

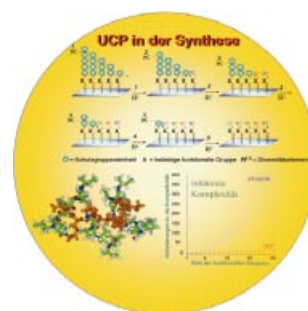
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/19
Seite 3595–3820

TITELBILD

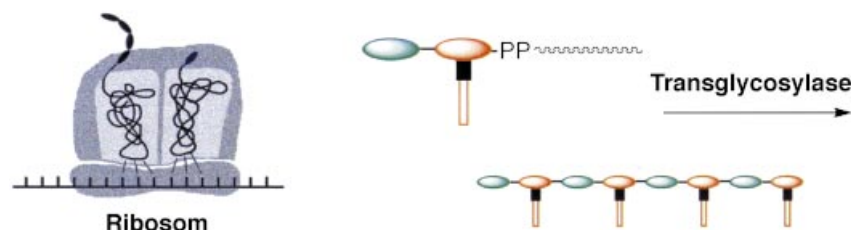
Das Titelbild zeigt ein neues Konzept in der Schutzgruppenchemie – die Unichemo-Schutzgruppenstrategie (unichemo protection, UCP). Ein einziger chemischer Prozess reicht hierbei für alle Entschützungsreaktionen aus. Bei der UCP werden als Schutzgruppen Oligomere aus Wiederholungseinheiten verwendet, 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 Entschützungs-schritt 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-Schutzgruppeneinheiten, 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 Zusage von L. P. Miranda und M. Meldal auf S. 3767 ff.



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 •
Peptidoglycan • 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

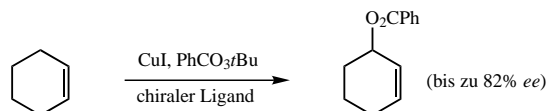
M. Kaupp* 3642–3677

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]Paracyclophanedodecaynes C_{36}H_8 and C_{36}Cl_8 : The Smallest Paracyclopynes 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*

Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren

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

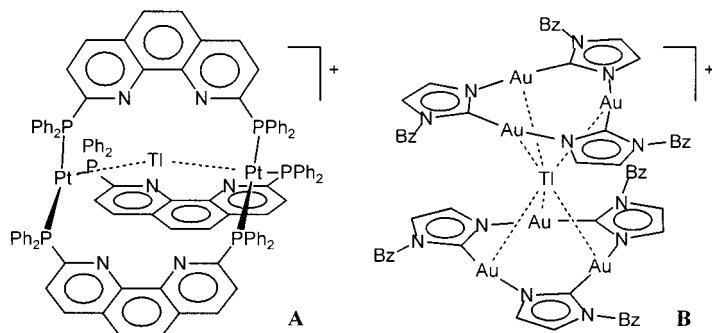
Origin of Ferromagnetism in Cyano-Bridged Compounds containing d^1 Octacyano-metallates

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 Metalloc-Sandwichverbindungen **B** sowie Untersuchungen zu den bindenden Wechselwirkungen zwischen Ti^+ und d^{10} -Komplexen der 10. und 11. Gruppe in Lösung und im Festkörper haben relativ starke „metallophile“ 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 $\text{d}^{10}\text{-s}^2$ -Aggregate steht im Kontrast zur schwachen Anziehung zwischen s^2 -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

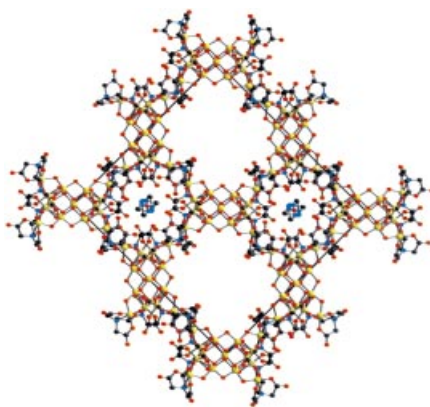
L. H. Gade* 3685–3688

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 Titananion enthalten, demonstriert (Beispiel siehe Bild).



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

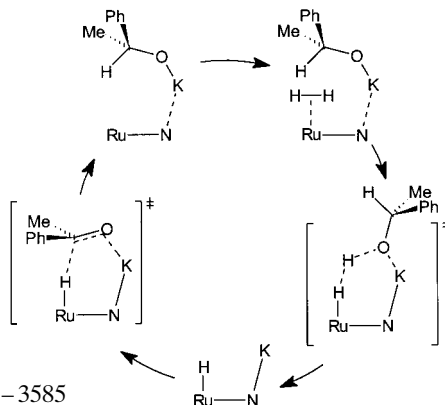
W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell* 3690–3693

$[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hpdt})_4]^{3-}$ – ein neuartiges 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 Ru^{II} -Komplexe, H_2 zu spalten.



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

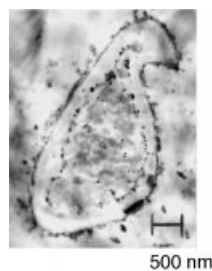
R. Hartmann, P. Chen* 3693–3697

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 Bio-reduktion von 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.



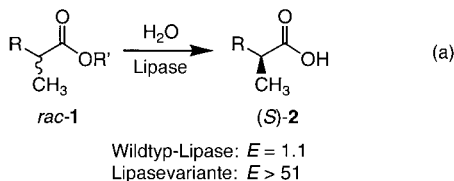
P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S. R. Sainkar, M. I. Khan, R. Ramani, R. Parischa, P. V. Ajayakumar, M. Alam, M. Sastry,* R. Kumar* 3697–3701

Bio-reduktion von AuCl_4^- -Ionen zu Au-Nanopartikeln durch eine *Verticillium*-Pilzart

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Biosynthese • Gold • Grüne Chemie • Nanostrukturen

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

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).



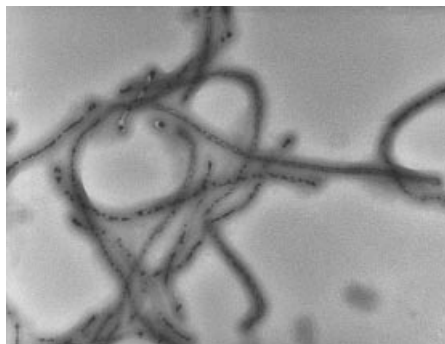
M. T. Reetz,* S. Wilensek, D. Zha, K.-E. Jaeger 3701–3703

Gerichtete Evolution eines enantioselektiven Enzyms durch kombinatorische multiple Kassetten-Mutagenese

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Enzymkatalyse • Gerichtete Evolution • Kombinatorische Chemie • Lipasen

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

Superparamagnetisch werden die hier beschriebenen Triblock-Copolymer-Nanoröhren durch Behandlung mit Fe_2O_3 . Die dabei erhaltenen Polymer/ Fe_2O_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.



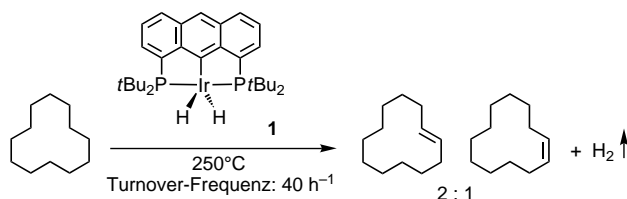
X. Yan, G. Liu,* F. Liu, B. Z. Tang, H. Peng, A. B. Pakhomov, C. Y. Wong 3705–3708

Superparamagnetic Triblock Copolymer/ Fe_2O_3 Hybrid Nanofibers

Stichwörter: Copolymerisationen • Dünne Filme • Magnetische Eigenschaften • Nanostrukturen • Selbstorganisation

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

„**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 Anthrathosphor-Iridium(III)dihydrid-Komplex **1**.



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

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

Bishomoallylkohole 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).



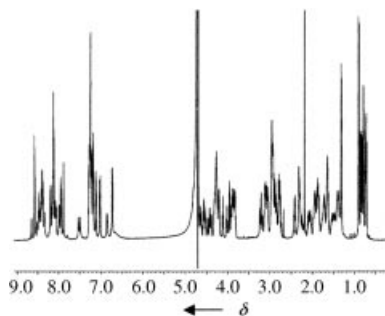
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3600–3602

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 β -Amyloidpeptids (1–28), wie sie für Morbus Alzheimer typisch sind, genügten, um gut aufgelöste ein- und zweidimensionale ^1H -NMR-Spektren zu erhalten (siehe Bild). Die Auflösungsverbesserung 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 β -Amyloidpeptid-Moleküle in der Fibrille.



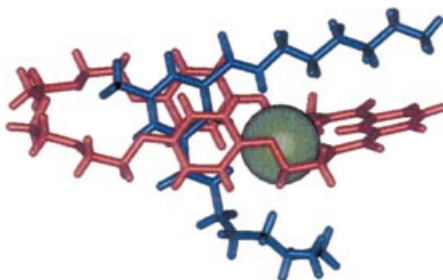
E. n. p. Mikros,* D. Benaki, E. Humpfer,
M. Spraul, S. Loukas,
C. I. Stassinopoulou,
M. Pelecanou* 3715–3717

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

Stichwörter: Amyloidfibrillen •
NMR-Spektroskopie •
Strukturaufklärung

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

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.



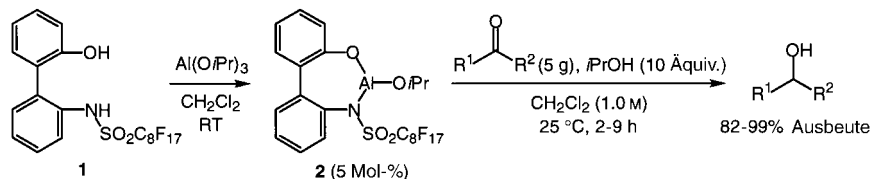
J. A. Wisner, P. D. Beer,*
M. G. B. Drew 3718–3721

A Demonstration of Anion Templatation
and Selectivity in Pseudorotaxane
Formation

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

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

Einfach durch Mischen von $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ mit dem Liganden 1 in CH_2Cl_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.



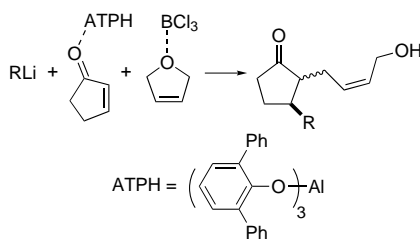
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3610–3612

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 · BCl₃ (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

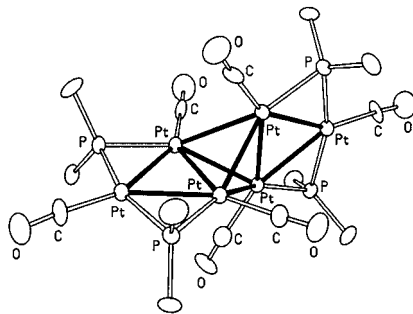
S. Saito, S. Yamazaki,
H. Yamamoto * 3725–3729

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 [Pt₆(CO)₆(μ-PtBu₂)₄](CF₃SO₃)₂ hat einen tetraedrischen Pt₄-Kern, bei dem zwei gegenüberliegende Kanten durch zwei weitere Pt-Atome überbrückt sind (siehe Bild). An diesen apicalen Positionen ist regio-selektive Funktionalisierung möglich. Die Reaktion mit NaBH₄ liefert den ersten Platin-Formyl-Komplex, [Pt₆(CO)₄(CHO)₂(μ-PtBu₂)₄].



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 Polypeptide haben charakteristische Circular dichroismus(CD)-Spektren (siehe Bild für eine typische Kurve). Ein kürzlich beobachtetes ungewöhnliches CD-Spektrum eines Peptids 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.



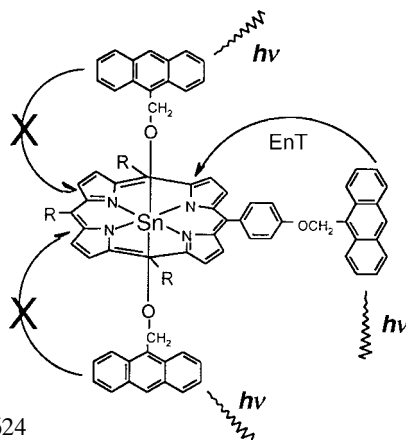
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3619–3621

Z. Dang, J. D. Hirst * 3731–3733

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

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Circular dichroismus • Helicale Strukturen • Peptide • Wasserstoffbrücken

„Äquatorialer“ Energietransfer: Der intramolekulare Energietransfer (EnT) in der Donor-Acceptor-Verbindung gezeigt ist von der Orientierung des Licht absorbierenden 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

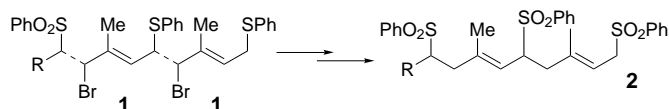
L. Z. Yan, P. E. Dawson* ... 3737–3739

Design and Synthesis of a Protein Catenane

Stichwörter: Catenane • Chemoselektivität • Festphasensynthesen • Proteindesign • Protein-Engineering



Sukzessive Verlängerung durch eine C₅-Einheit: Nach Reaktion eines Allylsulfons mit (4-Brom-3-methyl-2-butenyl)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.



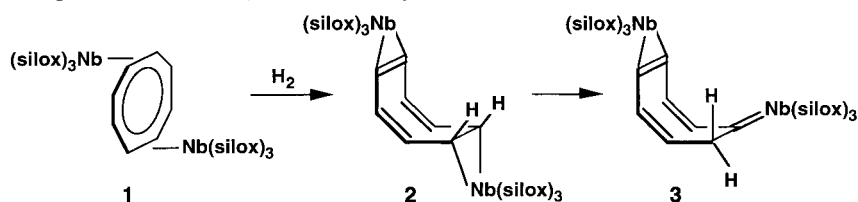
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3627–3629

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 COT²⁻ in [(silox)₃Nb]₂(η-1,2;η-5,6-C₈H₈) **1** ist indirekt Ursache für die Dehydrierung zu **2**, das überraschenderweise thermodynamisch weniger stabil ist als der anschließend durch Umlagerung gebildete Alkylidenkomplex **3**. silox = *t*Bu₃SiO, COT = Cyclooctatetraen.



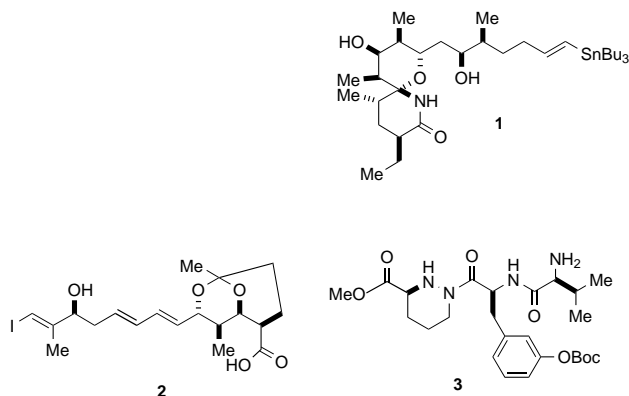
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3629–3632

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

Dehydrogenation of [(silox)₃Nb]₂(η-1,2;η-5,6-C₈H₈) (silox = *t*Bu₃SiO) to [(silox)₃Nb]₂(η-1,2;η-5,6-C₈H₆) and Its Subsequent Alkene-to-Alkylidene Rearrangement

Stichwörter: Alkylidenliganden • 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).



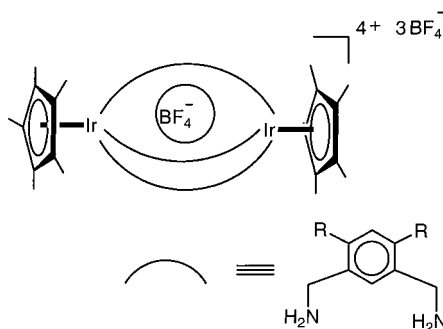
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3632–3636

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 $[\text{Cp}^*\text{-M}(\text{Solv})_3][\text{BF}_4]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$; $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Solv} = \text{Aceton}$) mit drei Äquivalenten des zweizähligen Liganden 1,3-Bis(aminomethyl)-2,5-dimethoxy-4,6-dimethylbenzol (**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 Tetrafluoroborationen eingeschlossen werden konnten (siehe schematische Darstellung).



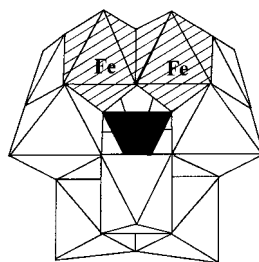
H. Amouri,* M. N. Rager, F. Cagnol, J. Vaissermann 3748–3750

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

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

Das Dieisen-substituierte Silicowolfram $\gamma\text{-SiW}_{10}[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2]_2\text{O}_{38}^{6-}$ (schematisch gezeigt) ist ein effektiver Katalysator für die Oxygenierung von Alkenen in homogener Lösung mit 1 atm O_2 . So betragen 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.



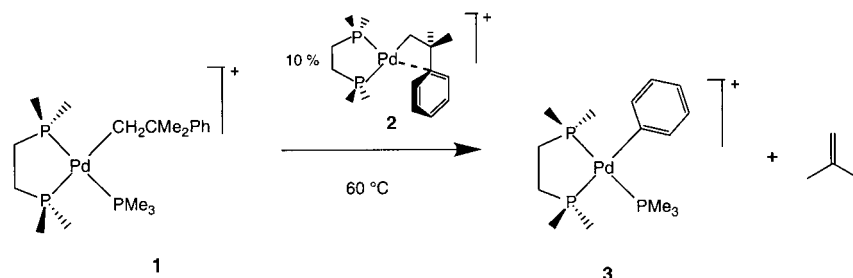
Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, N. Mizuno* 3751–3753

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

Stichwörter: Epoxidierungen • Homogene Katalyse • Oxygenierungen • Polyoxometallate

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

Der Austritt von Isobuten aus dem Neophyl-Derivat **1** wird durch den kationischen Palladium- π -Aren-Komplex **2** katalysiert (siehe Schema), wobei die β -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.



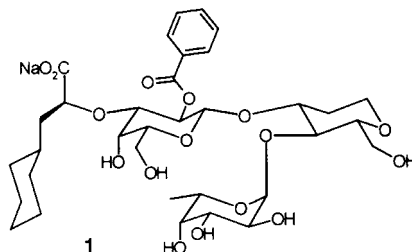
J. Cámpora,* E. Gutiérrez-Puebla, J. A. López, A. Monge, P. Palma,* D. del Río, E. Carmona* ... 3753–3756

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

Stichwörter: Arenliganden • C-C-Aktivierung • Insertionen • Metallocyclen • Palladium

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

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^x. In einem noch aussagekräftigeren Fluss-Assay, der die dynamischen In-vivo-Bedingungen nachstellt, ergab sich ein IC_{50} von 1–2 μM , während Sialyl-Lewis^x bei Konzentrationen bis 1000 μM keine inhibierende Wirkung zeigte.



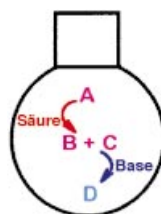
G. Thoma,* R. Banteli, W. Jahnke, J. L. Magnani, J. T. Patton ... 3756–3759

A Readily Available, Highly Potent E-Selectin Antagonist

Stichwörter: Inhibitoren • Kohlenhydrate • Medizinische Chemie • Selectine • Sialinsäuren

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

Keine Neutralisation: Wie kann ein Reaktionsgefäß gleichzeitig eine Säure und eine Base enthalten, ohne dass 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).



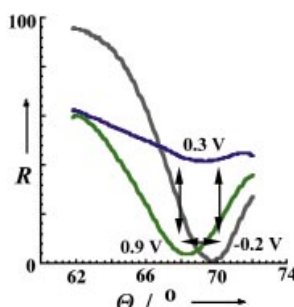
F. Gelman, J. Blum,
D. Avnir* 3759–3761

Acids and Bases in One Pot while
Avoiding their Mutual Destruction

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

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

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.



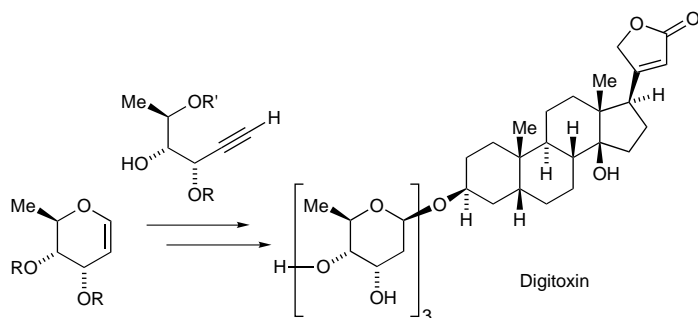
O. A. Raitman, E. Katz, I. Willner,*
V. I. Chegel, G. V. Popova ... 3761–3764

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

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

Wolfam-katalysierte Alkinolcycloisomerisierung 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

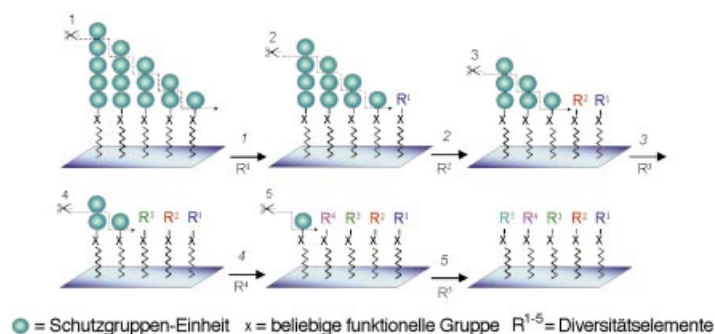
Convergent Synthesis of Digitoxin:
Stereoselective Synthesis and
Glycosylation of the Digoxin
Trisaccharide Glycal

Stichwörter: Cycloisomerisierungen •
Glycosylierungen •
Homogene Katalyse • Oligosaccharide •
Wolfam

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



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



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

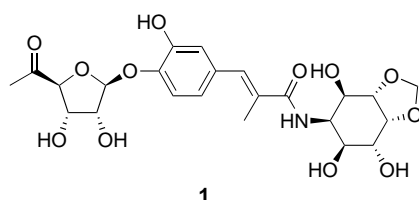
L. P. Miranda, M. Meldal* · 3767–3769

Unichemo 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.



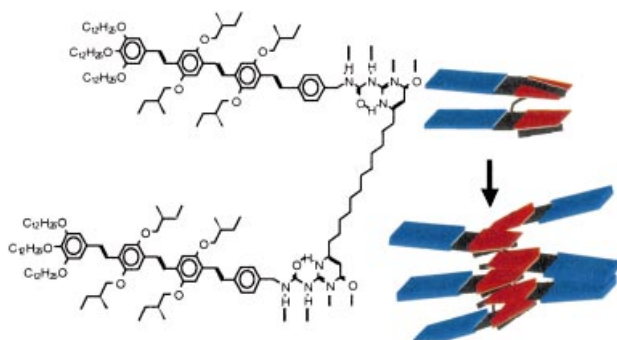
B. M. Trost,* O. Dirat, J. Dudash, Jr., E. J. Hembre ······ 3770–3772

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

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

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

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



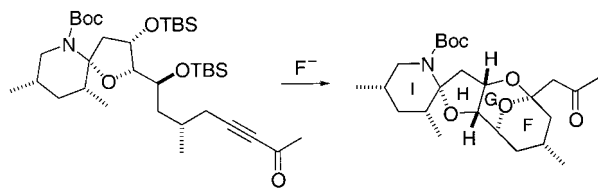
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3660–3663

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-Ringsystem 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

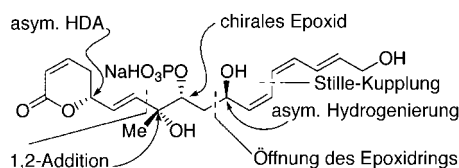
C. J. Forsyth,* J. Hao,
J. Aiguade 3775–3779

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.



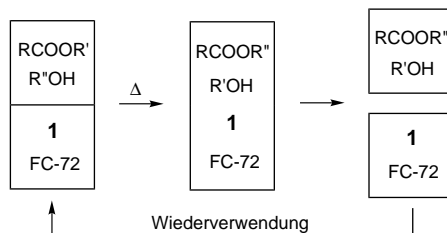
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3667–3670

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

Total Synthesis of Fostriecin (CI-920)

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Diels-Alder-Reaktionen • Enzyminhibitoren • Epoxide • Totalsynthesen • Tumortheraeutika

Katalysatorrückgewinnung ist nicht nötig bei der durch $[\{\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnOSn}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}\}_2]$ **1** katalysierten, quantitativ verlaufenden Umesterung in einem „fluorigen“ Zweiphasensystem (siehe Schema). Eine Lösung des dimeren Fluoroalkyldistannoxans **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

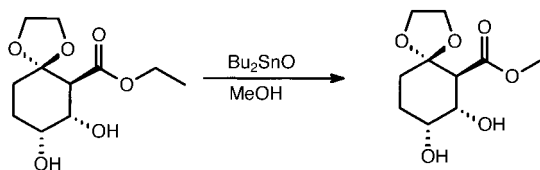
J. Xiang, S. Toyoshima, A. Orita,
J. Otera * 3782–3784

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

Stichwörter: Fluorierte Liganden • Homogene Katalyse • Synthesemethoden • Umesterungen • Zinn



Ungewöhnlich vielseitig ist die Dibutylzinnoxid-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, Enol-ethern, Urethanen, freien Hydroxy-, Phenol- und Aminogruppen; selbst Wasser stört die Reaktion nicht.



(1)

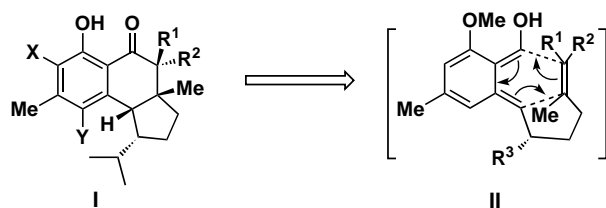
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3672–3674

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.



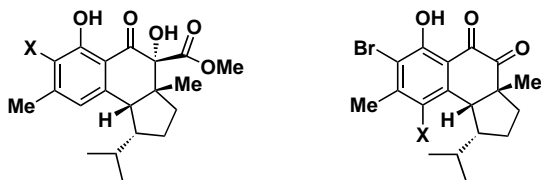
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3675–3678

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.



1: X = H : Debromhamigeran A 3: X = H : Hamigeran B
2: X = Br: Hamigeran A 4: X = Br: 4-Bromhamigeran B

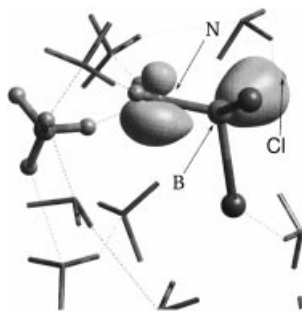
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3679–3683

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).



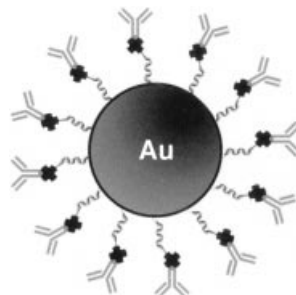
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3683–3685

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 Reagentien aufbauen (siehe schematische Darstellung). Die Kombination aus spezifisch bindendem Antikörper und DNA-stabilisiertem Goldkolloid ermöglicht die Detektion oberflächenfixierter Antigene im Chip-Format.



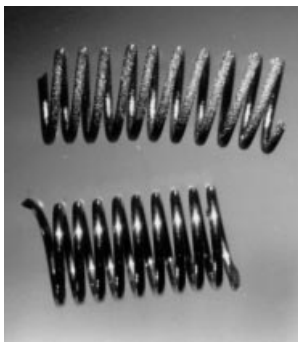
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3685–3688

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 SiCl_4 unter Bildung von Eisansilicid FeSi (sowie FeCl_2 , das unter den Reaktionsbedingungen (1000°C) gasförmig ist): Wird z.B. eine Eisendrahtspirale (siehe Bild unten) eingesetzt, so liegt auch das Reaktionsprodukt FeSi in Form dieser Spirale vor (oben).



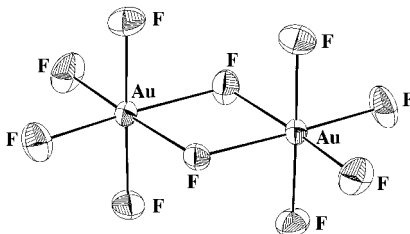
M. Binnewies,* A. Meyer,
M. Schütte 3801–3803

Über die ungewöhnliche Bildung von
Eisansilicid FeSi durch Reaktion von
Eisen mit SiCl_4

Stichwörter: Eisen •
Festkörperreaktionen • Silicium

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 AuF_3 und F_2 .



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

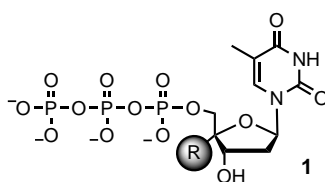
Goldpentafluorid: Struktur und
Fluoridionenaffinität

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Fluoride • Gold • Supersaure Systeme

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



Tragen Enzym-Zucker-Wechselwirkungen zur Selektivität von DNA-Polymerasen bei? Mit den neuen chemischen Sonden **1** ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2CH_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.



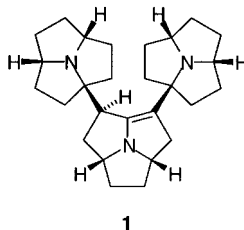
D. Summerer, A. Marx* 3806–3808

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

Stichwörter: Bioorganische Chemie •
DNA-Erkennung • DNA-Polymerasen •
DNA-Replikation • Nucleotide

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 Azatriquinenamin in Gegenwart einer Protonenquelle einsetzt. Messungen von pK_a -Werten und rechnergestützte Modellierung von Protonenaffinitäten belegen den superbasischen Charakter des Trimers.



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

The Azatriquienamine Trimer—
A Novel Proton Chelate

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Enamine • Polycyclen • Rezeptoren •
Superbasen

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



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

The Science of Cooking	Peter Barham	<i>P. Weyerstahl</i> 3813
Principles of Analytical Chemistry	Miguel Valcárcel	<i>U. Karst</i> 3814
Asymmetric Organic Reactions	Tsutomu Katsuki	<i>R. R. W. Jackson</i> 3814
Peroxide Chemistry	Waldemar Adam	<i>G. Strukul</i> 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 |

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

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