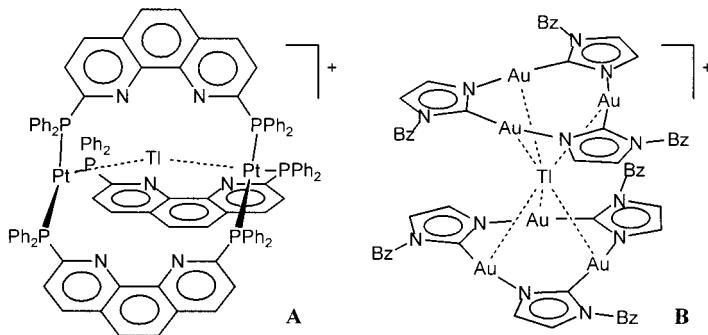
### Origin of Ferromagnetism in Cyano-Bridged Compounds containing *d*<sup>1</sup> Octacyano-metallates

L. F. Chibotaru,\* V. S. Mironov,  
A. Ceulemans

### Lewis-Säure/Base-stabilisiertes Phosphanylalan und -gallan

U. Vogel, A. Y. Timshkin,  
M. Scheer\*

**Der Aufbau einer neuen Klasse** von Metallocryptanden **A** und Metallo-Sandwichverbindungen **B** sowie Untersuchungen zu den bindenden Wechselwirkungen zwischen  $\text{Tl}^+$  und  $d^{10}$ -Komplexen der 10. und 11. Gruppe in Lösung und im Festkörper haben relativ starke „metallophilic“ Wechselwirkungen zwischen  $d^{10}$ -Metallzentren und Thallium(I) bestätigt. Diese Verbindungen weisen interessante Lumineszenzeigenschaften auf, die sich wesentlich von denen der Komponenten unterscheiden. Die Stabilität der  $d^{10}$ -s<sup>2</sup>-Aggregate steht im Kontrast zur schwachen Anziehung zwischen s<sup>2</sup>-Metallzentren, die zur Interpretation der Festkörperstrukturen vieler Thallium(I)-Verbindungen herangezogen wird und die vielfach durch stärkere intra- und intermolekulare Wechselwirkungen überdeckt wird. Bz = Benzyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3573–3575

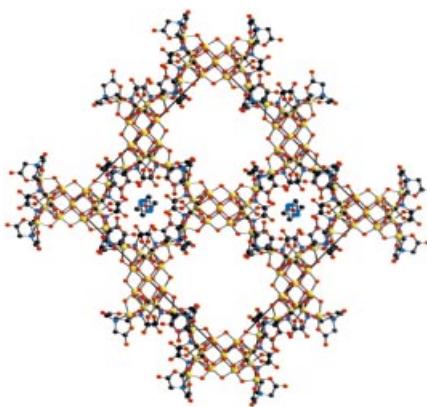
L. H. Gade\* ..... 3685–3688

In Käfigen, in Sandwichstrukturen oder an der Peripherie: bindende Wechselwirkungen zwischen  $d^{10}$ -Metallzentren und Thallium(I)

**Stichwörter:** Cryptanden · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Thallium

## ZUSCHRIFTEN

**Getrennte Bereiche unterschiedlicher Polarität** in der Struktur einer anorganischen Clusterverbindung werden durch die Einführung eines organischen Liganden an der Peripherie des Aggregats begünstigt. Dies wurde anhand der Synthese von Verbindungen, die das Titelionen enthalten, demonstriert (Beispiel siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3578–3581

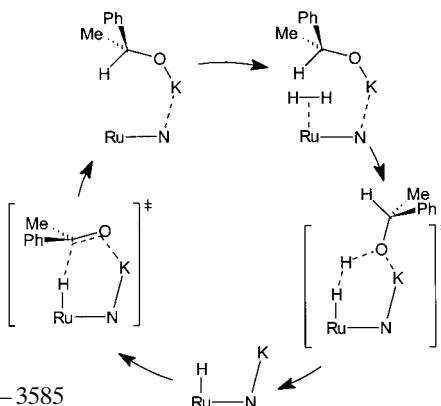
W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell\* 3690–3693

$[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hppta})_4]^{3-}$  – ein neuartiges  $\text{Al}_{15}$ -Aggregat mit Zeolith-typischer supramolekularer Struktur

**Stichwörter:** Aluminium · Clusterverbindungen · Zeolithanaloga



**Unverzichtbarer Cokatalysator** für eine hohe Aktivität von Ruthenium-Diphosphan-Diamin-Komplexen in der katalytischen Hydrierung von Ketonen scheinen Alkalimetallionen zu sein. Der vorgeschlagene Mechanismus (siehe Bild) basiert auf Strukturdaten sowie auf der Fähigkeit anderer  $\text{Ru}^{II}$ -Komplexe,  $\text{H}_2$  zu spalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3581–3585

R. Hartmann, P. Chen\* ..... 3693–3697

Noyoris Hydrierungskatalysator braucht für hohe Aktivitäten einen Lewis-sauren Cokatalysator

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Homogene Katalyse · Hydrierungen · Lewis-Säuren · Ruthenium



**Goldproduzierende Pilze!** Eine „grüne“ Methode zur Herstellung von Au-Nanopartikeln wird beschrieben, die auf der Bioreduktion von  $\text{AuCl}_4^-$ -Ionen mit Hilfe des Pilzes *Verticillium* sp. basiert. Die TEM-Aufnahme zeigt eine einzelne *Verticillium*-Zelle nach der Reaktion mit Au-Ionen, bei der die entstehenden Nanopartikel an der Zellwand und an der cytoplasmatischen Membran eingefangen werden.



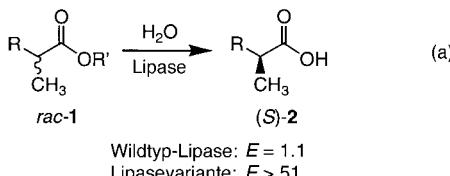
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3585–3588

P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S. R. Sainkar, M. I. Khan, R. Ramani, R. Parischa, P. V. Ajayakumar, M. Alam, M. Sastry,\* R. Kumar\* ..... 3697–3701

Bioreduktion von  $\text{AuCl}_4^-$ -Ionen zu Au-Nanopartikeln durch eine *Verticillium*-Pilzart

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Biosynthese · Gold · Grüne Chemie · Nanostrukturen

**Rekombinante Methoden** sind bei der gerichteten Evolution von enantioselektiven Enzymen bestens geeignet. Für die kinetische Racematspaltung des Esters **rac-1** durch eine Lipase [Gl. (a)] wurde in drei Schritten aus weniger als 40000 Enzymvarianten eine gefunden, die die Reaktion mit fast 50-mal höherer Enantioselektivität katalysiert als das Wildtyp-Enzym (1. Erzeugung von Mutanten mittels fehlerhafter Polymerasekettenreaktion (epPCR), 2. Identifizierung von „hot regions“ und „hot spots“ durch epPCR und vereinfachte kombinatorische multiple Kassetten-Mutagenese (CMCM) und 3. Erweiterung des CMCM-Verfahrens, um eine definierte Region im Proteinsequenzraum abzudecken).



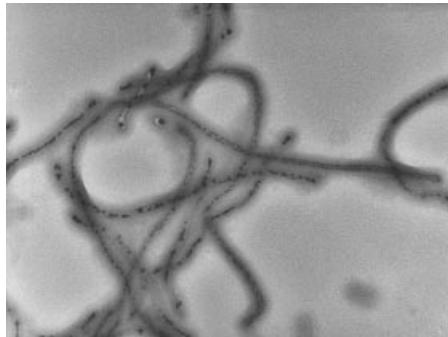
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3589–3591

M. T. Reetz,\* S. Wilensek, D. Zha, K.-E. Jaeger ..... 3701–3703

Gerichtete Evolution eines enantioselektiven Enzyms durch kombinatorische multiple Kassetten-Mutagenese

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Enzymkatalyse · Gerichtete Evolution · Kombinatorische Chemie · Lipasen

**Superparamagnetisch** werden die hier beschriebenen Triblock-Copolymer-Nanoröhren durch Behandlung mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die dabei erhaltenen Polymer/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Hybridnanofasern (siehe TEM-Aufnahme) zeigen interessantes Verhalten im Magnetfeld. So ordnen sich die Nanofasern in Magnetfeldrichtung an, und bei Mischungen der Nanofasern und -röhren erfolgt Phasentrennung.



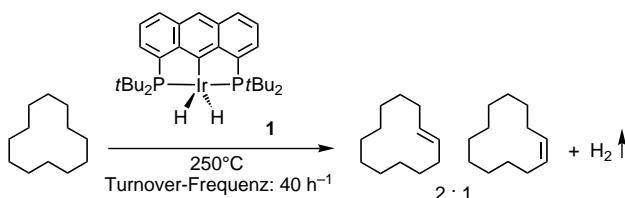
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3593–3596

X. Yan, G. Liu,\* F. Liu, B. Z. Tang, H. Peng, A. B. Pakhomov, C. Y. Wong ..... 3705–3708

Superparamagnetic Triblock Copolymer/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Hybrid Nanofibers

**Stichwörter:** Copolymerisationen · Dünne Filme · Magnetische Eigenschaften · Nanostrukturen · Selbstorganisation

„**Conditio sine qua non**“ ist Temperaturstabilität, wenn Organometallverbindungen zur homogenen Katalyse von endothermen Reaktionen wie der Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen eingesetzt werden (siehe Schema). Diese und weitere Anforderungen an einen derartigen Katalysator erfüllt der Anthraphosphor-Iridium(III)dihydrid-Komplex **1**.



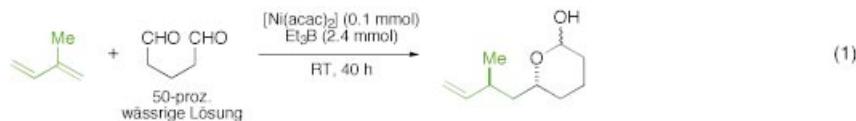
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3596–3600

M. W. Haenel,\* S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska,\* H.-J. Fan, M. B. Hall\* ..... 3708–3712

Thermally Stable Homogeneous Catalysts for Alkane Dehydrogenation

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Dehydrierungen · Dichtefunktionalrechnungen · Homogene Katalyse · Iridium · Molecular Modeling

**Bishomoallylalkohole** erhält man mit ausgezeichneter asymmetrischer 1,2- und 1,3-Induktion durch Reaktion unsymmetrischer Diene mit Glutaraldehyd oder cyclischen Halbacetalen bei Raumtemperatur (für ein Beispiel siehe Gl. (1)). Diese Homoallylierungen von Aldehyden gelingen – auch in Gegenwart von Wasser – unter Verwendung des Katalysatorsystems  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{Et}_3\text{B}$  (Hacac = Acetylaceton).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3600–3602

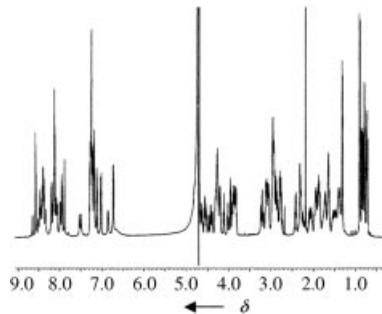
M. Kimura, A. Ezoe, S. Tanaka,  
Y. Tamaru \* ..... 3712–3714

Nickel-Catalyzed Homoallylation of Aldehydes in the Presence of Water and Alcohols

**Stichwörter:** Aldehyde • Allylierungen • Bor • Diene • Nickel

**Nichtmarkierte Proben** von Fibrillen des  $\beta$ -Amyloidpeptids (1–28), wie sie für Morbus Alzheimer typisch sind, genügten, um gut aufgelöste ein- und zweidimensionale  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu erhalten (siehe Bild). Die Auflösungsverbeserung wurde durch schnelle Rotation um den magischen Winkel an einem 600-MHz-NMR-Spektrometer erreicht. Die Befunde sind in Einklang mit einer parallelen Anordnung auf Deckung liegender  $\beta$ -Amyloidpeptid-Moleküle in der Fibrille.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3603–3605



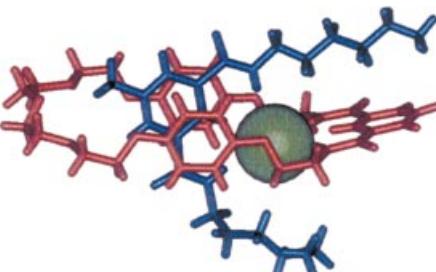
E. n. p. Mikros,\* D. Benaki, E. Humpfer,  
M. Spraul, S. Loukas,  
C. I. Stassinopoulou,  
M. Pelecanou \* ..... 3715–3717

High-Resolution NMR Spectroscopy of the  $\beta$ -Amyloid(1–28) Fibril Typical for Alzheimer's Disease

**Stichwörter:** Amyloidfibrillen • NMR-Spektroskopie • Strukturaufklärung

**Koordination in der ersten und zweiten Sphäre** eines Chloridions unterstützt die Bildung eines [2]Pseudorotaxans (siehe Bild) templatartig. Dabei wird auch ein Pyridiniumamid im Ring des makrocyclischen Isophthalamids gebunden. Die Struktur des Pseudorotaxans hängt von den verwendeten Anionen ab: Größere Ionen verhindern die Erkennung vollständig.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3606–3609

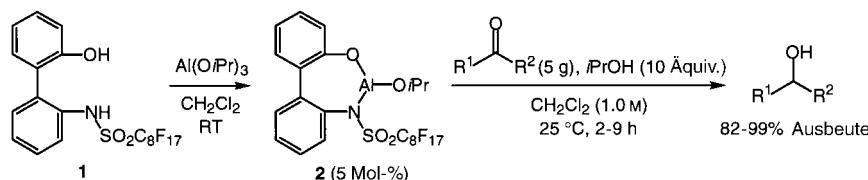


J. A. Wisner, P. D. Beer,\*  
M. G. B. Drew ..... 3718–3721

A Demonstration of Anion Templation and Selectivity in Pseudorotaxane Formation

**Stichwörter:** Amide • Anionen • Rotaxane • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

**Einfach durch Mischen von  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  mit dem Liganden 1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur bildet sich der neue, leistungsfähige Aluminiumkatalysator **2**, der die Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)-Reduktion einer Vielfalt von Carbonylsubstraten unter milden Reaktionsbedingungen effizient katalysiert (siehe Schema). Scale-up-Experimente verdeutlichen, über welches Anwendungspotential diese neuartige MPV-Reduktion verfügt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3610–3612

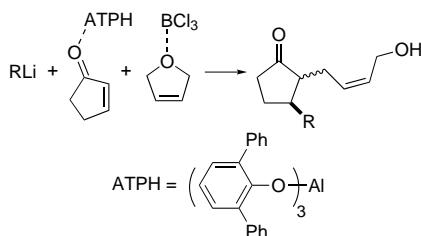
T. Ooi, H. Ichikawa,  
K. Maruoka \* ..... 3722–3724

Practical Approach to the Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Carbonyl Substrates with New Aluminum Catalysts

**Stichwörter:** Aluminium • Homogene Katalyse • Ketone • Reduktionen

**Eine Eintopf-Dreikomponenten-Kupplung** mit Organolithiumreagentien sowie den Komplexen ATPH·Cyclopentenon und Dihydrofuran·BCl<sub>3</sub> (siehe Schema) liefert selektiv entweder das 2,3-*cis*- oder das 2,3-*trans*-Isomer des Dreikomponenten-Kupplungsprodukts, je nach Art des verwendeten Lithiumreagens.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3613–3617



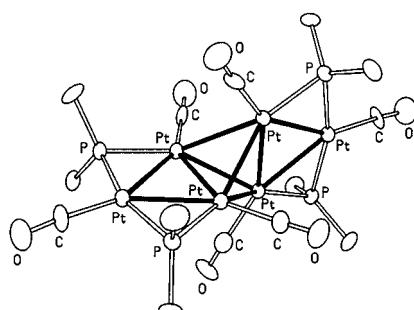
S. Saito, S. Yamazaki,  
H. Yamamoto\* ..... 3725–3729

Novel Three-Component Coupling Using  
Aluminum Tris(2,6-diphenylphenoxide)  
(ATPH): The Same Synthetic Strategy  
Leads to *trans*- and *cis*-Jasmonates

**Stichwörter:** Allylierungen ·  
Diastereoselektivität · Enone ·  
Mehrkomponentenreaktionen ·  
Michael-Additionen

**Der bemerkenswert stabile Cluster** [Pt<sub>6</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu$ -PtBu<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hat einen tetraedrischen Pt<sub>4</sub>-Kern, bei dem zwei gegenüberliegende Kanten durch zwei weitere Pt-Atome überbrückt sind (siehe Bild). An diesen apikal Positionen ist regioselektive Funktionalisierung möglich. Die Reaktion mit NaBH<sub>4</sub> liefert den ersten Platin-Formyl-Komplex, [Pt<sub>6</sub>(CO)<sub>4</sub>(CHO)<sub>2</sub>( $\mu$ -PtBu<sub>2</sub>)<sub>4</sub>].

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3617–3618



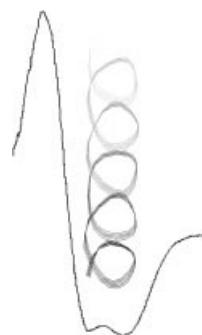
P. Leoni,\* F. Marchetti, L. Marchetti,  
M. Pasquali, S. Quaglierini .. 3729–3730

The First Platinum Formyl, a Member of a  
Series of Hexanuclear Clusters Exhibiting  
a Rare Structure

**Stichwörter:** Carbonylkomplexe ·  
Clusterverbindungen ·  
Formylkomplexe · Platin · P-Liganden

**Mehr als 100 % helicaler Anteil?** Helicale Peptide haben charakteristische Circulardichroismus(CD)-Spektren (siehe Bild für eine typische Kurve). Ein kürzlich beobachtetes ungewöhnliches CD-Spektrum eines Peptides mit sehr intensiven Signalen ließ auf einen helicalen Anteil >100 % schließen – diese Anomalie könnte durch die vorliegende Untersuchung auf der Grundlage von Ab-initio-Rechnungen erklärt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3619–3621



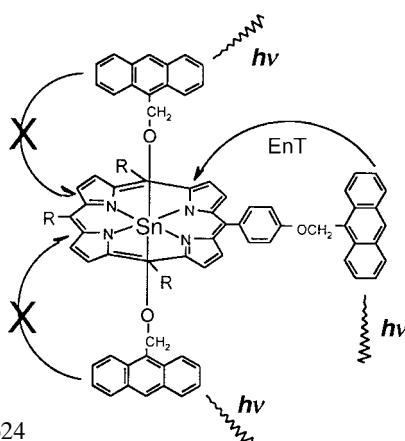
Z. Dang, J. D. Hirst\* ..... 3731–3733

Short Hydrogen Bonds, Circular  
Dichroism, and Over-Estimates of  
Peptide Helicity

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen ·  
Circulardichroismus ·  
Helicale Strukturen · Peptide ·  
Wasserstoffbrücken

**„Äquatorialer“ Energietransfer:** Der intramolekulare Energietransfer (EnT) in der Donor-Acceptor-Verbindung gezeigt ist von der Orientierung des Licht absorbiierenden Substituenten abhängig; EnT wird nur ausgehend von der „peripher“ angeordneten Anthracen-Einheit beobachtet, nicht bei den beiden „axialen“.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3621–3624



L. Giribabu, A. Ashok Kumar, V. Neeraja,  
B. G. Maiya\* ..... 3733–3736

Orientation Dependence of Energy  
Transfer in an Anthracene–Porphyrin  
Donor–Acceptor System

**Stichwörter:** Anthracene ·  
Donor-Acceptor-Systeme ·  
Energietransfer · Fluoreszenz ·  
Porphyrinoide



**Anders als DNA** wurden Proteine mit topologisch verbundenen Rückgratstrukturen bisher nicht in der Natur beobachtet. Um zu zeigen, dass solche Strukturen präparativ zugänglich sind und die gefaltete Konformation eines Proteins stabilisieren können, wurde ein aus ineinandergreifenden cyclischen Polypeptiden aufgebautes p53-Proteincatenan (siehe schematische Darstellung) chemisch synthetisiert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3625–3627

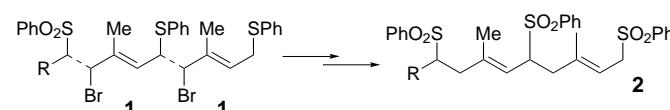
L. Z. Yan, P. E. Dawson\* ... 3737–3739

Design and Synthesis of a Protein Catenane

**Stichwörter:** Catenane · Chemoselективität · Festphasensynthesen · Proteindesign · Protein-Engineering



**Sukzessive Verlängerung durch eine C<sub>5</sub>-Einheit:** Nach Reaktion eines Allylsulfons mit (4-Brom-3-methyl-2-butenoxy)phenylsulfid **1** und Oxidation des Kupplungsproduktes zum Disulfon kann eine zweite Kupplung mit einem weiteren Äquivalent **1** stattfinden, und nach erneuter Oxidation entsteht das Trisulfon **2**. Dieser Vorgang, der nochmals wiederholt werden kann, bildet die Grundlage einer hocheffizienten Carotinoid-Synthese.



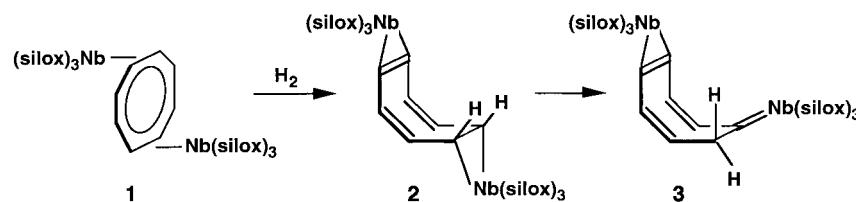
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3627–3629

M. Ji, H. Choi, M. Park, M. Kee, Y. C. Jeong, S. Koo\* ..... 3739–3741

A Highly Efficient Chain-Extension Process in the Systematic Syntheses of Carotenoid Natural Products

**Stichwörter:** Alkene · Carotinoide · Sulfone · Synthesemethoden · Totalsynthesen

**Die Resonanzenergie von COT<sup>2-</sup>** in  $[(\text{silox})_3\text{Nb}]_2(\eta\text{-}1,2;\eta\text{-}5,6\text{-C}_8\text{H}_8)$  **1** ist indirekt Ursache für die Dehydrierung zu **2**, das überraschenderweise thermodynamisch weniger stabil ist als der anschließend durch Umlagerung gebildete Alkyldienkomplex **3**. silox = *t*Bu<sub>3</sub>SiO, COT = Cyclooctatetraen.



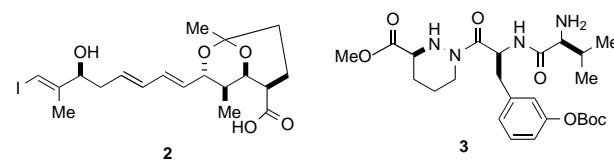
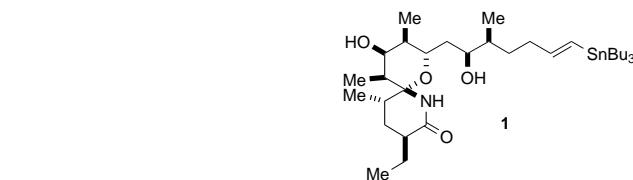
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3629–3632

A. S. Veige, P. T. Wolczanski,\* E. B. Lobkovsky ..... 3741–3744

Dehydrogenation of  $[(\text{silox})_3\text{Nb}]_2(\eta\text{-}1,2;\eta\text{-}5,6\text{-C}_8\text{H}_8)$  (silox = *t*Bu<sub>3</sub>SiO) to  $[(\text{silox})_3\text{Nb}]_2(\eta\text{-}1,2;\eta\text{-}5,6\text{-C}_8\text{H}_6)$  and Its Subsequent Alkene-to-Alkyldene Rearrangement

**Stichwörter:** Alkyldienliganden · Cyclooctatetraen · Dehydrierungen · Niob · Umlagerungen

**Durch Vorbehandlung der Synthesebausteine** gelingt die konvergente Verknüpfung von **2** und **3** vor der Makrolactonisierung. Die anschließende Verknüpfung mit **1** durch Stille-Kupplung eröffnet einen Zugang zum stereokontrollierten Aufbau des Immunsuppressivums (–)-Sanglifehrin A (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3632–3636

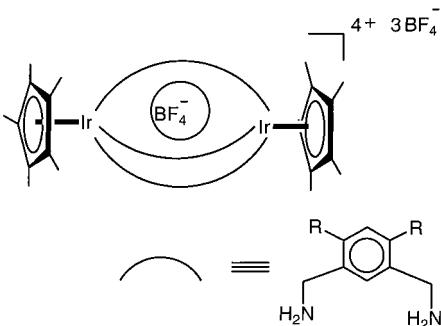
M. Duan, L. A. Paquette\* 3744–3748

Enantioselective Total Synthesis of the Cyclophilin-Binding Immunosuppressive Agent Sanglifehrin A

**Stichwörter:** Cyclisierungen · Immunchemie · Makrolactonisierungen · Stille-Kupplung · Totalsynthesen

**Tetrafluoroborat inklusive:** Die Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Solv})_3][\text{BF}_4]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ;  $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ;  $\text{Solv} = \text{Aceton}$ ) mit drei Äquivalenten des zweizähnigen Liganden 1,3-Bis(aminomethyl)-2,5-dimethoxy-4,6-dimethylbenzol ( $\text{L}$ ) lieferte in 70–85 % Ausbeute die ersten Irido- und Rhodiocryptanden  $[(\text{Cp}^*\text{M})_2\text{L}_3][\text{BF}_4]_4$ . Die Verwendung sterisch weniger anspruchsvoller Liganden verbesserte die Zugänglichkeit des Hohlraums der Metallocryptanden so weit, dass Tetrafluoroboratrationen eingeschlossen werden konnten (siehe schematische Darstellung).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3636–3638



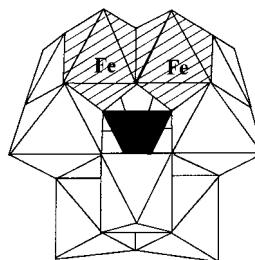
H. Amouri,\* M. N. Rager, F. Cagnol, J. Vaissermann ..... 3748–3750

Rational Design and X-ray Molecular Structure of the First Irido-Cryptand and Encapsulation of a Tetrafluoroborate Anion

**Stichwörter:** Iridium · Rhodium · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

**Das Dieisen-substituierte Silicowolframat**  $\gamma\text{-SiW}_{10}\{\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2\}_2\text{O}_{38}^{6-}$  (schematisch gezeigt) ist ein effektiver Katalysator für die Oxygenierung von Alkenen in homogener Lösung mit 1 atm  $\text{O}_2$ . So betrugen bei der Epoxidierung von Cycloocten die Selektivität für Cyclooctenoxid 98 % und die Umsatzzahl 10000. Der Katalysator ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, und seine Fähigkeit, molekularen Sauerstoff zu nutzen, lässt auf einen Einsatz in industriellen Epoxidierungsprozessen hoffen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3639–3641

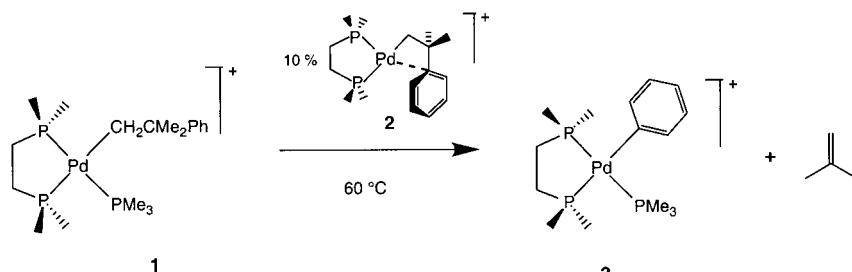


Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, N. Mizuno\* ..... 3751–3753

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

**Stichwörter:** Epoxidierungen · Homogene Katalyse · Oxygenierungen · Polyoxometallate

**Der Austritt von Isobuten** aus dem Neophyl-Derivat **1** wird durch den kationischen Palladium- $\pi$ -Aren-Komplex **2** katalysiert (siehe Schema), wobei die  $\beta$ -C-C-Bindung des Katalysators gespalten wird. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Ethylen durch, wird der umgekehrte Prozess, d.h. die Insertion des Olefins, beobachtet.



J. Cámpora,\* E. Gutiérrez-Puebla, J. A. López, A. Monge, P. Palma,\* D. del Río, E. Carmona \* ... 3753–3756

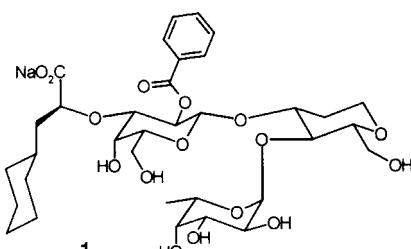
Cleavage of the  $\text{C}_{\text{alkyl}}-\text{C}_{\text{aryl}}$  Bond of  $[\text{Pd}-\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}]$  Complexes

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3641–3644

**Stichwörter:** Arenliganden · C-C-Aktivierung · Insertionen · Metallacyclen · Palladium

**Eine Mischung aus Zufall, Spürsinn und rationalem Design** führte zu **1**, dem derzeit wirksamsten E-Selectin-Inhibitor. **1** wurde in einer zehnstufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von >25 % erhalten. In einem statischen Assay war **1** hundertmal wirksamer als Sialyl-Lewis<sup>x</sup>. In einem noch aussagekräftigeren Fluss-Assay, der die dynamischen In-vivo-Bedingungen nachstellt, ergab sich ein  $\text{IC}_{50}$  von 1–2  $\mu\text{M}$ , während Sialyl-Lewis<sup>x</sup> bei Konzentrationen bis 1000  $\mu\text{M}$  keine inhibierende Wirkung zeigte.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3644–3647



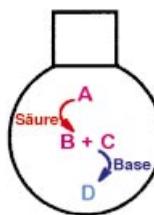
G. Thoma,\* R. Bänteli, W. Jahnke, J. L. Magnani, J. T. Patton ... 3756–3759

A Readily Available, Highly Potent E-Selectin Antagonist

**Stichwörter:** Inhibitoren · Kohlenhydrate · Medizinische Chemie · Selectine · Sialinsäuren

**Keine Neutralisation:** Wie kann ein Reaktionsgefäß gleichzeitig eine Säure und eine Base enthalten, ohne dass sich diese neutralisieren? Eine Methode, die auf Sol/Gel-Materialien beruht, bietet einen Lösungsansatz für dieses Problem: Säuren und Basen werden in diesen Materialien immobilisiert, und organische Reaktionssequenzen, die beide Arten von Reagens benötigen, können dann als Eintopfprozesse ablaufen (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3647–3649



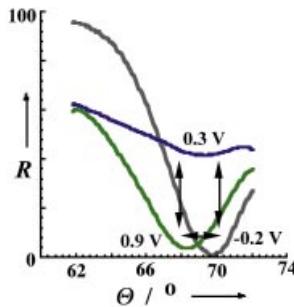
F. Gelman, J. Blum,  
D. Avnir\* ..... 3759–3761

Acids and Bases in One Pot while  
Avoiding their Mutual Destruction

**Stichwörter:** Brønsted-Basen ·  
Brønsted-Säuren ·  
Heterogene Katalyse ·  
Immobilisierung ·  
Mehrkomponentenreaktionen ·  
Sol-Gel-Verfahren

**Ein dünner Film aus Berliner Blau** auf einer Au-Elektrode dient als Basis für ein optoelektronisches Schaltsystem für die photonische Signalumwandlung elektrischer Signale sowie eine Sensorvorrichtung für die elektrokatalysierte Oxidation von NADH unter Verwendung von Oberflächenplasmonenresonanz(SPR)-Spektroskopie. Gezeigt sind SPR-Spektren, die von der modifizierten Au-Oberfläche bei Anlegen unterschiedlicher Potentiale aufgenommen wurden und unterschiedlichen Redoxzuständen des Berliner-Blau-Films entsprechen: –0.2 V = vollständig reduziert, 0.3 V = halb-oxidiert, 0.9 V = vollständig oxidiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3649–3652

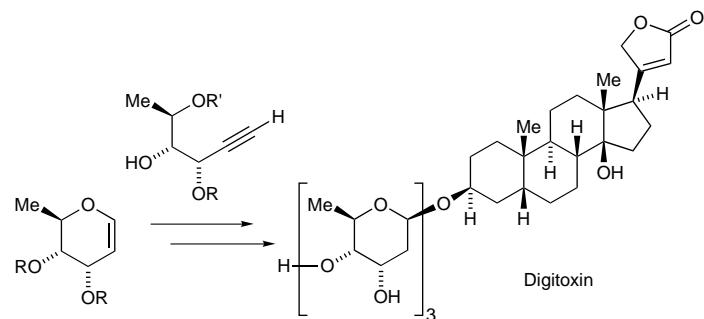


O. A. Raitman, E. Katz, I. Willner,\*  
V. I. Chegel, G. V. Popova ... 3761–3764

Photonic Transduction of a Three-State  
Electronic Memory and of  
Electrochemical Sensing of NADH by  
Using Surface Plasmon Resonance  
Spectroscopy

**Stichwörter:** Berliner Blau ·  
Elektrochemie · Molekulare Schalter ·  
Oberflächenplasmonenresonanz ·  
Optoelektronik · Sensoren

**Wolfram-katalysierte Alkinolycloisomerisierung** und iterative säurekatalysierte stereoselektive Glycosylierungen bilden die Grundlage für eine völlig neue Strategie zur Oligosaccharidsynthese. Die Methode wurde bei der hochkonvergenten Synthese von *Digitalis*-2-Desoxyglycosiden erfolgreich angewendet (siehe Schema).



F. E. McDonald,\*  
K. S. Reddy ..... 3765–3767

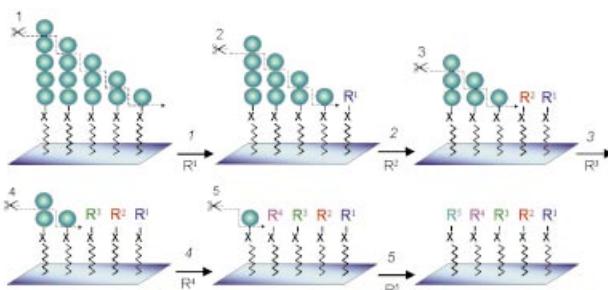
Convergent Synthesis of Digitaloxin:  
Stereoselective Synthesis and  
Glycosylation of the Digoxin  
Trisaccharide Glycal

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3653–3655

**Stichwörter:** Cycloisomerisierungen ·  
Glycosylierungen ·  
Homogene Katalyse · Oligosaccharide ·  
Wolfram



**Die modulare Abspaltung** oligomerer Schutzgruppen ist der Kernpunkt der hier vorgestellten Unicemo-Schutzgruppenstrategie (siehe Schema), die die Synthese polyfunktionalisierter Verbindungen vereinfacht.



● = Schutzgruppen-Einheit x = beliebige funktionelle Gruppe R<sup>1-5</sup> = Diversitätselemente

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3655–3657

L. P. Miranda, M. Meldal\* . 3767–3769

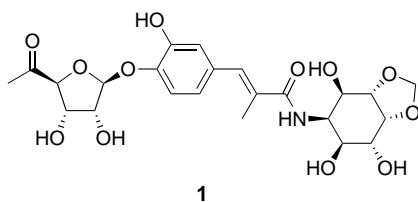
Unicemo Protection: A Concept for Chemical Synthesis

**Stichwörter:** Festphasensynthesen · Kombinatorische Chemie · Schutzgruppen · Synthesemethoden



**Die Leistungsfähigkeit der Pd-katalysierten AAA** (asymmetrische allylische Alkylierung) wird anhand der effizienten Synthese der komplexen Titelverbindung **1**, eines Analogons von Hygromycin A, demonstriert. Die modulare Natur der Syntheseroute eröffnet einen idealen Zugang zu weiteren Analoga dieser Verbindung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3658–3660

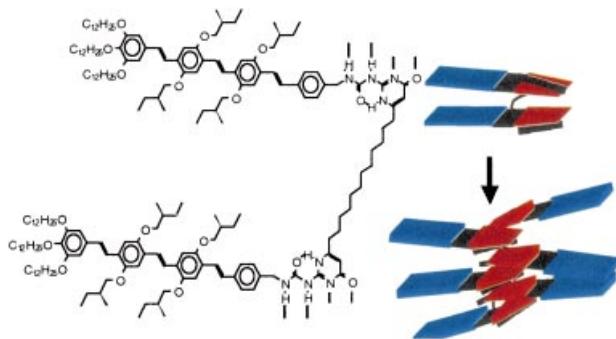


B. M. Trost,\* O. Dirat, J. Dudash, Jr., E. J. Hembre ..... 3770–3772

An Asymmetric Synthesis of C-2-*epi*-Hygromycin A

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Naturstoffe · Palladium · Totalsynthesen

**Eine Kombination** aus den wohldefinierten Merkmalen  $\pi$ -konjugierter Oligomere und den Materialeigenschaften von Polymeren weisen die supramolekularen Wasserstoffbrücken-gebundenen  $\pi$ -konjugierten Architekturen der Titelverbindung auf (siehe Bild). Diese Verbindungen wurden erstmals erfolgreich in elektronischen Bauelementen eingesetzt.



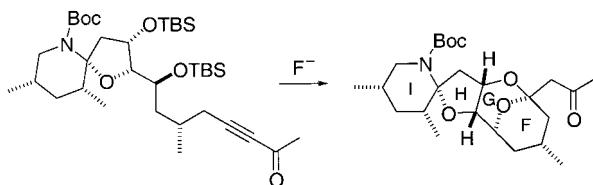
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3660–3663

A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen,\* E. W. Meijer\* ..... 3772–3775

Supramolecular Hydrogen-Bonded Oligo(*p*-phenylene vinylene) Polymers

**Stichwörter:** Elektronische Bauelemente · Fullerene · Polymere · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

**Eine stereokontrollierte Synthese der C26-C40-Domäne** der in Schalentieren vorkommenden Azaspiracid-Toxine, die das schwer zugängliche FGHI-Ring-System enthält, gelang durch Anwendung neuartiger Methoden für die Synthese von Sauerstoffheterocyclen (siehe Schema). Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3663–3667

C. J. Forsyth,\* J. Hao,  
J. Aiguade ..... 3775–3779

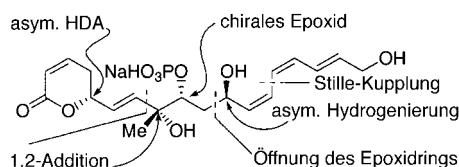
Synthesis of the (+)-C26–C40 Domain of the Azaspiracids by a Novel Double Intramolecular Hetero-Michael Addition Strategy

**Stichwörter:** Azaspiracid · Naturstoffe · Synthesemethoden · Totalsynthesen



**Der bisher selektivste Proteinphosphatase-Inhibitor**, Fostriecin, wurde auf hochkonvergente Weise aus chiralen Bausteinen synthetisiert (siehe Bild). Drei der vier Stereozentren wurden mit katalytischen Methoden eingeführt, wobei neue und praktische Varianten der asymmetrischen Hetero-Diels-Alder(HDA)-Reaktion und der hydrolytischen kinetischen Racematspaltung angewendet wurden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3667–3670



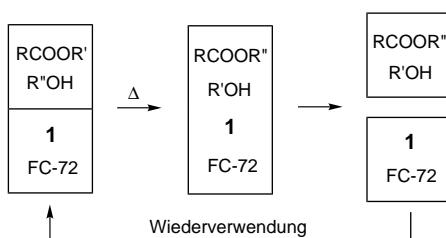
D. E. Chavez,  
E. N. Jacobsen\* ..... 3779–3782

Total Synthesis of Fostriecin (CI-920)

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Diels-Alder-Reaktionen · Enzyminhibitoren · Epoxide · Totalsynthesen · Tumortherapeutika

**Katalysatorrückgewinnung ist nicht nötig** bei der durch  $[\{Cl(C_6F_{13}CH_2CH_2)_2SnOSn(C_6F_{13}CH_2CH_2)_2Cl\}]_2$  **1** katalysierten, quantitativ verlaufenden Umesterung in einem „fluorogen“ Zweiphasensystem (siehe Schema). Eine Lösung des dimeren Fluoralkyldistannoxyans **1** in FC-72 kann problemlos mehrfach eingesetzt werden, ohne dass der reine Katalysator zwischendurch isoliert werden müsste.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3670–3672

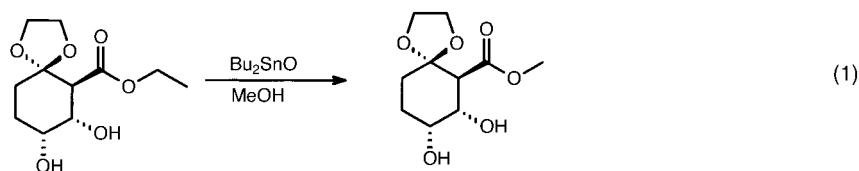


J. Xiang, S. Toyoshima, A. Orita,  
J. Otera\* ..... 3782–3784

A Practical and Green Chemical Process: Fluoroalkyldistannoxyane-Catalyzed Biphasic Transesterification

**Stichwörter:** Fluorierte Liganden · Homogene Katalyse · Synthesemethoden · Umesterungen · Zinn

**Ungewöhnlich vielseitig** ist die Dibutylzinnoxiid-katalysierte Umesterung [Gl. (1)] einfacher sowie hochfunktionalisierter Ester von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren. Die Reaktion verläuft in hohen Ausbeuten in Gegenwart diverser funktioneller Gruppen wie Acetalen, Ketalen, aliphatischen Bromiden, Enolethern, Urethanen, freien Hydroxy-, Phenol- und Aminogruppen; selbst Wasser stört die Reaktion nicht.



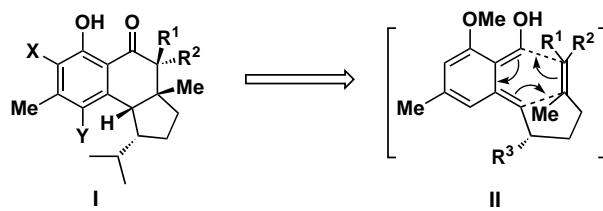
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3672–3674

P. Baumhof, R. Mazitschek,  
A. Giannis\* ..... 3784–3786

Eine milde und effektive Methode zur Umesterung von Carbonsäureestern

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Synthesemethoden · Umesterungen · Zinn

**Eine rationale und allgemeine Methode** für den Aufbau benzanellierter Verbindungen des Typs **I** bedient sich einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion photochemisch erzeugter Hydroxy-*o*-chinodimethane des Typs **II**. Die Methode wurde optimiert, um den Weg für eine Synthese der natürlich vorkommenden Hamigerane zu bereiten.



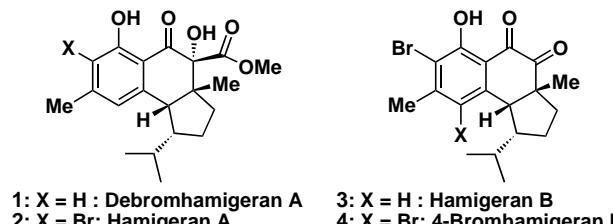
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3675–3678

K. C. Nicolaou,\* D. Gray,  
J. Tae ..... 3787–3790

Totalsynthese der Hamigerane – Teil 1: Entwicklung einer Synthesemethode für den Aufbau benzanellierter polycyclischer Systeme durch intramolekulares Abfangen von photochemisch erzeugten Hydroxy-*o*-chinodimethanen und Synthese von Schlüsselintermediaten

**Stichwörter:** Chinodimethane · Cycloadditionen · Naturstoffe · Photochemie · Totalsynthesen

Für chemisch-biologische Untersuchungen kann der Aufbau von Naturstoffbibliotheken erforderlich sein. Unter dieser Prämisse wurde die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion photochemisch erzeugter Hydroxy-*o*-chinodimethane genutzt, um die natürlich vorkommenden Hamigerane **1–4** und einige ihrer Epimere zu synthetisieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3679–3683

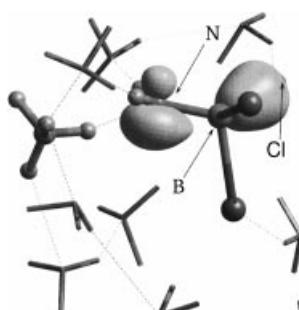
K. C. Nicolaou,\* D. Gray,  
J. Tae ..... 3791–3795

Totalsynthese der Hamigerane – Teil 2: Anwendung der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zum Abfangen photochemisch erzeugter Hydroxy-*o*-chinodimethane sowie Strategie und Abschluss der Synthese

**Stichwörter:** Chinodimethane · Cycloadditionen · Naturstoffe · Photochemie · Totalsynthesen

Um einen Einblick in die Vorgänge bei einer Reaktion in Lösung zu bekommen, wurde exemplarisch die Ammonolyse von Bortrichlorid im Ammoniaküberschuss mit der Car-Parrinello-Moleküldynamik-Methode untersucht. Anders als in der Gasphase läuft die Reaktion in Lösung nicht nach einem zweistufigen, konzertierten, sondern nach einem dreistufigen, ionischen Mechanismus ab. Das Elektronenpaar der N-H-Bindung verbleibt dabei als freies Elektronenpaar am Stickstoffatom, und das der B-Cl-Bindung verlässt das ionische Intermediat zusammen mit dem Cl-Atom (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3683–3685



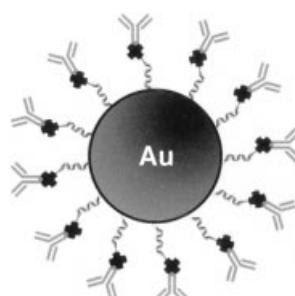
S. Reinhardt, C. M. Marian,\*  
I. Frank ..... 3795–3797

Der Einfluss eines Ammoniaküberschusses auf den Mechanismus der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak – eine Ab-initio-Moleküldynamik-Untersuchung

**Stichwörter:**  
Dichtefunktionalrechnungen ·  
Moleküldynamik ·  
Reaktionsmechanismen ·  
Solvenseffekte · Solvolyse

Wie mit einem supramolekularen Baukasten lassen sich aus DNA-funktionalisierten Goldkolloiden, kovalenten DNA-Streptavidin-Konjugaten und biotinylierten Antikörpern funktionelle, nanopartikuläre Reagenzien aufbauen (siehe schematische Darstellung). Die Kombination aus spezifisch bindendem Antikörper und DNA-stabilisiertem Goldkolloid ermöglicht die Detektion oberflächenfixierter Antigene im Chip-Format.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3685–3688

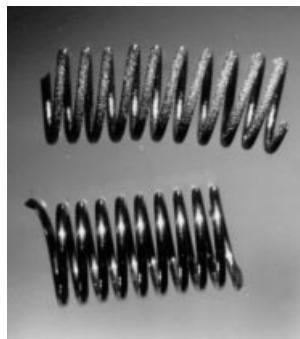


C. M. Niemeyer,\*  
B. Ceyhana ..... 3798–3801

DNA-vermittelte Funktionalisierung von Goldkolloiden mit Proteinen

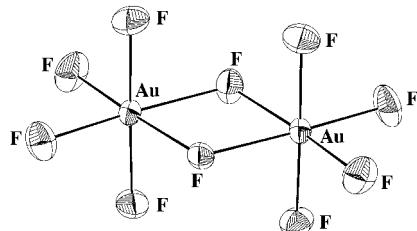
**Stichwörter:** Analytische Methoden · DNA · Nanostrukturen · Proteine · Supramolekulare Chemie

**Unter Erhaltung der makroskopischen Gestalt** erfolgt die Fest/Gas-Reaktion zwischen Eisen und gasförmigem  $\text{SiCl}_4$  unter Bildung von Eisensilicid  $\text{FeSi}$  (sowie  $\text{FeCl}_2$ , das unter den Reaktionsbedingungen (1000°C) gasförmig ist): Wird z. B. eine Eisendrahtspirale (siehe Bild unten) eingesetzt, so liegt auch das Reaktionsprodukt  $\text{FeSi}$  in Form dieser Spirale vor (oben).



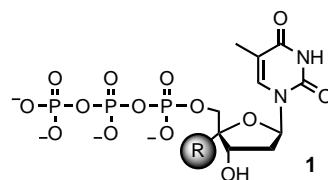
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3688–3690

**Das einzige dimer auftretende Pentafluorid** ist Goldpentafluorid (Struktur siehe Bild). Es ist nach Rechnungen die stärkste bekannte Lewis-Säure, aber in HF zerfällt es unter dem Einfluss seiner eigenen Acidität zu  $\text{AuF}_3$  und  $\text{F}_2$ .



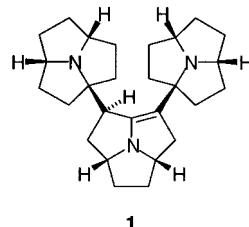
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3690–3693

**Tragen Enzym-Zucker-Wechselwirkungen zur Selektivität von DNA-Polymerasen bei?** Mit den neuen chemischen Sonden **1** ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), die selektiver als das natürliche Substrat ( $\text{R} = \text{H}$ ) von einer DNA-Polymerase verwendet werden, konnten neue Erkenntnisse über den Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Selektivität des Enzyms gewonnen werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3693–3695

**Wie in einen Schraubstock gespannt** liegt ein Proton in dem ungewöhnlichen Nonacyclus **1** vor. **1** bildet sich spontan in einer Enamintrimerisierung, die beim Erhitzen von Azatriquininenamin in Gegenwart einer Protonenquelle einsetzt. Messungen von  $\text{pK}_a$ -Werten und rechnergestützte Modellierung von Protonenaffinitäten belegen den superbasischen Charakter des Trimers.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3696–3698

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

M. Binnewies,\* A. Meyer,  
M. Schütte ..... 3801–3803

Über die ungewöhnliche Bildung von Eisensilicid  $\text{FeSi}$  durch Reaktion von Eisen mit  $\text{SiCl}_4$

**Stichwörter:** Eisen · Festkörperreaktionen · Silicium

I.-C. Hwang, K. Seppelt\* ... 3803–3805

Goldpentafluorid: Struktur und Fluoridionenaffinität

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Fluoride · Gold · Supersaure Systeme

D. Summerer, A. Marx\* .... 3806–3808

Selektivität von DNA-Polymerasen: hochselektive Nucleotide zur Untersuchung von Wechselwirkungen mit dem Zucker

**Stichwörter:** Bioorganische Chemie · DNA-Erkennung · DNA-Polymerasen · DNA-Replikation · Nucleotide

M. Mascal,\* M. Lera, A. J. Blake,  
M. Czaja, A. Kozak, M. Makowski,  
L. Chmurzynski ..... 3809–3811

The Azatriquininenamine Trimer—  
A Novel Proton Chelate

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Enamine · Polycyclen · Rezeptoren · Superbasen

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**The Science of Cooking**

Peter Barham

*P. Weyerstahl* ..... 3813

**Principles of Analytical Chemistry**

Miguel Valcárcel

*U. Karst* ..... 3814

**Asymmetric Organic Reactions**

Tsutomu Katsuki

*R. R. W. Jackson* ..... 3814

**Peroxide Chemistry**

Waldemar Adam

*G. Strukul* ..... 3815



<http://umbbd.ahc.umn.edu/>

Wege durch ein metabolisches  
Netzwerk

U. Bornscheuer ..... 3817

## SERVICE

---

- |   |      |                     |      |
|---|------|---------------------|------|
| • VIPs  | 3598 | • Stichwortregister | 3818 |
| • Inhalt von <i>Chemistry— A European Journal</i> | 3614 | • Autorenregister   | 3819 |
| • Wer? Was? Wo?                                   | A139 | • Vorschau          | 3820 |

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

**Heft 17, 2001 wurde am 7. September und  
Heft 18, 2001 am 14. September online veröffentlicht.**