

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/24

Seite 4651–5020



**Titelbild
des Jahres**
Wählen Sie unter
www.angewandte.de,
gewinnen Sie ein attraktives Buch!

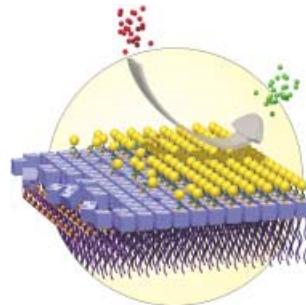


Redaktion und Verlag
danken Lesern, Autoren,
Gutachtern und
Inserenten für die
vertrauensvolle Zusammenarbeit im
zu Ende gehenden
Jahr. Für das Jahr 2002
wünschen wir
alles Gute.



TITELBILD

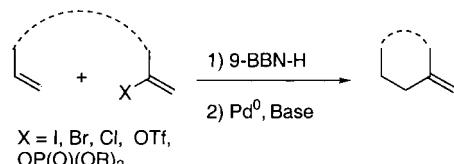
Das **Titelbild** zeigt den modularen Aufbau funktionaler amphiphiler Protein-Polymer-Hybridverbindungen. Monoschichten aus biotinyliertem Polystyrol (lila) binden das Protein Streptavidin (blau) unter Bildung eines Riesenamphiphils. Die verbleibenden freien Bindungsstellen werden für die nachfolgende Anlagerung von biotinylierten Biomakromolekülen (gelb) wie dem Eisenspeicherprotein Ferritin genutzt. Die Verwendung kovalenter Konjugate aus Streptavidin und Meerrettich-Peroxidase führte zur Bildung reaktiver Oberflächen, auf denen sich organische Reaktionen katalysieren lassen. Weitere Einzelheiten zu diesen Riesenamphiphilen erfahren Sie in der Zuschrift von Nolte et al. auf S. 4868 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Als äußerst attraktive Methode zur Knüpfung von C(sp³)-(sp²)-Bindungen wird die *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Reaktion anerkannt (siehe Schema; 9-BBN-H = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan; die gestrichelten Linien deuten an, dass die Reaktion auch intramolekular geführt werden kann). Regio-, Chemo- und Stereoselektivität dieser Reaktion konnten für zahlreiche Synthesen natürlicher und nichtnatürlicher Verbindungen genutzt werden. Die detaillierte Kenntnis des Reaktionsmechanismus ermöglicht zukünftige Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4544–4568

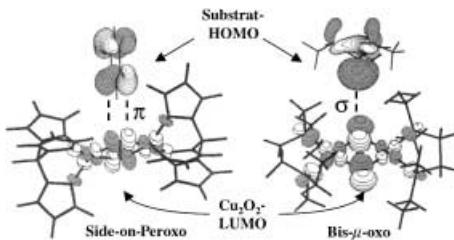
S. R. Chemler, D. Trauner,
S. J. Danishefsky * 4676–4701

Die *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung: Entwicklung, Untersuchungen zum Mechanismus und Anwendungen in der Naturstoffsynthese

Stichwörter: Borane • C-C-Kupplungen • Kreuzkupplungen • Suzuki-Miyaura-Kupplung • Synthesemethoden

Lebenswichtiges Kupfer: Kupferenzyme sind bei Disauerstoff-Koordination, -Aktivierung und -Reduktion zu Wasser beteiligt. Die Sauerstoff-Zwischenstufen in diesen Enzymen weisen ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften auf, die auf neue geometrische und elektronische Strukturen (siehe Bild) mit wichtigen Rollen in der Katalyse hinweisen. Struktur-Funktions-Beziehungen werden entwickelt und Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene erklärt. Im Bild gezeigt sind die berechneten Grenzmolekülorbitale der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -side-on-verbrückten Peroxo-Cu^{II}- und der Bis- μ -oxo-Cu^{III}-Zwischenstufe, welche den π -bzw. σ -elektrophilen Angriff auf das Substrat aktivieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4570–4590



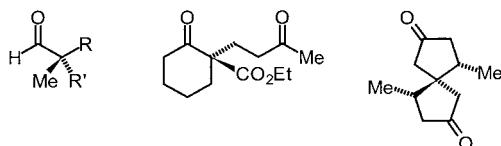
E. I. Solomon,* P. Chen, M. Metz,
S.-K. Lee, A. E. Palmer 4702–4724

Kupferproteine: Koordination und
Aktivierung von Sauerstoff und seine
Reduktion zu Wasser

Stichwörter: Bioanorganische Chemie ·
Elektronenstruktur · Kupfer ·
Metalloenzyme · O-O-Aktivierung ·
Reaktionsmechanismen

KURZAUFSATZ

Eine besondere Herausforderung ist die Synthese optisch aktiver Natur- und Wirkstoffe mit quartären Stereozentren. Für einige neuere stöchiometrische und katalytische Methoden konnte demonstriert werden, dass sie sich für den enantioselektiven Aufbau vollständig substituierter Kohlenstoffzentren, wie sie z. B. in den gezeigten Verbindungen vorkommen, ausgezeichnet eignen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4591–4597

J. Christoffers,* A. Mann ... 4725–4732

Enantioselektiver Aufbau quartärer
Stereozentren

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
C-C-Kupplungen · Chirale Auxiliare ·
Enantioselektivität · Synthesemethoden

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.

Cesiumauride Ammonia (1/1), CsAu·NH₃: A Crystalline Analogue to Alkali Metals Dissolved in Ammonia?

A.-V. Mudring, M. Jansen,*
J. Daniels, S. Krämer,
M. Mehring, J. P. Prates Ramalho,
A. H. Romero, M. Parrinello

Enantiopure Double-Helical Alkynyl Cyclophanes

D.-L. An, T. Nakano, A. Orita,
J. Otera*

Supramolekulare Clusterkatalyse: Hydrierung von Benzol an einem kationischen Trirutheniumcluster unter Zweiphasenbedingungen

G. Süss-Fink,* M. Faure,
T. R. Ward

The First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum: Syntheses and Crystal Structures

K. Nagata, N. Takeda,
N. Tokitoh*

Gold-Xenon-Komplexe

T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt*

Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution

G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen,
V. C. Gibson,* P. J. Maddox,
M. van Meurs*

Rolf Hochhuth, Tony Harrison, André Malraux – drei sehr verschiedene Schriftsteller – haben Fritz Haber in ihren Romanen oder Theaterstücken porträtiert. Das gezeichnete Bild wird Chemikern nicht gefallen. Auch mehrere neuere Biographien und ein Essay von Fritz Stern haben Habers tragisches Leben behandelt. Sollen wir mit den literarischen Porträts und Biographien, die uns nicht gefallen, hadern oder sollen wir sie gar bekämpfen?

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4599–4604

R. Hoffmann,* P. Laszlo* ... 4733–4739

Fritz Habers düsterer literarischer Schatten – ein Essay

Stichwörter: Chemiegeschichte • Chemiker in der Literatur • Haber, Fritz • Wissenschaftsethik

Wie hängen der Schriftsteller Marcel Proust, der Chemie-Nobelpreisträger Henri Moissan und der betrügerische Ingenieur Henri François Lemoine zusammen? Moissan war besessen von der Idee, künstliche Diamanten herzustellen, Lemoine gab vor, das Moissan-Verfahren, das nur Diamantenstaub lieferte, verbessert zu haben, und Proust investierte erst einen Teil seines Vermögens in die vermeintliche Diamantsynthese und verarbeitete dann den Skandal literarisch.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4604–4610

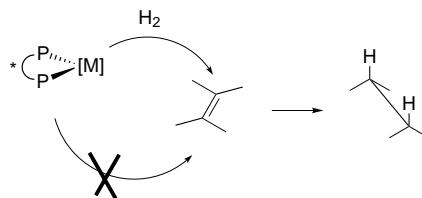
O. Krätz* 4739–4745

Der „steinige“ Weg zu literarischem Ruhm: Marcel Proust und die Diamantsynthese des Professors Moissan

Stichwörter: Chemiegeschichte • Künstliche Diamanten • Moissan, Henri

HIGHLIGHT

Noch längst nicht vollständig verstanden wird die enantioselektive Hydrierung prochiraler Olefine mit Rh- und Ru-Bisphosphankatalysatoren (siehe Bild; M = Rh, Ru). Einige neuere Überraschungen auf diesem Gebiet werden hier vorgestellt, darunter ein Katalysezyklus mit anfänglicher Addition von Wasserstoff an den Katalysator statt an den Katalysator-Substrat-Komplex sowie ein rein ionischer Mechanismus.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4611–4613

K. Rossen* 4747–4749

Ru- und Rh-katalysierte asymmetrische Hydrierungen: Eine alte Reaktion bietet neue Überraschungen

Stichwörter: Hydrierungen • P-Liganden • Reaktionsmechanismen • Rhodium • Ruthenium

KORRESPONDENZ

Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Zahl der Konformere eines Proteins und der Zahl seiner Aminosäurereste? Beide Autorengruppen befassen sich mit dieser Frage, und van Gunsteren et al. liefern zusätzliche Argumente zu denen in ihrer ursprünglichen Arbeit. Die Autoren sind sich zwar hinsichtlich der Antwort nicht einig, gestehen aber beide die Bedeutung der richtigen Antwort ein. Schließlich würde sie viel über die Chance aussagen, die Proteinfaltung mit einigermaßen realistischen Modellen zu simulieren.

A. R. Dinner, M. Karplus* . 4751–4752

Comment on the Communication „The Key to Solving the Protein-Folding Problem Lies in an Accurate Description of the Denatured State“ by van Gunsteren et al.

W. F. van Gunsteren,* R. Bürgi, C. Peter, X. Daura 4753–4754

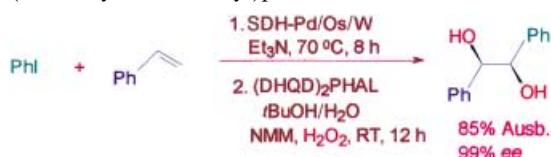
Reply

Stichwörter: Computerchemie • Korrespondenz • Moleküldynamik • Peptide • Proteinfaltung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4615–4616

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4617–4618

Ein trifunktioneller matrixgebundener Katalysator auf Basis der Metalle Pd, Os und W wurde für die Eintopf-Mehrstufen-Synthese von chiralen Diolen genutzt (siehe Schema; LDH = Schicht-Doppelhydroxid, $(DHQD)_2PHAL$ = 1,4-Bis-(9-O-dihydrochinidinyl)phthalazin, NMM = *N*-Methylmorpholin).



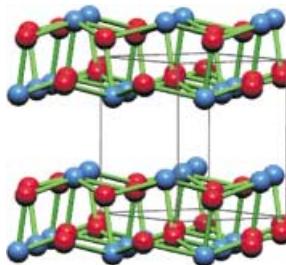
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4619–4623

B. M. Choudary,* N. S. Chowdari,
S. Madhi, M. L. Kantam ... 4755–4759

A Trifunctional Catalyst for the Synthesis of Chiral Diols

Sogar bei einem Druck von 46 GPa widerstehen die niedersymmetrischen Strukturen der isoelektronischen Verbindungen TiF und PbO (siehe Bild für β -PbO), klassische Beispiele für Systeme mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar, der Umwandlung in die entsprechenden hochsymmetrischen NaCl- und CsCl-Strukturen. Mithilfe von Ab-initio-Rechnungen konnte ein einfaches Bindungsbild für diese Art von Strukturen entwickelt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4624–4629

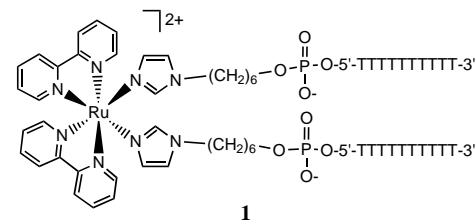


U. Häussermann,* P. Berastegui,
S. Carlson, J. Haines,
J.-M. Léger 4760–4765

TiF and PbO under High Pressure:
Unexpected Persistence of the
Stereochemically Active Electron Pair

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen ·
Bindungstheorie · Hochdruckchemie ·
Schichtverbindungen

Die verzweigte DNA-Struktur 1, in der sich ein Übergangsmetallzentrum am Verzweigungspunkt befindet und zwei parallele DNA-Stränge verknüpft, ließ sich in einer konvergenten Festphasensynthese herstellen. **1** hybridisiert effizient mit komplementärer DNA zu Übergangsmetall-verknüpften DNA-Duplexen. Hiermit sollte es möglich werden, die Geometrien von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen, um die Assoziation von DNA zu neuartigen Motiven anzustößen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4629–4632

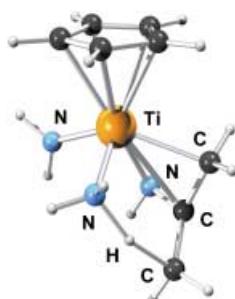
I. Vargas-Baca, D. Mitra, H. J. Zulyniak,
J. Banerjee, H. F. Sleiman* . 4765–4768

Solid-Phase Synthesis of Transition Metal
Linked, Branched Oligonucleotides

Stichwörter: DNA-Erkennung ·
DNA-Strukturen · Oligonucleotide ·
Ruthenium

Protonentransfer von Ammin- oder Amidliganden auf das vinylaminartige π -System in intermediär bei der Hydroaminierung von Allenen und Alkinen auftretenden Titanacyclen (siehe Bild) wird durch DFT-Rechnungen vorhergesagt. Die schwächeren Koordination von Alkenen an das Ti=N-Fragment, das Fehlen eines π -Systems im Titanacyclus und somit die Notwendigkeit der direkten Protonierung der Ti-C-Bindung erklären höhere Aktivierungsbarrieren bei der Hydroaminierung von Alkenen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4632–4635

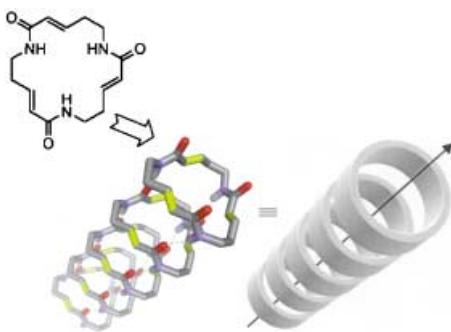


B. F. Straub,*
R. G. Bergman* 4768–4771

The Mechanism of Hydroamination of
Allenes, Alkynes, and Alkenes Catalyzed
by Cyclopentadienyltitanium – Imido
Complexes: A Density Functional Study

Stichwörter:
Dichtefunktionalrechnungen ·
Homogene Katalyse ·
Hydroaminierungen · Metallacyclen ·
Titan

C₃-symmetrische Lactame in der Röhre: Eigens entworfene starre Macrolactamscheiben ordnen sich über Rückgrat-Rückgrat-Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Kontakte als Endlosröhren an (siehe Schema). Die Röhren bilden wiederum parallel angeordnete Aggregate aus gleichförmig ausgerichteten Dipolen.



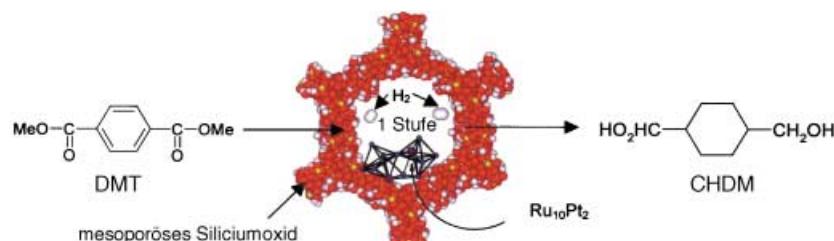
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4635–4638

D. Gauthier, P. Baillargeon, M. Drouin, Y. L. Dory* 4771–4774

Self-Assembly of Cyclic Peptides into Nanotubes and Then into Highly Anisotropic Crystalline Materials

Stichwörter: Lactame • Nanoröhren • Peptide • Selbstanordnung • Supramolekulare Chemie

Poren für Clusterkatalysatoren: Nanopartikel aus Ru₃Pt und Ru₁₀Pt₂, die gleichmäßig an den inneren Wänden von mesoporösem Siliciumoxid verteilt sind, haben eine hohe katalytische Aktivität bei der einstufigen Hydrierung von Dimethylterephthalat (DMT) zu 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM; siehe Schema), von Benzoesäure zu Cyclohexancarbonsäure und von Naphthalin zu *cis*-Decalin in Gegenwart von Schwefel.



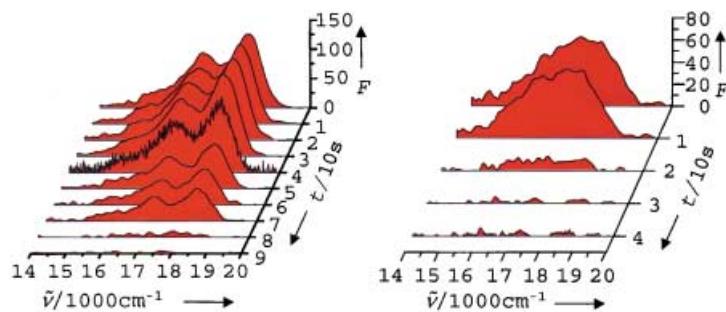
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4638–4642

R. Raja, T. Khimyak, J. M. Thomas,* S. Hermans, B. F. G. Johnson* 4774–4778

Single-Step, Highly Active, and Highly Selective Nanoparticle Catalysts for the Hydrogenation of Key Organic Compounds

Stichwörter: Clusterverbindungen • Heterogene Katalyse • Hydrierungen • Platin • Ruthenium

Sowohl kollektives An-Aus-Verhalten als auch unterschiedliche spektrale Eigenchaften wurden für individuelle Moleküle verschiedener Isomere eines Dendrimers mit drei Perylendicarboximid-Chromophoren gefunden (siehe z.B. die zeitabhängigen Fluoreszenzspektren zweier Isomere). Bei 8% der Dendrimermoleküle wechselwirken die Chromophore miteinander und bilden eine Excimer-artige Struktur, die schneller interkombiniert als die restlichen Moleküle. Dieses Phänomen konnte zum ersten Mal für ein Einzelmolekülsystem nachgewiesen werden.



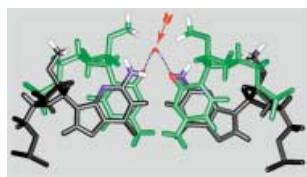
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4643–4648

T. Vosch, J. Hofkens,* M. Cotlet, F. Köhn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K. Van Der Biest, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, S. Mukamel, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver* 4779–4784

Influence of Structural and Rotational Isomerism on the Triplet Blinking of Individual Dendrimer Molecules

Stichwörter: Chromophore • Dendrimere • Einzelmolekülpunktroskopie • Fluoreszenzspektroskopie • Isomere

Einfaches Ersetzen einer 2'-OH- durch eine 2'-OMe-Gruppe bewirkt bei bestimmten RNA-Strukturen eine merkliche Verstärkung wichtiger Solut-Solvans-Wechselwirkungen. Moleküldynamiksimulatoren enthüllen die Komplexität der mit dem Einbringen hydrophober Gruppen in hydrophile Systeme verbundenen Effekte (im gezeigten 2'-OMe(GpC)-Basenpaar ist ein verbrückendes Wassermolekül mit langer Residenzzeit in der kleinen Schleife mit einem Pfeil markiert). Grün = Cytosin-Gerüst, schwarz = Guanin-Gerüst, rot = Sauerstoffatome von Wasser und den Carbonylgruppen der kleinen Schleife, blau = Stickstoffatome der kleinen Schleife.



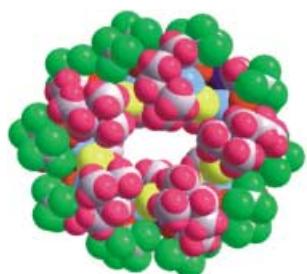
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4648–4650

P. Auffinger,* E. Westhof* ... 4784–4786

Hydrophobic Groups Stabilize the Hydration Shell of 2'-O-Methylated RNA Duplexes

Stichwörter: Computerchemie · Hydrophobe Effekte · Moleküldynamik · Nucleinsäuren · Solvenseffekte

Kupfer steigt in den Ring: Durch direkte Umsetzung von CuCl₂ mit einem fluorierten Aminoalkoholat, welches ein sekundäres und ein tertiäres Stickstoffdonoratom aufweist, erhält man den gezeigten zehnkernigen cyclischen Cu^{II}-Komplex (Cu hellblau, Cl gelb, O rot, N dunkelblau, C grau, F grün, H rosa). Faktoren, die zur Selbstanordnung dieses bislang einmaligen molekularen Rades führen, werden diskutiert.



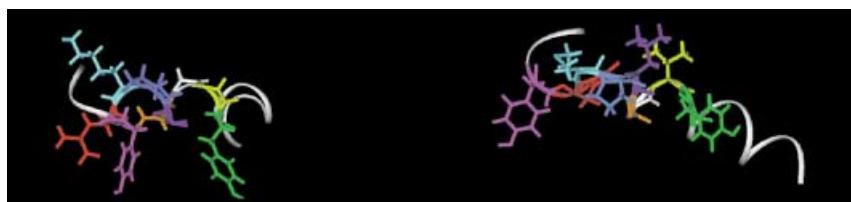
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4651–4653

C.-H. Chang, K. C. Hwang, C.-S. Liu, Y. Chi,* A. J. Carty,* L. Scoles, S.-M. Peng,* G.-H. Lee, J. Reedijk* 4787–4789

Formation and Stabilization of a Decanuclear Cu^{II} Wheel Linked by Chloride and O···H–N Hydrogen Bonds

Stichwörter: Kupfer · Magnetische Eigenschaften · N,O-Liganden · Selbstanordnung · Wasserstoffbrücken

Das rationale Design eines Malaria-Impfstoffs könnte aus den hier beschriebenen Untersuchungen der Struktur-Immunogenitäts-Beziehungen von Peptid-1585-Analoga folgen. Peptid 1585 befindet sich am N-Terminus des 42-kDa-Merozoit-Oberflächenproteins aus *P. falciparum*. Nach dem Austausch einiger weniger Aminosäuren lässt sich eine Immunreaktion auslösen, und die dreidimensionale Struktur ändert sich, wie im Bild für Peptid 1585 (links) und eines der modifizierten Peptide (rechts) gezeigt.



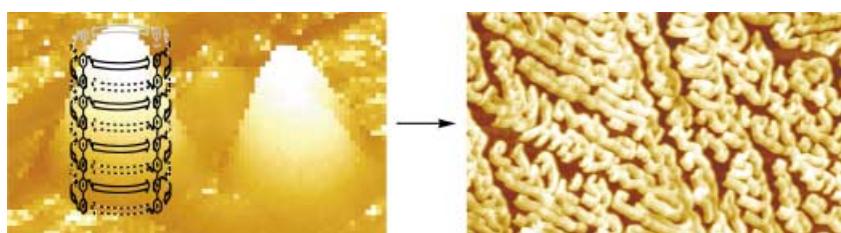
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4654–4657

F. Espejo,* M. Cubillos, L. M. Salazar, F. Guzman, M. Urquiza, M. Ocampo, Y. Silva, R. Rodriguez, E. Lioy, M. E. Patarroyo* 4790–4793

Structure, Immunogenicity, and Protectivity Relationship for the 1585 Malarial Peptide and Its Substitution Analogues

Stichwörter: Immunchemie · Malaria · NMR-Spektroskopie · Proteinmodifizierungen · Proteinstrukturen

Ordnung und Ästhetik kommen in neuartigen supramolekularen Architekturen zum Ausdruck, die aus präorganisierten starren stabförmigen Molekülen aufgebaut sind. Nach Selbstorganisation zu einer Fass-artigen Tertiärstruktur (links) bildet sich eine Quartärstruktur höherer Ordnung (rechts), die aus starren stabförmigen β-Fibrillen besteht.



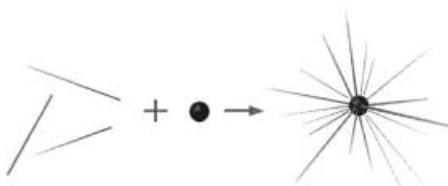
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4657–4661

G. Das, L. Ouali, M. Adrian, B. Baumeister, K. J. Wilkinson, S. Matile* 4793–4797

β-Fibrillogenesis from Rigid-Rod β-Barrels: Hierarchical Preorganization Beyond Microns

Stichwörter: Nanostrukturen · Oligomere · Proteinmodelle · Rastersondenverfahren · Supramolekulare Chemie

Neue Sterne am Nano-Himmel: Größenselektierte endfunktionalisierte einwandige Kohlenstoffnanoröhren reagieren mit aminfunktionalisierten Dendrimeren unter Bildung sternförmiger Strukturen (siehe Schema). Kraft- und raster-elektronenmikroskopische Analysen der „Sterne“ aus Nanoröhren ergaben eine eigentümliche Reaktion auf Elektronenstrahlen.



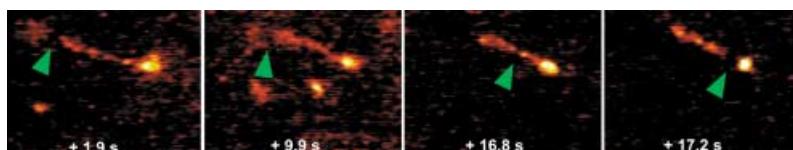
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4661–4663

M. Sano,* A. Kamino,
S. Shinkai 4797–4799

Construction of Carbon Nanotube „Stars“
with Dendrimers

Stichwörter: Dendrimere · Nanoröhren · Nanostrukturen · Rastersondenverfahren

Keine erwartete Schnittstelle wird ausgelassen: Individuelle fluoreszenzmarkierte DNA-Moleküle wurden durch Restriktionsenzyme in Fingerprint-artige Muster zerschnitten und der Zeitverlauf der Restriktionsreaktion analysiert. Wie im Bild zu sehen, erfolgen alle Schnitte entlang eines DNA-Moleküls aufeinander folgend in einer Richtung.



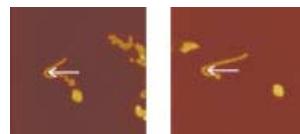
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4663–4666

B. Schäfer, H. Gemeinhardt,
K. O. Greulich* 4799–4802

Direkte mikroskopische Beobachtung
des Zeitverlaufs von Einzelmolekül-DNA-Restriktionsreaktionen

Stichwörter: DNA-Restriktion · Einzelmolekülchemie · Enzymkatalyse · Fluoreszenzmikroskopie · Optische Pinzetten

Einzelne Moleküle werden bewegt: Bis zu 250 nm lange Polystyrolketten mit Dendronen der 4. Generation an jeder Wiederholungseinheit wurden synthetisiert, auf hoch orientiertem pyrolytischem Graphit vereinzelt und mithilfe einer Rasterkraft-mikroskop-Spitze in eine lineare Konformation manipuliert (siehe Bilder; die Pfeile geben die Bewegungsrichtung an).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4666–4669

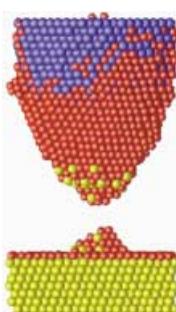
L. Shu, A. D. Schlüter,* C. Ecker,
N. Severin, J. P. Rabe* 4802–4805

Extremely Long Dendronized Polymers:
Synthesis, Quantification of Structure
Perfection, Individualization, and SFM
Manipulation

Stichwörter: Amine · Dendrimere · Polymerisationen · Rastersondenverfahren

Die Erzeugung kleiner Metallcluster mit dem Rastertunnelmikroskop in einer elektrochemischen Zelle wurde auf einem Computer simuliert. (Das Bild zeigt die sich einer Au(111)-Oberfläche nähерnde Cu-überzogene Spitze des Rastertunnelmikroskops.) Bei der Abscheidung von Kupfer auf Au(111) entstehen Cu-Au-Cluster, die stabiler sind als reines Kupfer. Die Simulationen legen nahe, dass mit dieser Methode nur dann stabile Cluster gebildet werden können, wenn das Substrat und das abgeschiedene Metall eine stabile Legierung bilden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4674–4676

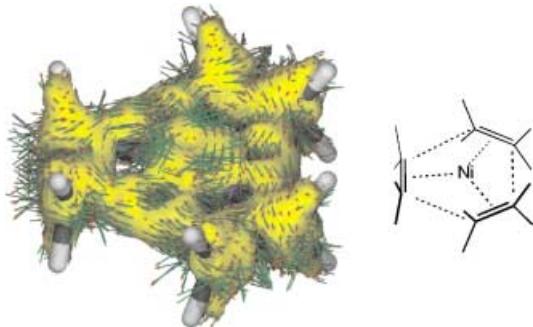


M. G. Del Pópolo, E. P. M. Leiva,*
W. Schmidkler* 4807–4809

Über die Stabilität elektrochemisch
erzeugter Nanocluster – eine
Computersimulation

Stichwörter: Clusterverbindungen · Elektrochemie · Legierungen · Moleküldynamik · Rastertunnelmikroskopie

Mehrere Kriterien belegen, dass Tris(ethylen)nickel(0) und Tris(ethin)nickel(0) aromatische Verbindungen sind. Die Liganden wechselwirken in der Peripherie sehr stark und können als „auf dem Weg“ zur Trimerisierung zu Cyclohexan bzw. Benzol angesehen werden. Die elektronische Struktur dieser Komplexe (siehe Bild, das die Stromdichtevektoren auf der ACID-Isooberfläche des Nickel-Ethylen-Komplexes zeigt) erhellt möglicherweise die Funktion von Ni⁰ als Katalysator bei Cyclooligomerisierungen. ACID = anisotropy of the induced current density; Verfahren zur Visualisierung der Dichte delokalizierter Elektronen und zur Quantifizierung von Konjugationseffekten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4671–4674

R. Herges,*
A. Papafilippopoulos 4809–4813

Homoaromatizität in Tris(ethylen)- und Tris(ethin)nickel(0)

„Hits“ mit hohen Quantenausbeuten, die als Fluoreszenzlabel und Laserfarbstoff verwendet werden können, wurden durch Screening der Chromophore einer Cumarin-Bibliothek hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften identifiziert (siehe Bild). Die Bibliothek wurde mithilfe einer effizienten Synthesemethode unter Verwendung von Pd-katalysierten Kreuzkupplungen hergestellt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4677–4680



Stichwörter: Aromatizität · Elektronenstruktur · Magnetische Eigenschaften · Nickel · Through-Space-Wechselwirkungen

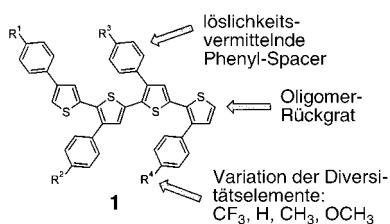
M.-S. Schiedel, C. A. Briehn,
P. Bäuerle* 4813–4816

Einzelsubstanzbibliotheken organischer Materialien: Parallelsynthese und Screening von Fluoreszenzfarbstoffen

Stichwörter: Cumarine · Fluoreszenz · Hochdurchsatz-Screening · Kombinatorische Chemie · Kreuzkupplungen

256 Oligomere umfasst die Quater-thiophenbibliothek, deren Elemente **1** mit einer Kombination aus Parallel- und „Mix-and-split“-Synthesen erhalten wurden. Die mit einem neu entwickelten automatisierten Screening-Verfahren zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen erhaltenen Daten erlaubten die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die für ein künftiges Design derartiger π-konjugierter Oligomere relevant sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4680–4683



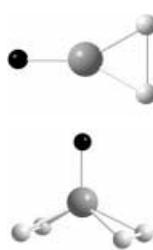
C. A. Briehn, M.-S. Schiedel,
E. M. Bonsen, W. Schuhmann,
P. Bäuerle* 4817–4820

Einzelsubstanzbibliotheken organischer Materialien: von der kombinatorischen Synthese konjugierter Oligomere zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · Hochdurchsatz-Screening · Kombinatorische Chemie · Kreuzkupplungen · Leitfähige Materialien

Durch eine photolytisch induzierte Reaktion von AlF mit O₂ in einer Argonmatrix gelang die Synthese der ersten Peroxo- und Bis-Superoxokomplexe des Aluminiums: FAIO₂ und FAI(O₂)₂ (siehe Bild). Die Verbindungen wurden anhand ihrer IR-Spektren sowie durch DFT- und Ab-initio-Rechnungen identifiziert und strukturell charakterisiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4696–4700

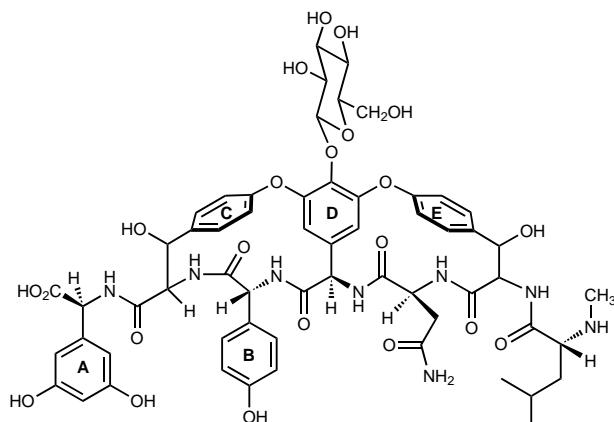


J. Bahlo, H.-J. Himmel,
H. Schnöckel* 4820–4824

Erster Nachweis von Peroxo- und Bis-Superoxoverbindungen des Aluminiums: FAIO₂ und FAI(O₂)₂

Stichwörter: Aluminium · Matrixisolation · Peroxoliganden · Photolyse · Superoxoliganden

Lineare und bicyclische Glycopeptide treten bei der Biosynthese des Aglycons von Glycopeptid-Antibiotika des hier gezeigten Typs als Intermediate auf. Betrachtet man die Strukturen dieser Peptide und die früher beschriebener Analoga, so lässt sich die Abfolge der drei oxidativen Ringschlussreaktionen für Typ-I- und Typ-II-Glycopeptid-Antibiotika logisch ableiten. Erstmals wurde damit ein zusammenhängender Einblick in die Biosynthese des Aglycons gewonnen.



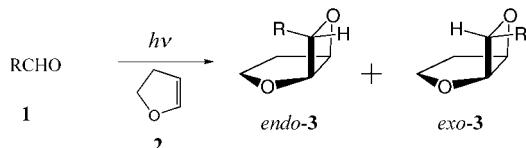
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4688–4691

D. Bischoff, S. Pelzer, B. Bister,
G. J. Nicholson, S. Stockert, M. Schirle,
W. Wohlleben, G. Jung,
R. D. Süßmuth* 4824–4827

Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika vom Vancomycin-Typ:
die Reihenfolge der Ringschlüsse

Stichwörter: Antibiotika • Balhimycin •
Biosynthesen • Glycopeptide •
Vancomycin

Die Multiplizität des angeregten Zustandes kontrolliert die Produktverteilung bei der Bildung der *endo/exo*-Oxetane **3** durch Photocycloaddition von Aldehyden **1** ($R = \text{Ph, Et, Me, } i\text{Bu}$) an 2,3-Dihydrofuran **2** (Paterno-Büchi-Reaktion). Ob dabei der Singulett- oder der Triplettkanal dominiert, hängt stark von der Temperatur ab, die sich damit als entscheidende Einflussgröße auf die Selektivität der Reaktion entpuppt.



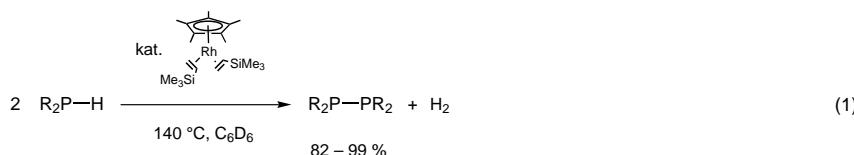
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4684–4687

A. G. Griesbeck,* S. Bondock,
M. S. Gudipati* 4828–4832

Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit
der spinsteuerten Stereoselektivität
von Carbonyl-Alken-Photocycloadditionen

Stichwörter: Diastereoselektivität •
Isoinversionsprinzip • Photochemie •
Photocycloadditionen •
Radikalreaktionen

Gleich zwei Vorschriften wurden für die katalytische Dehydrokupplung sekundärer Phosphane mit dem Rhodium(i)-Komplex [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3)_2$] entwickelt: In Gegenwart von Olefinen findet eine Transferhydrierung zum entsprechenden Alkan und die Bildung des Diphosphans statt. Ohne Olefinzusatz und bei erhöhten Temperaturen entsteht das Diphosphan unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff [Gl. (1)].



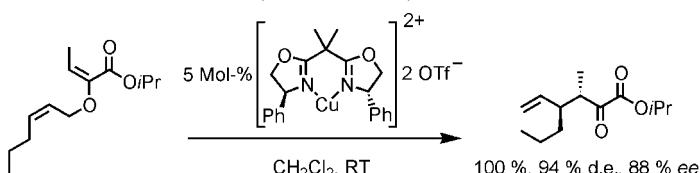
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4694–4696

V. P. W. Böhm,
M. Brookhart* 4832–4834

Rhodium(i)-katalysierte
Dehydrokupplung von Phosphanen

Stichwörter: Homogene Katalyse •
P-H-Aktivierung • Phosphan •
P-P-Kupplungen • Rhodium

Fast 90 Jahre, nachdem sie erstmals von Ludwig Claisen beschrieben wurde, konnte jetzt eine katalytische enantioselektive Claisen-Umlagerung verwirklicht werden. Chirale Kupfer(II)-Bis(oxazoline) katalysieren die Claisen-Umlagerung von 2-Alkoxykarbonyl-substituierten Allylvinylethern mit Enantiomerenüberschüssen von 80–90 % (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4700–4703

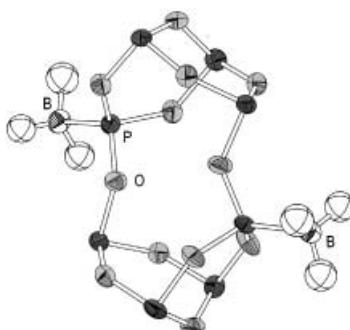
L. Abraham, R. Czerwonka,
M. Hiersemann * 4835–4837

Die katalytische enantioselektive
Claisen-Umlagerung eines
Allylvinylethers

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
Enantioselektivität · Ketone · Kupfer ·
Umlagerungen

Ambivalente chemische Reaktivität ist kennzeichnend für molekulare Phosphoroxide: Entweder reagieren sie heftig und unkontrolliert oder sie verhalten sich nahezu inert, z.B. beim Versuch, eine kontrollierte Ringöffnung durchzuführen. Vor diesem Hintergrund ist die spontane Dimerisierung von $P_4O_6 \cdot BH_3$ zu $P_8O_{12} \cdot 2BH_3$ (siehe Struktur im Kristall) eine echte Überraschung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4691–4694

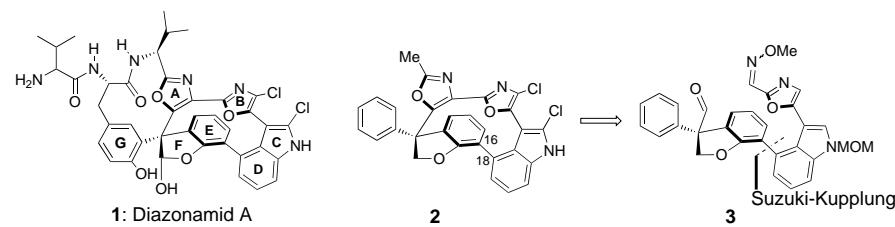


A. Tellenbach, M. Jansen * .. 4838–4840

Dimerisierung molekularer
Phosphoroxide

Stichwörter: Festkörperstrukturen ·
Käfigverbindungen ·
Massenspektrometrie · Phosphor ·
Phosphoroxide

Das stark antitumorwirksame Diazonamid A 1 stellt einen der verlockendsten Naturstoffe dar, die in den letzten Jahren isoliert wurden, und ist eine große Herausforderung für Synthesechemiker. In einer hoch konvergenten Synthese wurde der ABCDEF-Makrocyclus **2** in nur 16 linearen Stufen aufgebaut; wichtigste Schritte waren eine Suzuki-Kupplung zur Knüpfung der $C_{16}\text{-}C_{18}$ -Biarylbindung und eine SmI2-induzierte Heteropinacolkupplungs-Kaskadensequenz. MOM = Methoxymethyl.



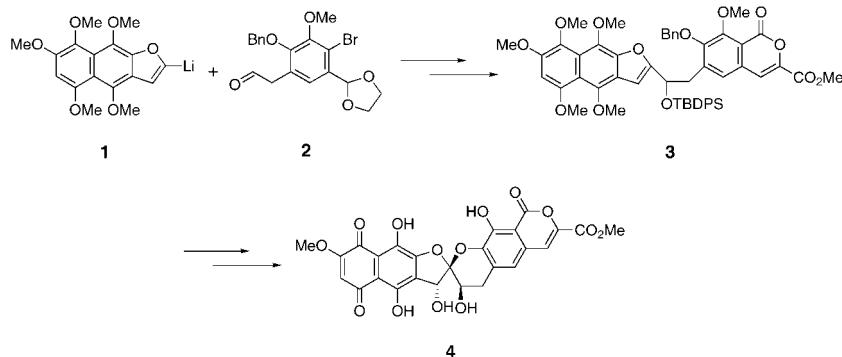
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4705–4709

K. C. Nicolaou,* X. Huang,
N. Giuseppone, P. Bheema Rao, M. Bella,
M. V. Reddy, S. A. Snyder .. 4841–4845

Construction of the Complete Aromatic Core of Diazonamide A by a Novel
Hetero Pinacol Macrocyclization
Cascade Reaction

Stichwörter: C-C-Kupplungen ·
Cyclisierungen · Heterocyclen ·
Naturstoffe · Samariumdiiodid

Bei der Synthesestrategie für Helichinomycin, einen selektiven Helicase-Inhibitor, kommt es auf die Spirocyclisierung der Vorstufe **3** an. Das Naphthofuran **1** und der Aldehyd **2**, beide einfach zugänglich, wurden für die Synthese von **3** eingesetzt. Die Schlüsselschritte bei der Totalsynthese von Helichinomycinon **4** umfassen die regioselektive Dihydroxylierung von **3** und eine neuartige Spirocyclisierung unter Mitsunobu-Bedingungen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4709–4713

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4713–4716

D. Qin, R. X. Ren, T. Siu, C. Zheng,
S. J. Danishefsky * 4845–4849

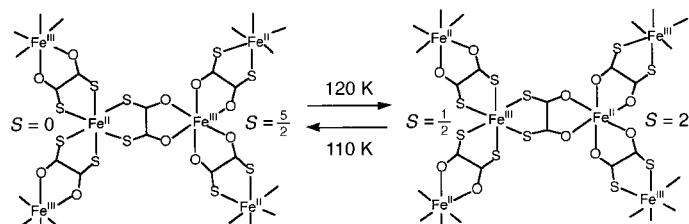
Studies in the Total Synthesis of
Heliquinomycinone: Proof of Concept
and Assembly of a Fully Mature
Spirocyclization Precursor

T. Siu, D. Qin,
S. J. Danishefsky * 4849–4852

The Total Synthesis of
Heliquinomycinone

Stichwörter: Chinone ·
Dihydroxylierungen ·
Spiroverbindungen · Totalsynthesen ·
Tumorthapeutika

Kein klassisches Spin-Crossover: Messungen der Wärmekapazität des gemischvalenten Komplexes $\{[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_{\infty}$ (dto = Dithiooxalato) offenbarten einen Phasenübergang bei 122.4 K, der auf einen internen Elektronentransfer zurückzuführen ist (siehe Schema). Dies brachte neue Erkenntnisse über kooperative Phänomene bei multifunktionellen Materialien.



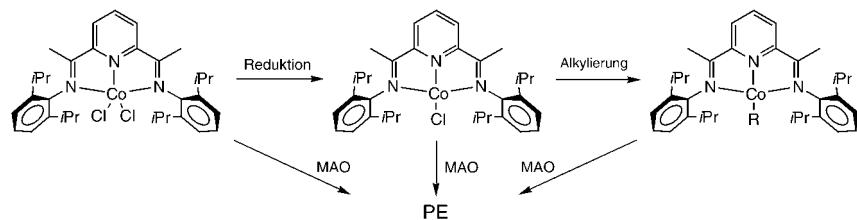
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4716–4719

T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Ito,
Y. Ono, N. Kojima,*
M. Sorai * 4852–4855

Heat Capacity of the Mixed-Valence
Complex $\{[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_{\infty}$,
Phase Transition because of Electron
Transfer, and a Change in Spin-State of
the Whole System

Stichwörter: Eisen · Elektronentransfer ·
Gemischvalente Verbindungen ·
O,S-Liganden · Phasenübergänge

Aktiviert durch Reduktion: Der Co-Präkatalysator der Brookhart/Gibson-Polymerisation wird durch die Behandlung mit Methylaluminoxan (MAO) erst reduziert ($[\text{LCo}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$), anschließend alkyliert ($[\text{LCo}^{\text{I}}\text{Me}]$) und schließlich zu der bisher unbekannten aktiven Spezies umgesetzt (siehe Schema, PE = Polyethylen).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4719–4722

T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg,
J. M. M. Smits, A. D. Horton,
P. H. M. Budzelaar,
A. W Gal * 4855–4858

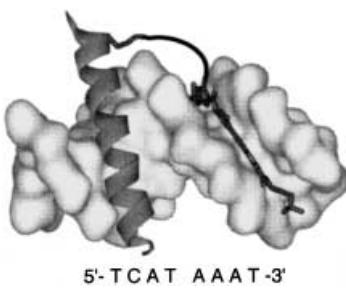
Olefin Polymerization with
 $[\text{bis(imino)pyridyl}\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$: Generation
of the Active Species Involves Co^{I}

Stichwörter: Alkylierungen · Cobalt ·
Homogene Katalyse · N-Liganden ·
Polymerisationen



Durch gleichzeitige Wechselwirkung mit der großen und der kleinen Furche der DNA kann eine bifunktionelle Modellverbindung an doppelsträngige DNA binden (siehe Bild); diese Modellverbindung wird durch Verknüpfung der basischen Region eines *b*-ZIP-Proteins (GCN4) an ein mit dem Antibiotikum Distamycin verwandtes Tripyrrol gebildet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4723–4725



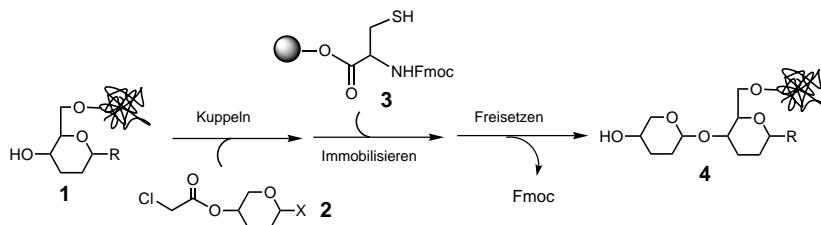
M. E. Vázquez, A. M. Caamaño,
J. Martínez-Costas, L. Castedo,
J. L. Mascareñas* 4859–4861

Design and Synthesis of a Peptide That Binds Specific DNA Sequences through Simultaneous Interaction in the Major and in the Minor Groove

Stichwörter: Antibiotika ·
DNA-Erkennung · Peptide



Eine sehr viel einfachere Tetrasaccharidsynthese ermöglicht der hier vorgestellte Zyklus aus Kupplung und Immobilisierung/Freisetzung. Im ersten Durchgang wird ein Glycosylacceptor (**1**), der an ein lösliches Polymer gebunden ist, mit einem Glycosyldonor (**2**) umgesetzt, der eine Chloracetylgruppe als temporäre Schutzgruppe enthält. Nach Immobilisieren an einer harzgebundenen Thiol-einheit (in **3**) wird Fmoc abgespalten, wodurch das polymergebundene Disaccharid **4** in die Lösung freigesetzt wird. Fmoc=9-Fluorenylmethoxy-carbonyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4725–4728

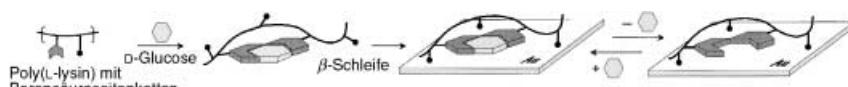
H. Ando, S. Manabe, Y. Nakahara,
Y. Ito* 4861–4864

Solid-Phase Capture–Release Strategy Applied to Oligosaccharide Synthesis on a Soluble Polymer Support

Stichwörter: Festphasensynthesen ·
Glycosylierungen · Oligosaccharide ·
Polymere Träger



Die dominierende Konformation eines Polymers in Lösung kann an einer Oberfläche fixiert werden (siehe Schema). Poly(L-lysin) mit Boronsäureseitenketten nimmt in Gegenwart von D-Glucose oder D-Fructose unterschiedliche Konformationen an. Wenn der Polymer-Glucose-Komplex an eine Goldoberfläche gebunden wird, erhält man eine geprägte Grenzschicht mit spezifisch auf Glucose ansprechendem „molekularem Gedächtnis“.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4729–4731

A. Friggeri, H. Kobayashi, S. Shinkai,*
D. N. Reinhoudt* 4865–4867

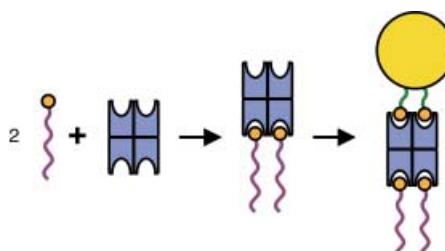
From Solutions to Surfaces: A Novel Molecular Imprinting Method Based on the Conformational Changes of Boronic-Acid-Appended Poly(L-lysine)

Stichwörter: Kohlenhydrate ·
Molekulare Erkennung ·
Oberflächenchemie



Riesenamphiphile entstehen bei der Bindung von zwei biotinylierten Polystyrolketten an Streptavidin (1. Schritt im Bild). Durch Komplexbildung weiterer biotinylierter Moleküle an die verbleibenden Bindungsstellen am Streptavidin lässt sich der Funktionalisierungsgrad dieser Protein-Polymer-Hybride weiter erhöhen (2. Schritt).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4732–4734



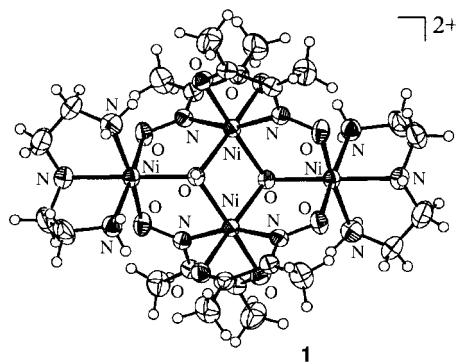
J. M. Hannink, J. J. L. M. Cornelissen,
J. A. Farrera, P. Fouquet,
F. C. De Schryver,
N. A. J. M. Sommerdijk,
R. J. M. Nolte* 4868–4870

Protein–Polymer Hybrid Amphiphiles

Stichwörter: Aggregation · Amphiphile ·
Monoschichten · Polymere · Proteine

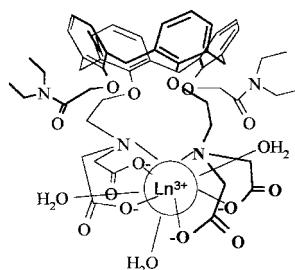
Ein Ni_4O_2 -Kern mit Sesselstruktur bildet die zentrale Einheit des vierkernigen Nickel(II)-Komplexes **1**, der $\mu_3\text{-OH}^-$ - sowie Butan-2,3-dion-monooximat-Brücken aufweist und faszinierende magnetische Eigenschaften hat. Die Ni-Ni-Wechselwirkungen in **1** sind hauptsächlich anti-ferromagnetischer Natur, und der große $\text{Ni}_{\text{Kern}}\text{-O-Ni}_{\text{terminal}}$ -Winkel im Kern verursacht die parallele Anordnung aller Ni_{Kern} -Spins.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4734–4737



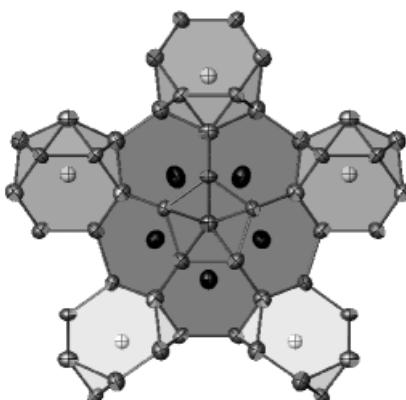
Kontrastierende Calixarene: Thermodynamisch stabile und wasserlösliche Calix[4]aren-Ln^{III}-Komplexe (siehe Bild) könnten, im Fall von Ln = Eu oder Tb, eine neue Klasse von Lumineszenzsonden für biomedizinische Untersuchungen bilden oder, für Ln = Gd, als Kontrastmittel für die Magnetresonanz-Bildgebung Verwendung finden. Erstmals konnte ein solcher Komplex in wässriger Lösung vollständig charakterisiert werden. Der Chelatkomplex mit Gd^{III} zeigt eine starke Affinität zu Humanalbumin infolge kooperativer Effekte von hydrophoben Wechselwirkungen und der Koordination durch Donorgruppen am Protein.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4737–4739



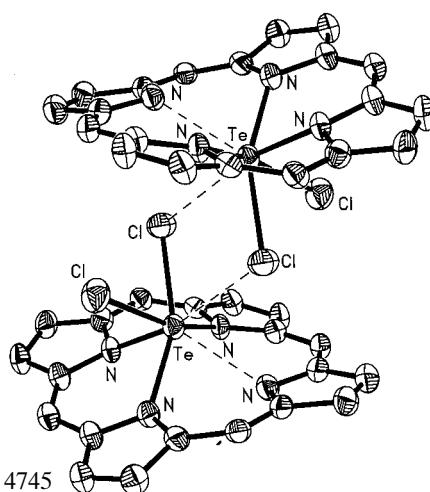
Ein pseudopentagonaler Kern bildet die zentrale Einheit der neuen quaternären intermetallischen Phasen Li₁₀Mg₆Zn₃₁Al₃ (siehe Struktur). Mit dieser Einheit können dekagonale und möglicherweise ikosaedrische Quasikristalle aufgebaut werden; Synthese, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse der Verbindung werden im Detail diskutiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4740–4742



Ein ungewöhnlicher Bindungsmodus für einen Porphyrinliganden wurde bei dem Tellur-Porphyrin-Komplex [Te(ttp)Cl₂] beobachtet, der durch die Reaktion von TeCl₄ mit Dilithio-meso-tetra(*p*-tolyl)porphyrin, [Li₂(ttp)], erhalten wurde. Die Te-Zentren sind hier durch einen verzerrten, nur dreizähnig bindenden Porphyrinliganden und zwei *cis*-ständige Chlorliganden quadratisch-pyramidal koordiniert (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4743–4745



V. V. Pavlishchuk,* S. V. Kolotilov,
A. W. Addison,* M. J. Prushan,
D. Schollmeyer, L. K. Thompson,
E. A. Goreshnik 4870–4873

A Tetrameric Nickel(II) „Chair“ with both Antiferromagnetic Internal Coupling and Ferromagnetic Spin Alignment

Stichwörter: Koordinationschemie ·
Magnetische Eigenschaften · Nickel ·
Oxime

S. Aime, A. Barge, M. Botta,*
A. Casnati,* M. Fragai, C. Luchinat,
R. Ungaro 4873–4875

A Calix[4]arene Gd^{III} Complex Endowed
with High Stability, Relaxivity, and
Binding Affinity to Serum Albumin

Stichwörter: Calixarene ·
Kontrastmittel · Koordinationschemie ·
Lanthanoide · NMR-Spektroskopie

C.-S. Lee, G. J. Miller* 4876–4878

Li₁₀Mg₆Zn₃₁Al₃: A New Intermetallic
Phase Containing Building Blocks for
Decagonal Quasicrystals

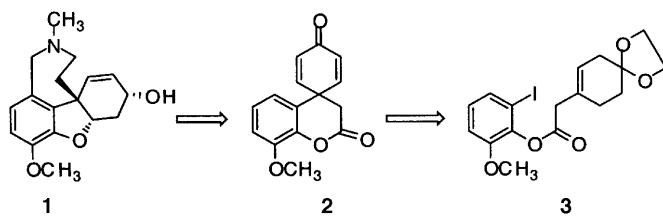
Stichwörter: Elektronenstruktur ·
Festkörperstrukturen · Intermetallische
Phasen · Quasicristalle

D. S. Grubisha, I. A. Guzei, N. Al-Salim,
P. D. W. Boyd, P. J. Brothers,*
L. K. Woo* 4879–4881

Novel Coordination in the First Tellurium
Porphyrim Complex: Synthesis and
Crystal Structure of [Te(ttp)Cl₂]

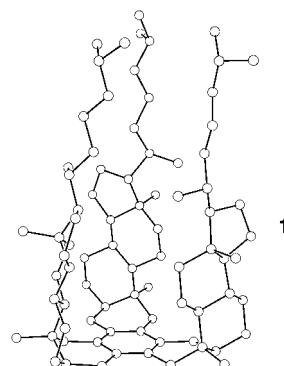
Stichwörter: Koordinationschemie ·
Makrocyclische Liganden ·
Porphyrinoide · Strukturaufklärung ·
Tellur

Durch eine intramolekulare Heck-Reaktion von **3** wird ein quartäres Spiro-C-Atom generiert – der Schlüsselschritt einer effizienten Synthese von Galanthamin **1**. In den letzten Stufen der Synthese wird **1** aus dem tricyclischen Dienon **2** erhalten, das durch eine nichtklassische Dehydrierungsmethode aus dem entsprechenden α,β -ungesättigten Keton hergestellt wurde.



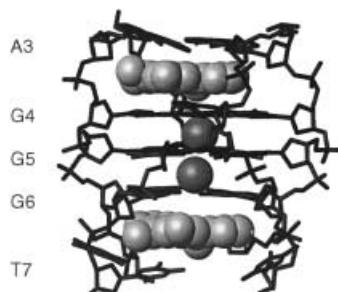
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4745–4746

Ausgehend von Coprostanon mit einer *cis*-Verknüpfung der Ringe A und B des Steroidgerüsts konnte die Grundlage für eine neue Klasse enantioselektiver Wirtverbindungen gelegt werden. Seine Trimerisierung mithilfe von $TiCl_4/ZnCl_2$ lieferte das Dreifachsteroid **1**, einen C_3 -symmetrischen Kohlenwasserstoff, der laut Röntgenstrukturanalyse eine tiefe, chirale Spalte enthält.



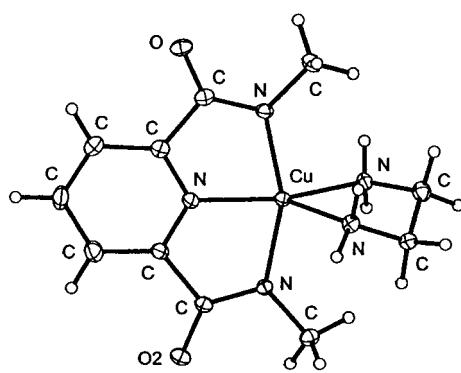
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4746–4748

Gestützt auf 24 Wirkstoff-DNA-NOEs: Ein Komplex aus einem neuen fluorierten polycyclischen Methylacridinium-Salz (RHPS4) mit hoher Telomerase-Aktivität und d(TTAGGGT)₄ wurde mithilfe von Moleküldynamiksimulationen unter Berücksichtigung intercalierter Wirkstoffmoleküle zwischen den ApG- und GpT-Stellen (siehe Abbildung) untersucht. In einer Niedrigenergiestruktur des 2:1-Komplexes trägt das Acridin-13-N-Atom, das hier als Pseudokaliumion fungiert und oberhalb des G-Tetrad-Zentrums angeordnet ist, eine positive Teilladung.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4749–4751

Acetonitril ist wohl doch nicht so unschuldig: Der monomere Cu^{II}-Komplex [Cu(dmppy)(en)] (siehe Struktur) spaltet leicht die C-C-Bindung von Acetonitril unter milde Bedingungen. Davor gelang die heterolytische Spaltung der Acetonitril-C-C-Bindung nur mit Phosphankomplexen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. dmppyH₂ = *N,N'*-Dimethylpyridin-2,6-dicarboxamid, en = Ethylenediamin.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4752–4754

C. Guillou,* J.-L. Beunard, E. Gras,
C. Thal * 4881–4882

An Efficient Total Synthesis of
(\pm)-Galanthamine

Stichwörter: Alkaloide ·
Heck-Reaktion · Naturstoffe ·
Spiroverbindungen · Totalsynthesen

R. A. Pascal, Jr.,* M. S. Mathai, X. Shen,
D. M. Ho 4882–4884

Trimerization of a Steroid Ketone To
Form a Chiral Molecular Cleft

Stichwörter: Chiralität ·
Cyclotrimerisierungen · Polycyclen ·
Steroide

E. Gavathiotis, R. A. Heald,
M. F. G. Stevens,
M. S. Searle * 4885–4887

Recognition and Stabilization of
Quadruplex DNA by a Potent New
Telomerase Inhibitor: NMR Studies of
the 2:1 Complex of a Pentacyclic
Methylacridinium Cation with
d(TTAGGGT)₄

Stichwörter: DNA-Erkennung ·
G-Quadruplex · NMR-Spektroskopie ·
Telomerasen

D. S. Marlin, M. M. Olmstead,
P. K. Mascharak * 4888–4890

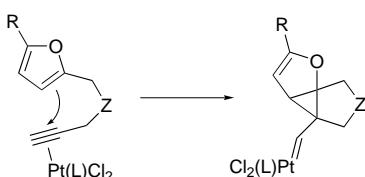
Heterolytic Cleavage of the C–C Bond of
Acetonitrile with Simple Monomeric Cu^{II}
Complexes: Melding Old Copper
Chemistry with New Reactivity

Stichwörter: Acetonitril · Cyanide ·
Kupfer · N-Liganden ·
Spaltungsreaktionen



Ein Platin-Cyclopropylcarben-Komplex, der, wie im Schema gezeigt, durch *anti*-Angriff eines Furanrestes an einen Platin-(η^2 -Alkin)-Komplex gebildet wird, ist das Schlüsselintermediat bei der intramolekularen Reaktion von Furanen mit Alkinen – so das Ergebnis von experimentellen und Dichtefunktional-Untersuchungen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4754–4757



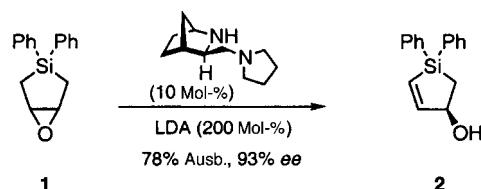
B. Martín-Matute, D. J. Cárdenas,
A. M. Echavarren * 4890–4893

Pt^{II}-Catalyzed Intramolecular Reaction of Furans with Alkynes

Stichwörter: Alkine · Cycloadditionen · Dichtefunktionalrechnungen · Heterocyclen · Platin



Eine vielseitige Vorstufe für den Aufbau von Polyolen ist das Silacyclopentenol **2**, das durch hoch enantioselektive katalytische Isomerisierung des entsprechenden Epoxids **1** erhalten wird. Der präparative Nutzen von **2** wird anhand des effizienten und hoch diastereoselektiven Aufbaus acyclischer Tetraol-Motive demonstriert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4757–4759

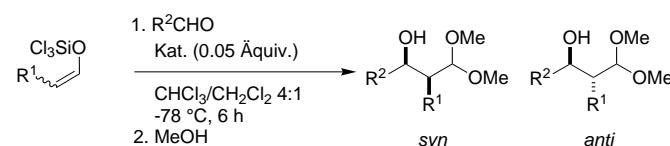
D. Liu, S. A. Kozmin * 4893–4895

Catalytic Enantioselective Isomerization of Silacyclopentene Oxides: New Strategy for Stereocontrolled Assembly of Acyclic Polyols

Stichwörter: Amide · Basenkatalyse · Epoxide · Polyole · Silane



Der grundlegendste aller Aldolprozesse, die kontrollierte, stereoselektive Selbstkondensation von Aldehyden, ist ein altes Problem, für das sich nun eine Lösung anbietet: Geometrisch definierte Trichlorsilylenolate von Aldehyden zeigen ausgezeichnete Reaktivität, nahezu perfekte Diastereoselektivität und hohe, wenn auch variable, Enantioselektivität bei der Addition an eine Reihe verschiedenster Aldehyde, wobei ein chirales Bisphosphorimid als Katalysator dient (siehe Schema).



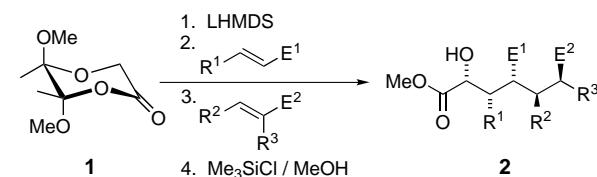
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4759–4762

S. E. Denmark,*
S. K. Ghosh 4895–4898

The First Catalytic, Diastereoselective, and Enantioselective Crossed-Aldol Reactions of Aldehydes

Stichwörter: Aldolreaktionen · Diastereoselektivität · Enantioselektivität · Lewis-Basen-Katalyse

Bis zu fünf neue Stereozentren (siehe **2**) können in einer Eintopfreaktion ausgehend vom Glycolsäurederivat **1** durch aufeinander folgende Drei- und Vier-Komponenten-Kupplungen aufgebaut werden. Hoch funktionalisierte α -Hydroxysäureester werden so einfach, schnell, sauber und effizient erhalten. LHMDS = Lithium-bis(trimethylsilyl)amid.



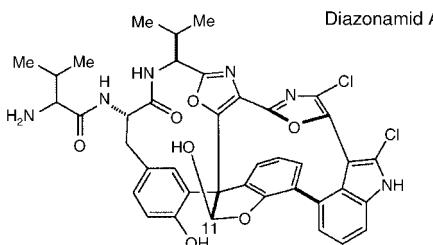
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4763–4765

D. J. Dixon, S. V. Ley,*
F. Rodríguez 4899–4901

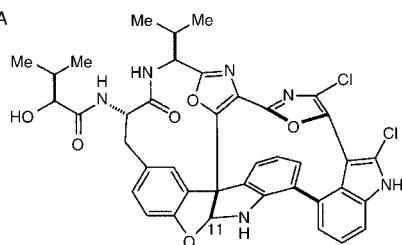
Consecutive Three- and Four-Component Coupling Reactions with Anions Generated from a Butane Diacetal Desymmetrized Glycolic Acid Derivative

Stichwörter: Acetale · Asymmetrische Synthesen · C-C-Kupplungen · Michael-Additionen · Synthesemethoden

 **Einer genauen Prüfung konnte sie nicht standhalten,** die ursprünglich dem antimitotisch wirksamen Naturstoff (–)-Diazonamid A **1** zugeordnete Struktur. Das durch eine konvergente, stereokontrollierte Totalsynthese erhaltene Produkt zeigt andere physikalische und spektroskopische Eigenschaften als eine natürliche Probe. Neuinterpretationen publizierter Daten und neue Erkenntnisse lassen nun den Schluss zu, dass Diazonamid A tatsächlich die Struktur **2** mit einer Aminal-Einheit und einer (*S*)-*a*-Hydroxyisovaleriansäure-Seitenkette hat. Erfreulicherweise erwies sich ein Kongener von **2** mit einer C11-Acetal-Einheit als biologisch ähnlich aktiv wie der Naturstoff.



1
(ursprüngliche Zuordnung)



2
(revidierte Struktur)

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4765–4769

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4770–4773

J. Li, S. Jeong, L. Esser,
P. G. Harran* 4901–4904

Total Synthesis of Nominal
Diazonamides—Part 1: Convergent
Preparation of the Structure Proposed for
(–)-Diazonamide A

J. Li, A. W. G. Burgett, L. Esser,
C. Amezcua, P. G. Harran* 4905–4909

Total Synthesis of Nominal
Diazonamides—Part 2: On the True
Structure and Origin of Natural Isolates



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

* Korrespondenzautor

Stichwörter: Naturstoffe • Photochemie •
Totalsynthesen • Tumortherapeutika •
Umlagerungen

SERVICE

- | | | | |
|---|-------------------|--------------------------|-------------|
| • VIPs | 4654 | • Autorenregister | 4911 |
| • Inhalt der Schwestern- Zeitschriften der Angewandten | 4671–4673 | • Vorschau | 4912 |
| • Stellenanzeigen | A179, A180 | • Jahresregister | 4915 |
| • Stichwortregister | 4910 | | |

Heft 23, 2001 wurde am 28. November online veröffentlicht.

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