

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1997
109/23
Seite 2643–2814

TITELBILD

Das Titelbild zeigt schematisch die hochenantioselektive Bildung von Cyclohexanonen ausgehend von 2-Cyclohexenon und entsprechend substituierten Alkenen. Die Alkene werden zunächst in Organozinkreagentien überführt, die dann unter vollständiger Stereokontrolle kupferkatalysiert an das Enon addiert werden. Im inneren Kreis ist das Stabmodell eines neuartigen Phosphoramidits auf Binaphtholbasis dargestellt, das als chiraler Ligand in dieser 1,4-Addition fungiert (das Kupferion ist als gepunkteter Kreis angedeutet). Da aus Alkenen eine Vielzahl von funktionalisierten Organozinkreagentien leicht zugänglich ist, eröffnet diese Reaktion sowie die ebenfalls enantioselektive kombinierte 1,4-Addition/Aldolreaktion einen allgemeinen Zugang zu sehr enantiomerenreinen Cyclohexanonen. Mehr über diese Methode, die auch auf Dienone anwendbar ist, berichten B. L. Feringa et al. auf den Seiten 2733–2736. Die Autoren danken Dr. J. van Esch für die Gestaltung des Titelbilds.



AUFSATZ

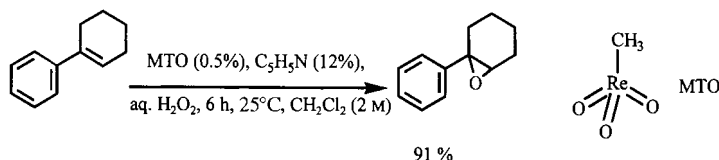
Inhalt

Eine *Terra incognita* mit sehr großem Potential für die chemische Synthese eröffnet die Einelektronentransfer-Aktivierung von organischen Substraten. Reaktionen von Radikalkationen können außerordentlich selektiv sein, wenn eine Kontrolle über die Primär- und Sekundärreaktionen erzielt werden kann. Eine Analyse, die die beobachteten Reaktivitätsmuster zahlreicher instruktiver Beispiele mit thermodynamischen und kinetischen Daten verknüpft, führt zu einer anschaulichen Kategorisierung der Reaktivitäten von Radikalkationen und deckt die Prinzipien auf, die ihre Transformationen steuern. Dies sollte die gezielte Planung synthetischer Umsetzungen mit diesen Intermediaten vereinfachen.

M. Schmittel,* A. Burghart 2658–2699

Zum Verständnis der Reaktionsmuster
von Radikalkationen

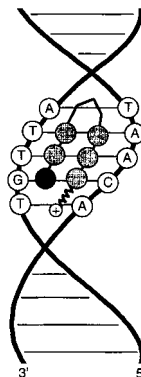
Einfach durch Zugabe von Pyridin-Liganden und Verwendung von wäßrigem Wasserstoffperoxid als stöchiometrischem Oxidans wird die Methyltrioxorhenium(MTO)-katalysierte Epoxidierung eine chemoselektive und hocheffiziente Reaktion, wie unten exemplarisch gezeigt. Eine Vielzahl funktioneller Gruppen wird toleriert, und die Epoxide können in kurzer Zeit mit geringer Katalysatormenge erhalten werden.



A. Gansäuer* 2701–2702

Eine neue Methyltrioxorhenium-katalysierte Epoxidierung von Olefinen: ein beeindruckendes Beispiel an Einfachheit, Selektivität und Effizienz

In vivo in die Transkription spezifischer Gene eingreifen können synthetische, niedermolekulare Pyrrol-Imidazol-Polyamide, wie neueste Untersuchungen von Gottesfeld, Dervan et al. ergaben. Grund dafür ist, daß diese Liganden in der kleinen Furche von Doppelhelix-DNA mit hoher Affinität und Spezifität an vorgegebene DNA-Sequenzen binden (siehe schematische Darstellung rechts; grau: Pyrrol-, schwarz: Imidazol-Einheiten).

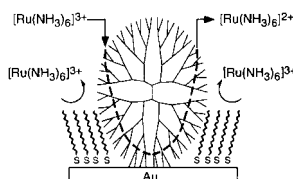


K. Weisz* 2702–2705

Polyamide als künstliche Regulatoren der Genexpression

ZUSCHRIFTEN

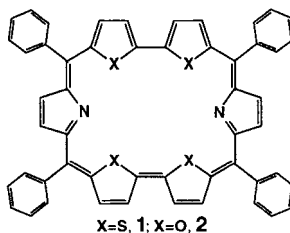
Die Durchlässigkeit des Dendrimers für Ionen in einem System, in dem die Dendrimere an Oberflächen haften und in Thiolmonoschichten eingebettet sind, hängt vom chemischen Zustand des Dendrimers und von der Ladung des Ions ab (siehe rechts). Derartige Kompositstrukturen sind Modelle für biologische Membranen, da der Molekültransport durch das Dendrimerinnere verläuft, und damit analog zum Ionentransport durch Proteinmembranen.



M. Zhao, H. Tokuhisa,
R. M. Crooks* 2708–2710

An Oberflächen haftende Dendrimere als Schleusen mit molekularer Abmessung

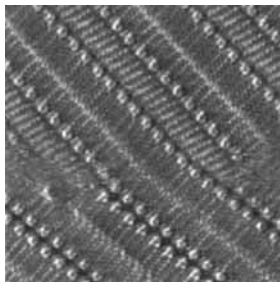
Bemerkenswert einfach gelingt die Synthese der Tetrathia- und Tetraoxarubyrine **1** bzw. **2** auf den hier beschriebenen Wegen. Spektroskopische, ¹H-NMR- und elektrochemische Daten deuten darauf hin, daß **1**, **2** und ihre protonierten Derivate aromatische 26π-Elektronensysteme sind und die protonierten Derivate in Lösung stabile Komplexe mit Anionen, wie F[−], N₃[−] und AMP, bilden.



Alagar Srinivasan,
VenkatRam M. Reddy,
S. Jeyaprakash Narayanan,
Bashyam Sridevi, Simi K. Pushpan,
Murugaeson Ravikumar, Tavarekere
K. Chandrashekar* 2710–2713

Tetrathia- und Tetraoxarubyrine: aromatische, Gerüst-modifizierte expandierte Porphyrine

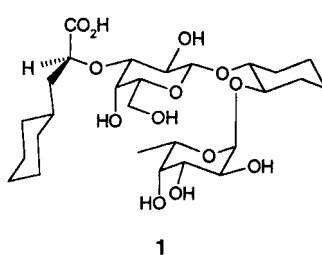
Die Photopolymerisation einer an Graphit physisorbierten Monoschicht eines Diacetylderivats, das eine Isophthalsäure-Kopfgruppe und einen Decylrest als unpolaren Schwanz enthält, wurde durch Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht. Rechts ist ein submolekular aufgelöstes STM-Bild einer Domänengrenze zu sehen, die eine unpolymersierte Monoschicht (untere Domäne) von einer polymerisierten (obere Domäne) trennt.



P. C. M. Grim, S. De Feyter,
A. Gesquière, P. Vanoppen, M. Rücker,
S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen,
F. C. De Schryver* 2713–2715

Rastertunnelmikroskopische Beobachtung der Monoschicht eines Diacetylderivats auf Graphit vor und nach der Polymerisation mit submolekularer Auflösung

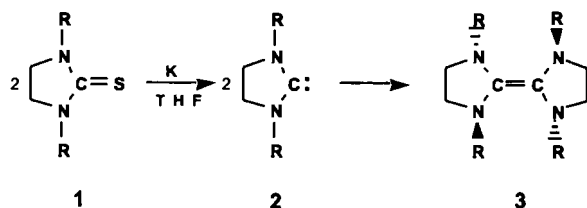
Das rationale Design von Wirkstoffen, die die E-Selectin/Sialyl-Lewis^X-Wechselwirkung inhibieren, erfordert Informationen über die Strukturen gebundener Inhibitoren. Zu diesem Zweck wurde die bioaktive Konformation des potenten Sialyl-Lewis^X-Mimetikums **1** durch Transfer-NOE-NMR-Methoden bestimmt.



W. Jahnke, * H. C. Kolb,
M. J. J. Blommers, J. L. Magnani,
B. Ernst 2715–2719

Vergleich der bioaktiven Konformationen von Sialyl-Lewis^X und einem potenten Sialyl-Lewis^X-Mimetikum

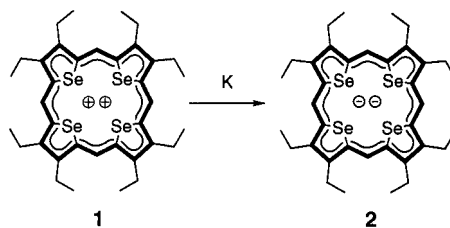
Erst zwei *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen der aus **1** durch Reduktion mit Kalium zugänglichen cyclischen Carbene **2** haben eine Stabilisierung zur Folge, die eine unbegrenzte Lagerung ermöglicht. Sterisch weniger gehinderte Carbene des Typs **2** (R = Me, Et, *i*Pr) dimerisieren hingegen bei Raumtemperatur zu den Olefinen **3**.



M. K. Denk, * A. Thadani, K. Hatano,
A. J. Lough 2719–2721

Sterisch gehinderte stabile nucleophile Carbene

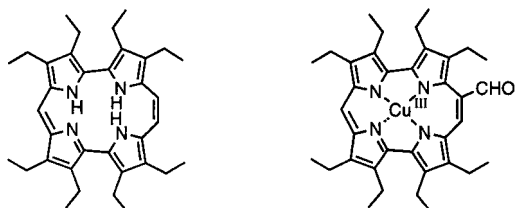
Die „elektronische Umpolung“ der Titelverbindung **1** zum Dianion **2** gelingt durch Aufnahme von vier Elektronen bei der Einwirkung von Kalium in THF. Obwohl das Ringgerüst des 18 π -Dikations **1** wegen des Raumbedarfs der vier Selenatome beträchtlich von der Planarität abweicht, erfüllt der neue Makrocyclus das NMR-Kriterium für Aromatizität.



E. Vogel, * C. Fröde, A. Breihan,
H. Schmickler, J. Lex 2722–2725

Octaethyltetraselenaporphyrin-Dikation

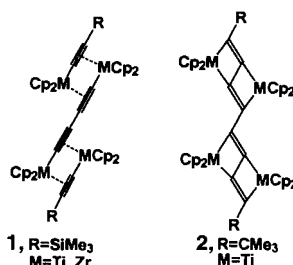
Das stabilste der drei möglichen Strukturisomere des Corrols ist laut Theorie das Isocorrol, für das die Titelverbindung **1** eine Modellverbindung ist. Einen präparativen Zugang zu **1** eröffnet die reduktive Kupplung des entsprechenden α,ω -Tetrapyrroldialdehyds nach McMurry. Das Isocorrolderivat **1** vermag analog zu Corrol Metallionen in höheren Oxidationszuständen zu stabilisieren. Ein Beispiel dafür ist der Cu^{III}-Komplex **2**, der als Zwischenstufe auf dem Wege zum 9-Formyloctaethylisocorrol isoliert wurde.



E. Vogel, * B. Binsack, Y. Hellwig,
C. Erben, A. Heger, J. Lex,
Y.-D. Wu * 2725–2728

Kontrahierte Porphyrine: Octaethylisocorrol

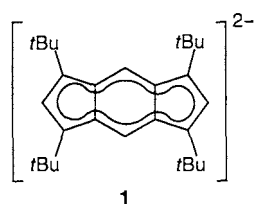
Gespalten oder komplexiert werden Octatetraene als Ergebnis der Reaktion mit vier Titanocen- und Zirconocenkomplexen je nach den Resten R am Tetrain. Die Strukturen der Produkte **1** und **2** sind spektroskopisch und röntgenographisch eindeutig belegt.



P.-M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov,
A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg,
R. Kempe, U. Rosenthal * .. 2728–2730

Doppelte C-C-Einfachbindungsaktivierung und -spaltung bei der Umsetzung von Octatetraenen mit Titanocen- und Zirconocenkomplexen

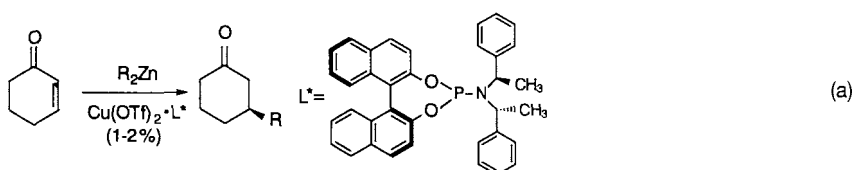
Mit Lithium und mit Kalium gelang die Reduktion von Tetra-*tert*-butyl-*s*-Indacen zum Dianion **1**. Beide Salze konnten NMR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden. Das polycyclische Carbanionen-Fragment zeichnet sich – wie auch die Neutralverbindung – durch ein delokalisiertes π -Elektronensystem aus. Durch Dichtefunktionalrechnungen wurden Bindungscharakteristika vorausgesagt, die mit den experimentellen Befunden in Einklang sind.



D. R. Cary, J. C. Green,
D. O'Hare * 2730–2733

Synthese, Struktur und Bindungscharakteristika von Indacen-Dianionen

Vollständige Stereokontrolle gelingt bei der kupferkatalysierten 1,4-Addition von Organozinkreagentien an Cyclohexenon mit dem chiralen Phosphoramidit **L*** als Ligand für das Kupferion [Gl. (a), Tf = Trifluormethansulfonat]. Bei dieser Reaktion werden viele funktionelle Gruppen toleriert; das intermediär gebildete Zinkenolat läßt sich auch mit Aldehyden abfangen.



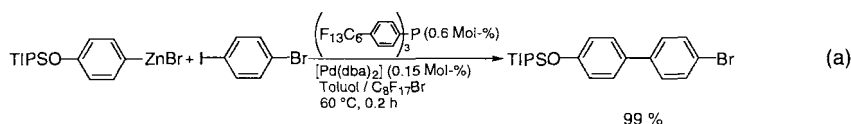
B. L. Feringa, * M. Pineschi,
L. A. Arnold, R. Imbos,
A. H. M. de Vries 2733–2736

Hochenantioselektive katalytische 1,4-Addition und kombinierte 1,4-Addition/Aldolreaktion von Organozinkreagentien an Enone

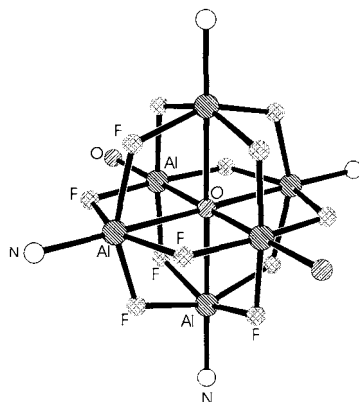
Eine bemerkenswerte I-Selektivität kennzeichnet den aus $(F_{13}C_6C_6H_4)_3P$ und $[Pd(dba)_2]$ erhaltenen Pd^0 -Katalysator bei der Kreuzkupplung von Organozinkbromiden mit Aryliodiden in einem Zweiphasensystem mit perfluoriertem Lösungsmittel [Gl. (a)]. Diese Methode liefert die C-C-verknüpften Produkte in allgemein hohen Ausbeuten und bedarf nur einer geringen Menge an Katalysator (0.15 Mol-%), der am Ende der Reaktion durch einfache Phasentrennung abgetrennt und mehrmals direkt wiederverwendet werden kann. dba = Dibenzylidenacetone, TIPS = iPr_3Si .

B. Betzemeier,
P. Knochel * 2736–2738

Palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Organozinkbromiden mit Aryliodiden in perfluorierten Lösungsmitteln



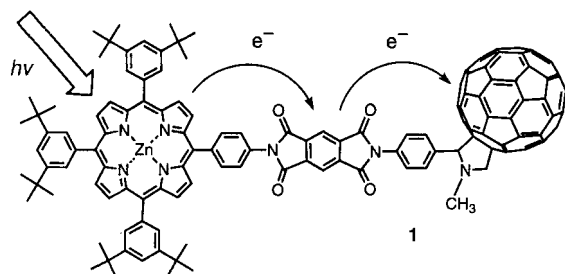
Je nach Größe der Substituenten R und R' erhält man beim Umkristallisieren von $(2,6-R_2C_6H_3)[Si(R')Me_2]NaAlF_2 \cdot THF$ nur die Ausgangsverbindungen zurück – oder aber größere Cluster. Deren Ecken sind mit Aluminiumatomen, die Kanten mit Fluoratom besetzt (Teil einer Clusterstruktur im Kristall siehe rechts). Im Zentrum des Tetrakishexaeders befindet sich, umgeben von sechs Aluminiumatomen, ein Sauerstoffatom; dieser Strukturtyp war bei Molekülverbindungen bisher nur von d- und f-Elementen bekannt.



S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, C. E. Barnes,
H. W. Roesky, * M. L. Montero,
I. Usón 2738–2739

Synthesen und Strukturen von Aluminium-Fluor-Sauerstoff-Clustern

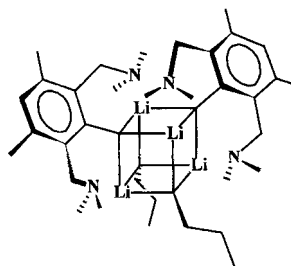
Ein Modell für das photosynthetische Reaktionszentrum ist die Porphyrin-Pyromellitsäureimid- C_{60} -Triade **1**. Die C_{60} -Einheit beschleunigt hier die Depopulation des durch Bestrahlung mit Licht angeregten Singulettzustandes der Porphyringruppe. Dabei sind zwei Elektronentransferwege möglich: ein zweistufiger über den Imid-Spacer unter Bildung einer langlebigen Zwischenstufe mit getrennten Ladungen und der direkte durch den Raum.



H. Imahori,* K. Yamada, M. Hasegawa,
S. Taniguchi, T. Okada,*
Y. Sakata* 2740–2742

Fulleren-beschleunigte, lichtinduzierte
Elektronenübertragungen in einer Por-
phyrin-Pyromellitsäureimid- C_{60} -Triade

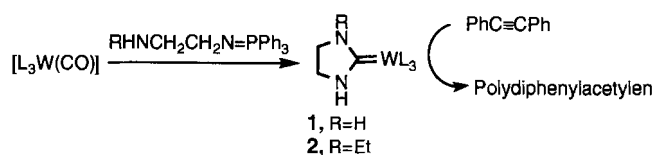
Bei natürlichem ^{15}N -Gehalt der Probe wurden bei der im Festkörper und in Lösung tetrameren Organolithiumverbindung **1** ^6Li , ^{15}N -Spin-Spin-Kopplungen über koordinative Li-N-Bindungen nachgewiesen. Die Kopplungskonstanten von 3.6 und 4.2 Hz korrelieren mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Li-N-Abständen.



D. Hüls, H. Günther,*
G. van Koten, P. Wijkens,
J. T. B. H. Jastrzebski 2743–2744

Nachweis skalarer ^6Li , ^{15}N -Kopplungen
über koordinative Li-N-Bindungen

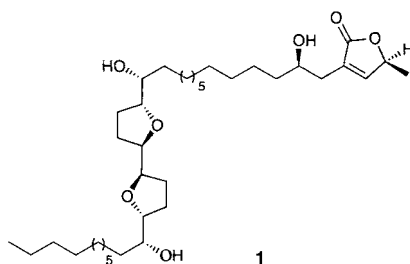
Nur Alkin- und Carbenliganden umgeben das Wolframatom in den hier vorgestellten Komplexen **1** und **2**. Der spektroskopisch und röntgenographisch charakterisierte Komplex **1** eignet sich als Katalysator für die Polymerisation von Diphenylacetylen (siehe unten). $\text{L} = \text{PhC}\equiv\text{CPh}$.



R.-Z. Ku, D.-Y. Chen, G.-H. Lee,
S.-M. Peng, S.-T. Liu* 2744–2746

Neuartige Alkin(carben)wolfram-Kom-
plexe

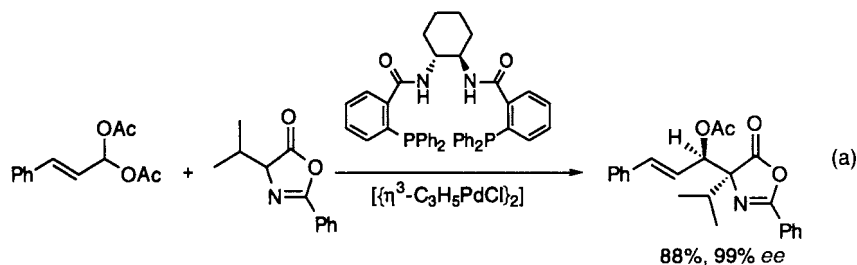
30 der 35 Kohlenstoffatome des Acetogenins (+)-Parviflorin (Squamocin E) **1** stammen in dessen hochgradig konvergenter Synthese ausgehend von einem leicht zugänglichen Alkohol aus diesem Baustein. Die übrigen fünf werden mit einem aus Milchsäure erhältlichen Alkin eingeführt. Schlüsselschritt dieser generellen Strategie zu Bistetrahydrofuran-Acetogeninen ist eine Ru-katalysierte Alder-En-Verknüpfung des Alkins mit einem aus zwei Bausteinen des Alkohols hergestellten Bistetrahydrofuran.



B. M. Trost,* T. L. Calkins,
C. G. Bochet 2746–2748

Eine konvergente Synthese von (+)-Par-
viflorin, (+)-Squamocin K und (+)-(5S)-5-
Hydroxyparviflorin

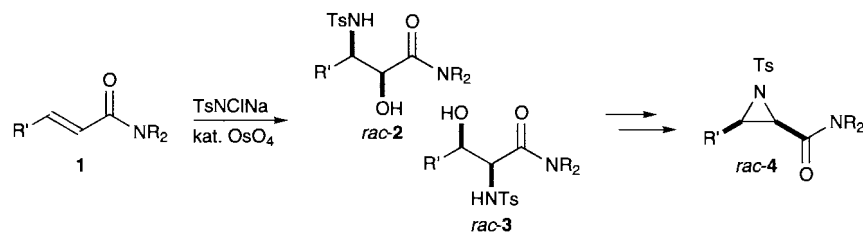
Für die Herstellung modifizierter Peptide haben α -alkylierte Aminosäuren eine große Bedeutung. Diese können in einer neuartigen asymmetrischen Synthese hergestellt werden, die auf die leicht zugänglichen Azlactone als Nucleophile zurückgreift, deren palladiumkatalysierte allylische Alkylierung mit exzellenter Diastereo- und Enantioselektivität [Gl. (a)] verläuft.



B. M. Trost,* X. Ariza 2749–2751

Katalytische asymmetrische Alkylierung von Nucleophilen – asymmetrische Synthese α -alkylierter Aminosäuren

Ohne externe Liganden und dennoch mit ausgezeichneter Reaktivität sowie in hoher Ausbeute reagieren α,β -ungesättigte Amide **1** als eine der wenigen Olefinklassen in der osmiumkatalysierten Aminohydroxylierung. Die Bandbreite der Reaktion wurde untersucht, und es wurde eine Eintopfmethode für die Umsetzung der Hydroxysulfonamide **2** und **3** zu den entsprechenden Aziridinen **4** entwickelt. Ts = *p*-MeC₆H₄SO₂.



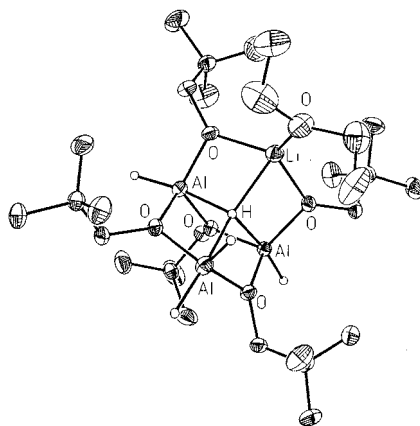
A. E. Rubin,

K. B. Sharpless* 2751–2754

Ein effizientes Verfahren zur asymmetrischen Aminohydroxylierung

O- und/oder H-verbrückte Aluminiumzentren liegen in den vorgestellten mehrkernigen Alanen vor. Von diesen unterscheidet sich die Käfigverbindung **1** (Struktur im Kristall siehe rechts), in der alle Al-Atome pentakoordiniert sind. Dies ist die erste Molekülverbindung mit einem tetrakoordinierten Hydridion.

Li[(*t*BuCH₂O)₅Al₃H₅]·Et₂O **1**

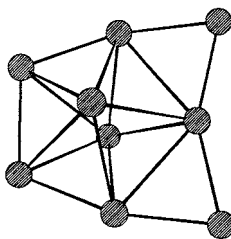


H. Nöth,* A. Schlegel, J. Knizek,

H. Schwenk 2754–2758

Zwei-, drei- und vierkernige Alkoxyalane

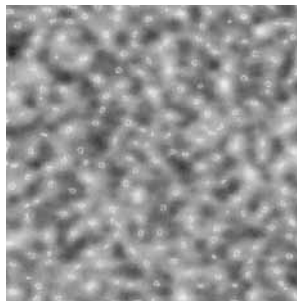
Eine zweifach kantenüberbrückte pentagonale Bipyramide aus Galliumatomen (Bild rechts) liegt dem Galliumcluster [R₆Ga₉][−] **1** zugrunde. **1** ist wie [(RGa)₄I₃][−] **2** mit Heterocubangerüst aus „GaI“ und RLi(THF)₃ zugänglich. R = Si(SiMe₃)₃.



W. Köstler, G. Linti* 2758–2760

Synthese und Struktur eines Tetragallans [R₄Ga₄I₃][−] und eines polyedrischen Nonagallans [R₉Ga₉][−]

Keine periodischen Strukturen treten der topographischen Rasterkraftmikroskopie-Direktabbildung (siehe rechts) zufolge in der Bruchfläche eines Ba/Si/O/C-Glases auf. Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen das enorme Potential der noch jungen Methode zur Ermittlung von charakteristischen Strukturelementen in Festkörpern ohne Translationssymmetrie.



W. Raberg, V. Lansmann, M. Jansen,*
K. Wandelt* 2760–2762

Durch Rasterkraftmikroskopie atomar aufgelöste Struktur an den Bruchflächen eines Ba/Si/O/C-Glases

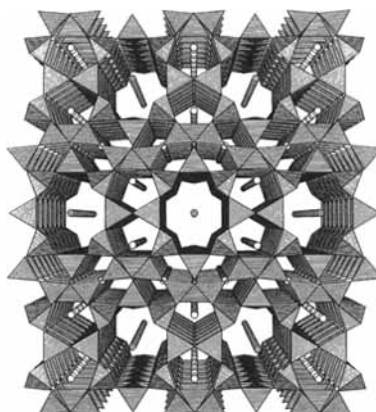
Außerordentlich wirksame kooperative Effekte bei der Bildung chiraler Stapel von C_3 -symmetrischen Molekülen in Alkanen als Lösungsmitteln wurden beobachtet (Bild rechts). Das „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip sowie auch chirale Solvation führen zur Ausbildung eines bevorzugten helicalen Drehsinns in den Säulenaggregaten. Die Verstärkung der Chiralität in dynamischen Systemen dokumentiert die Präzision der Aggregation.



A. R. A. Palmans,
J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga,
E. W. Meijer* 2763–2765

„Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip in chiralen, säulenförmigen Stapeln scheibenförmiger Moleküle mit C_3 -Symmetrie

Die neue Substanzklasse der Nitridozeolithe wird erschlossen durch den formalen Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff in mikroporösen Oxozeolithen. $Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$ ist das erste Beispiel mit einer von großen Kanälen durchzogenen Gerüststruktur aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern. Im krassen Gegensatz zu konventionellen oxidischen Zeolithen ist dieser Nitridozeolith bis 1600°C stabil.



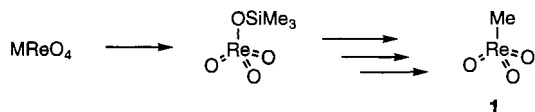
H. Huppertz,
W. Schnick* 2765–2767

$Ba_2Nd_7Si_{11}N_{23}$ – ein Nitridosilicat mit zeolithartiger Si-N-Gerüststruktur

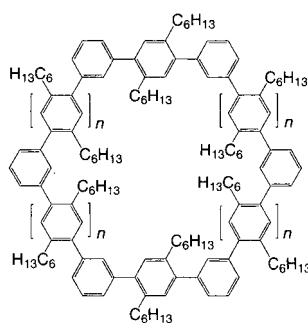
Methyltrioxorhenium im Erlenmeyer-Kolben: Eine In-situ-Aktivierung mit Chloralkylsilanen wandelt, wie unten exemplarisch gezeigt, wohlfeile Perrhenate in Organorhenium(VII)-oxide um, wertvolle und vielseitige Homogenkatalysatoren. Dabei werden die Zwischenstufen Trimethylsilylperrhenat, Dirheniumheptoxid und Chlorotrioxorhenium durchlaufen. Der Einsatz von Methyltrioxorhenium, CH_3ReO_3 **1**, in industriellen Verfahren rückt damit in greifbare Nähe, zumal so auch das Katalysator-Recycling zum ersten Mal möglich ist.

W. A. Herrmann,* R. M. Kratzer,
R. W. Fischer 2767–2768

Alkylrheniumoxide aus Perrhenaten: ein neuer, ökonomischer Zugang zu Organometalloxid-Katalysatoren



Die Suzuki-Kreuzkupplung erwies sich einmal mehr als Methode der Wahl beim Aufbau komplexer Kohlenwasserstoffe. Aus präformierten Oligophenyl-Modulen konnten die Makrocyclen **1** hergestellt werden. In Kristallen von **1a** liegt nach einer Röntgenstrukturanalyse in jedem Makrocyclus ein Chloroformmolekül vor, das in seiner Position über eine C-H- π -Wechselwirkung fixiert ist.

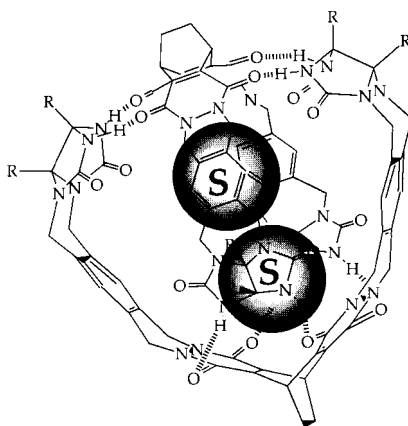


1a ($n = 0$)
1b ($n = 1$)

V. Hensel, K. Lützow, J. Jacob,
K. Geßler, W. Saenger,
A.-D. Schlüter * 2768–2770

Repetitive Synthesen zum Aufbau makro-
cyclischer Oligophenylene

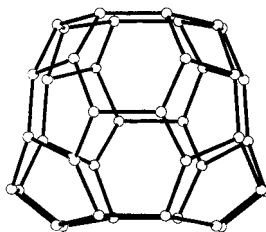
Das Solvens ist das Templat! Reaktionsintermediate erkennen Solvensmoleküle S und kapseln sie ein (schematisch rechts im Bild). Die Knüpfung kovalenter Bindungen könnte häufig über nichtkovalent verknüpfte, präorganisierte Bausteine verlaufen.



Y. Tokunaga, D. M. Rudkevich,
J. Rebek, Jr. * 2770–2773

Solvation und die Synthese von mole-
kularen Kapseln durch Selbstorganisation

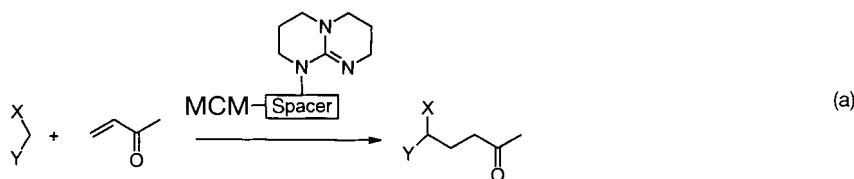
Hydrothermalsynthesen in fluoridhaltigen Medien führen leicht zu Materialien mit sehr niedrigen Gerüstichten, wie die Synthese von ITQ-3 beispielhaft zeigt. ITQ-3 ist ein Silicatpolymorph der Formel $[\text{SiO}_2]_{64}$, das ein Gerüst mit einer sehr niedrigen Dichte (16.3 SiO_4 -Tetraeder pro 1000 \AA^3) und großem Mikroporenvolumen ($0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) sowie einem zweidimensionalen System gerader Kanäle aufweist, deren Kreuzungspunkte große Käfige (Bild rechts) definieren.



M. A. Cambor, * A. Corma, P. Lightfoot,
L. A. Villaescusa,
P. A. Wright * 2774–2776

Synthese und Struktur von ITQ-3, dem
ersten reinen Silicatpolymorph mit einem
zweidimensionalen System aus geraden
Achterring-Kanälen

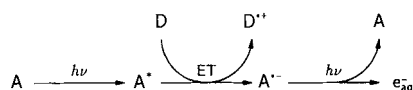
Michael-Additionen, Knoevenagel-Kondensationen und Epoxidierungen von Enonen mit H_2O_2 lassen sich mit einer neuen mesoporösen Base unter milden Bedingungen katalysieren. Gleichung (a) zeigt das Prinzip anhand einer Michael-Addition ($\text{X} = \text{CN}$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$); der Katalysator wird durch Immobilisierung einer Guanidinbase in MCM-41 erhalten.



Y. V. S. Rao, D. E. De Vos,
P. A. Jacobs * 2776–2778

1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en in
MCM-41: ein stark basischer, poröser
Katalysator

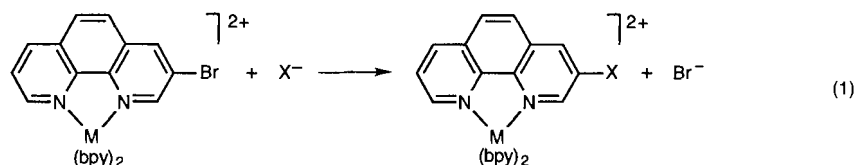
Durch recht hohe Effizienz zeichnet sich der hier beschriebene Weg zu solvatisierten Elektronen aus (siehe unten). Bei ihm wird das zweite Photon einer Zweiphotonenionisation von einem Radikalion absorbiert. Die Untersuchungen wurden mit dem System Anthrachinon-1,5-disulfonat/Methionin (A/D) in Wasser durchgeführt. Doch auch Triethylamin oder Sulfite-Ionen statt Methionin verhielten sich analog.



V. Zubarev, M. Goetz* 2779–2781

Absorption/Elektronentransfer/Absorption – ein effizienter Weg zu hydratisierten Elektronen bei der Laserblitzlicht-photolyse

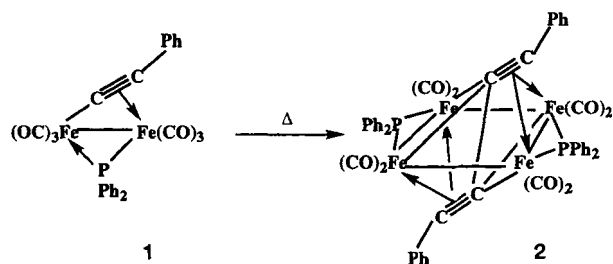
Auf die erhöhte Elektrophilie des komplexierenden Phenanthrolinrings und die Resonanzstabilisierung des „anionischen“ Additionszwischenprodukts ist die beispiellose Reaktivität der unten gezeigten Ru^{II}- und Os^{II}-Koordinationsverbindungen in (1) zurückzuführen. bpy = 2,2'-Bipyridin; M = Ru, Os; X = SCH₃, OCH₃, F.



D. Tzalis, Y. Tor* 2781–2783

Organische Chemie von Koordinationsverbindungen: beispiellose Substitutionsreaktionen funktionalisierter Polypyridinkomplexe

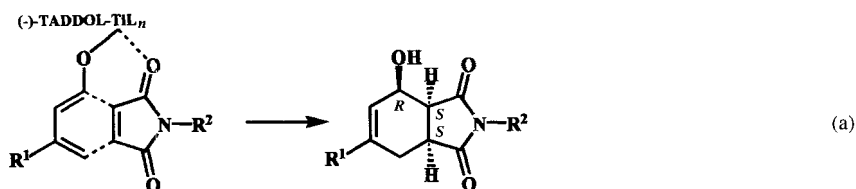
Ein für Diinliganden bislang unbekannter Koordinationstyp liegt im Fe₄-Komplex **2** vor, der durch Thermolyse des Alkinkomplexes **1** in Toluol bei 373 K zugänglich ist. In **2** sind die μ₄-η²-Acetylidliganden auf den beiden Seiten der Fe₄-Fläche über eine C-C-Bindung durch die Fläche aus vier Metallatomen hindurch verknüpft.



J. E. Davies, M. J. Mays,* P. R. Raithby, K. Sarveswaran 2784–2785

Verknüpfung von zwei Acetylideinheiten durch eine Fläche aus vier Eisenatomen hindurch

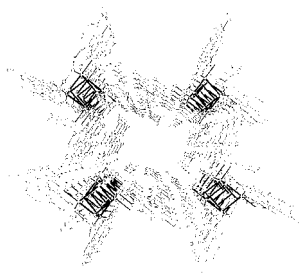
Der Schlüssel zum Erfolg bei asymmetrischen Diels-Alder-Cycloadditionen ist die Präorganisation der Reaktanten durch kovalente und koordinative Bindungen (dative Ti-O-Wechselwirkungen). Sogar mit problematischen, einzähnigen, C_{2v}-symmetrischen Maleinsäureimid-Dienophilen wurden die gewünschten Cycloaddukte in hohen Ausbeuten mit beachtlicher Enantioselektivität gebildet [Gl (a)]. R¹ = H, CH₃; R² = CH₃, PhCH₂, *p*-BrC₆H₄CH₂, (*R*)-PhCH₂(CH₃).



H. Bienaymé 2785–2788

Enantioselektive Diels-Alder-Cycloadditionen via Präorganisation an einem chiralen Lewis-Säure-Templat

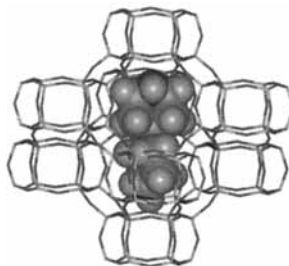
Ein High-spin-Grundzustand kennzeichnet den Cubankomplex, der aus Cu^{II} und dem Hydroxygruppen enthaltenden Brückenliganden 2-(4-Hydroxysalicylidenamino)ethanol erhalten wurde. Zudem sind die Cluster im Kristall röhrenförmig angeordnet (siehe rechts), was auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist.



H. Oshio, * Y. Saito, T. Ito ... 2789–2791

Selbstorganisation von Clustern mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen: Röhrenstruktur eines Cu_4L_4 -Cubans

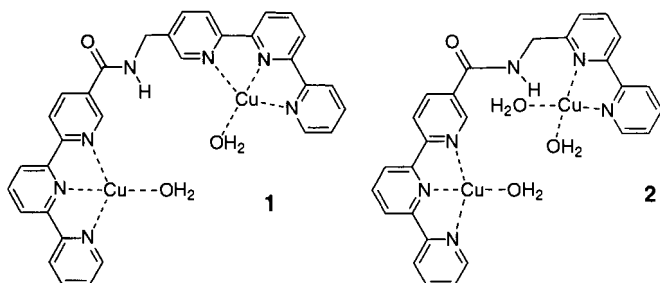
Rund vier Stunden Reaktionszeit genügen, um mit 4-Piperidinopiperidin als Templat das cobalthaltige Alumophosphat DAF-5 mit Chabazitstruktur zu synthetisieren. Die Wahl des Templats erfolgte computergestützt, nachdem die gewünschten Eigenschaften des mikroporösen Materials festgelegt waren. Rechts ist das Ergebnis der Modellierung gezeigt. Diese Verfahrensweise könnte für die Synthese neuartiger mikroporöser Feststoffe bedeutend werden.



D. W. Lewis, * G. Sankar, J. Wyles, J. M. Thomas, * C. R. A. Catlow, * D. J. Willock 2791–2793

Synthese eines kleinporigen mikroporösen Materials unter Verwendung eines computergestützt entworfenen Templats

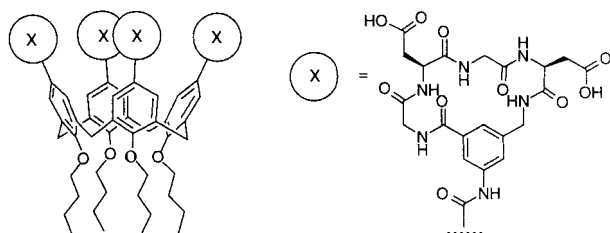
Zwei Eigenschaften, die sich bisher ausschlossen, sind in den Komplexen 1 und 2 vereint. Sie zeigen sowohl hohe Aktivitäten als auch hohe Selektivitäten bei der Hydrolyse von cyclischen Nucleosid-2',3'-monophosphaten als Modellverbindungen für RNA. Bei 1 ist es vor allem die Regioselektivität, bei 2 die Basenselektivität, die bemerkenswert ist.



S. Liu, Z. Luo, A. D. Hamilton * 2794–2796

Schnelle und hochselektive Spaltung von cyclischen Ribonucleosid-2',3'-monophosphaten durch zweikernige Cu^{II} -Komplexe

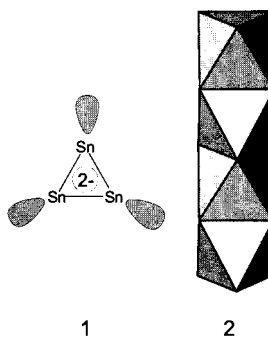
Vier konformativ eingeschränkte Peptide mit der Sequenz Gly-Asp-Gly-Asp sind an ein zentrales Calixarengerüst gebunden (siehe unten) und bilden so eine große Kontaktfläche für die Wechselwirkung mit Proteinen. Dieses Antikörper-Mimeticum bindet nicht nur stark an die Oberfläche von Cytochrom c, es unterdrückt auch dessen Wechselwirkung mit reduzierenden Agentien.



Y. Hamuro, M. C. Calama, H. S. Park, A. D. Hamilton * 2797–2800

Ein Calixaren mit vier Peptidschleifen: ein Antikörper-Mimeticum zur Erkennung von Proteinoberflächen

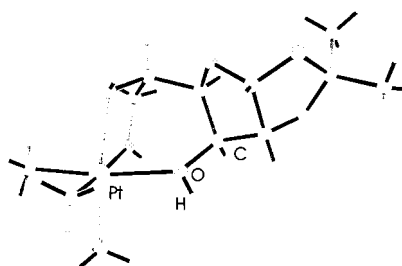
Zu molekularen Drähten 2 stapeln sich die Sn_3^{2-} -Dreiringe **1** in BaSn_3 . Für dessen Supraleitfähigkeit wird das ausgewogene Zusammenspiel der Wechselwirkungen zwischen lokalisierten und delokalisierten Strukturbereichen als Ursache angesehen. Der „Fingerabdruck“ dieses Supraleiters in der elektronischen Bandstruktur wird anhand der hier vorgestellten partiellen Elektronendichte (PED) sowie der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) diskutiert.



T. F. Fässler,* C. Kronseder 2800–2803

BaSn_3 , ein Supraleiter im Grenzbereich zwischen Zintl-Phasen und intermetallischen Verbindungen: Realraumanalyse von Bandstrukturen

Nicht dissoziiert sind die OH-Gruppen, über die 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-gluc- und - α -D-allofuranose in den ersten Kohlenhydrat-Platin(IV)-Komplexen an das Trimethylplatin-Kation gebunden sind. Diese Komplexe sind zugleich die einzigen Platinkomplexe mit neutralen Kohlenhydratliganden ohne Ankergruppen. Rechts abgebildet ist die Struktur des Glucofuranosekomplex-Kations $[\text{PtMe}_3(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6)]^+$.



D. Steinborn,* H. Junicke,
C. Bruhn 2803–2805

Über Hydroxygruppen an Platin(IV) koordinierte Kohlenhydrate – eine neue Klasse von Platinkomplexen mit bioaktiven Liganden

Hintergrundinformationen im WWW (siehe Beitrag)

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis • J. M. Thomas, W. J. Thomas

J. R. Anderson, M. Boudart 2807

Handbook of Heterogeneous Catalysis • G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp

M. A. Vannice 2808

Parfüm, Portwein, PC ... – Chemie im Alltag • J. Emsley

C. Bliefert 2810

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im ersten Dezemberheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im zweiten Dezemberheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

SERVICE

• Neue Produkte	A-173
• Stellenanzeige	A-174
• Stichwortregister	2811
• Autorenregister	2812
• und Konkordanz	2813
• Vorschau	2814

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 finden Sie auf dem WWW unter <http://www.vchgroup.de/home/angewandte>