

TITELBILD

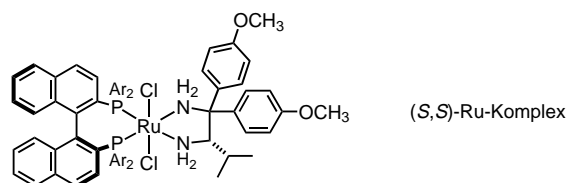
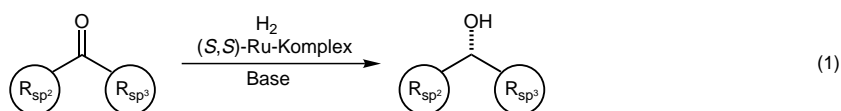
Das Titelbild zeigt ein Modell des „Ur-TADDOLs“ vor der Silhouette des Fünffingerstocks mit dem Wenden-Gletscher im Titlisgebiet (Schweiz), flankiert von einer künstlerischen Darstellung des verallgemeinerten mechanistischen Modells für den bevorzugten stereochemischen Verlauf Ti-TADDOLat-katalysierter Reaktionen von chelatisierenden Substraten (links) und dem Blick auf eine Tafel mit Formeln von Verbindungen, die durch nucleophile Additionen in Gegenwart von Ti-TADDOLaten hoch enantioselektiv hergestellt werden können (rechts). Aus dem 1982 eingeführten TADDOL hat sich inzwischen ein wahres Hilfsstoffsystem zur „Einführung von Chiralität“ (nicht nur bei Reaktionen) entwickelt, welches gute Chancen hat, im Gipfelsturm mit den Konkurrenten aufs Siegerpodest zu gelangen. Die Photographie der Bergwelt stammt von Dr. J. Frackenpohl, und das Titelbild wurde mithilfe des Programmes Povray von einem der Autoren (A.H.) des umfassenden Aufsatzes über TADDOLe im vorliegenden Heft (S. 96 ff.) angefertigt.



AUFSÄTZE

Inhalt

Keine Wechselwirkung mit dem Metallzentrum ist nötig für die schnelle, produktive und stereoselektive katalytische Hydrierung einfacher Ketone, wenn diese in Gegenwart von Komplexen der allgemeinen Form $[\text{RuCl}_2(\text{phosphan})_2(1,2\text{-diamin})]$ durchgeführt wird. Mit Diphosphanliganden des BINAP-Typs und chiralen 1,2-Diaminen gelingt die asymmetrische Hydrierung eines breiten Spektrums aromatischer, heteroaromatischer und olefinischer Ketone, wobei die chiralen Alkohole mit hohen Enantiomerenüberschüssen gebildet werden [Gl. (1)]. R_{sp^2} = Aryl, Heteroaryl, Alkenyl; R_{sp^3} = Alkyl; $\text{Ar} = 3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 40–73

R. Noyori,* T. Ohkuma 41–75

Asymmetrische Katalyse mit hinsichtlich Struktur und Funktion gezielt entworfenen Molekülen: die chemo- und stereoselektive Hydrierung von Ketonen

Stichwörter: Asymmetrische Hydrierungen • Carbonylhydrierungen • P-Liganden • Ruthenium • Synthesemethoden

Der Natur abgeguckt: Die Einkapselung eines aktiven Reaktionszentrums in eine Proteinhülle ist ein in der Enzymologie weithin bekanntes Motiv. Während des letzten Jahrzehnts sind beträchtliche Fortschritte gemacht worden, die einzigartige Architektur eines Dendrimers zu nutzen, um entsprechend diesem Motiv photo-, elektro- oder katalytisch aktive Zentren durch die Dendrimerhülle abzuschirmen (siehe schematische Darstellung). Diese Forschungsarbeiten haben zu vielen neuen Erkenntnissen geführt, die vom Design biologischer Mimetika bis zu optoelektronischen Bauelementen reichen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 74–91



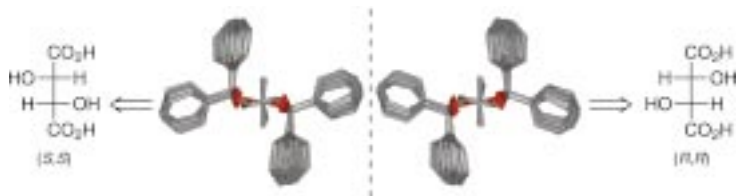
S. Hecht, J. M. J. Fréchet* 76–94

Dendritisch eingeschlossene aktive Zentren: Anwendung des Isolationsprinzips der Natur in der Biomimetik und den Materialwissenschaften

Stichwörter: Dendrimere • Materialwissenschaften • Molekulare Maschinen • Struktur-Eigenschafts-Beziehungen



Als ein eigentliches chirales Hilfsstoffsystem haben sich TADDOLe und ihre Derivate seit ihrer Entdeckung vor fast 20 Jahren entpuppt. Diese Verbindungen werden aus Weinsäure hergestellt und sind in praktisch unbegrenzter Strukturvielfalt zugänglich; sie dienen nicht nur als homogene und festphasengebundene chirale Reagentien und Liganden für stöchiometrische und katalytische Umsetzungen, sondern stehen auch als Additive zur Herstellung cholesterischer Phasen und als Wirtgitter für enantiomerendifferenzierende Einschlüsse sowie für enantioselektive Festphasenreaktionen zur Verfügung. Daten aus über 120 Kristallstrukturanalysen (siehe Überlagerungen im Bild) erlauben es, mechanistische Modelle für den Verlauf der Reaktionen zu diskutieren.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 92–138

D. Seebach,* A. K. Beck,
A. Heckel 96–142

TADDOLe, ihre Derivate und Analoga –
vielseitige chirale Hilfsstoffe

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Asymmetrische Synthesen •
Enantiomerentrennung • TADDOLe

ESSAY



Die Bewertung der Publikationen der Angewandten Chemie sowie der Zeitschrift insgesamt über Zitierungszahlen des „Science Citation Index“ (SCI) und den „Journal Impact Factor“ (JIF) der Zeitschrift wird hinsichtlich Fehlern infolge der Herausgabe der Zeitschrift in zwei Ausgaben untersucht.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 139–143

W. Marx* 143–148

Die *Angewandte Chemie* im Lichte des
„Science Citation Index“

Stichwörter: Impact Factor •
Literaturrecherche • Science Citation
Index

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.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001_vip.html“ abgerufen werden.

Scandium Carbide Endohedral Metallofullerenes (Sc_2C_2)@ C_{84}

C.-R. Wang, T. Kai, ♦
T. Tomiyama, T. Yoshida,
Y. Kobayashi, E. Nishibori,
M. Takata, M. Sakata,
H. Shinohara*

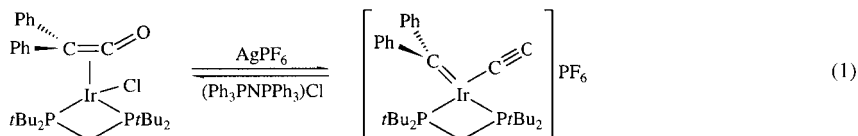
Zur Entwicklung von Antitumor-Impfstoffen: ein synthetisches Konjugat aus tumorassoziiertem MUC1-Glycopeptidantigen und dem Tetanustoxin-Epitop

S. Keil, C. Claus, W. Dippold, ♦
H. Kunz*

Synthese und Struktur eines $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$ -Clusters – ein Bindeglied zwischen metalloiden Clustern und den Fullerenen?

A. Schnepf und H. Schnöckel*

An einem kationischen Keteniridium(III)-Komplex wurde eindrucksvoll eine für die Organometallchemie fundamental wichtige Reaktion, die metallassistierte reversible Spaltung einer C-C-Doppelbindung [Gl. (1)], belegt. Die Studie gibt möglicherweise Anlass, die Elementarschritte der Fischer-Tropsch-Synthese nochmals zu überdenken und bessere Katalysatorsysteme für die selektive Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zu entwickeln.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 145–147

H. Werner,* E. Bleuel 149–150

Metallassistierte Spaltung einer C-C-Doppelbindung: einfach und reversibel

Stichwörter: Carbenkomplexe • Iridium • Isomerisierungen • Ketenkomplexe • Rhodium

Eine Gefahr für die Kryptographie besteht noch nicht, aber theoretische Konzepte der Quanten-Informatik können durch NMR-Spektroskopie experimentell realisiert werden, und somit sind NMR-Quantencomputer im Vormarsch. Der Entwurf und die Synthese von Verbindungen, die sich als molekulare Basis für größere solche NMR-Quantencomputer eignen, sind nichttriviale Herausforderungen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 147–149

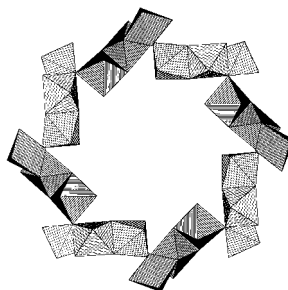
S. J. Glaser* 151–153

NMR-Quantencomputer

Stichwörter: NMR-Spektroskopie • Quantencomputer • Skalare Kopplung • Through-Bond-Wechselwirkungen

ZUSCHRIFTEN

Ein Octamer aus dreikernigen Ni-Einheiten bildet den hier beschriebenen Ni₂₄-Käfig (siehe Abbildung); eine solche cyclische Struktur ist bisher für 3d-Metalle nicht beschrieben worden. Die Dreier-Einheiten werden durch Metall-Ligand-Bindungen sowie durch eine große Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 151–154

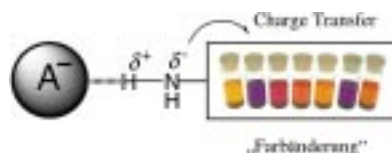
A. L. Dearden, S. Parsons, R. E. P. Winpenny* 155–158

Synthesis, Structure, and Preliminary Magnetic Studies of a Ni₂₄ Wheel

Stichwörter: Magnetische Eigenschaften • Nickel • N-Liganden • O-Liganden • Wasserstoffbrücken



Anionennachweis mit dem bloßen Auge ist mit handelsüblichen Farbstoffen möglich, die Wasserstoffbrücken-Donorstellen enthalten (siehe schematische Darstellung). Fluorid, Chlorid und Phosphat lassen sich mit der vorgestellten Methode unter einer Reihe von Bedingungen detektieren.



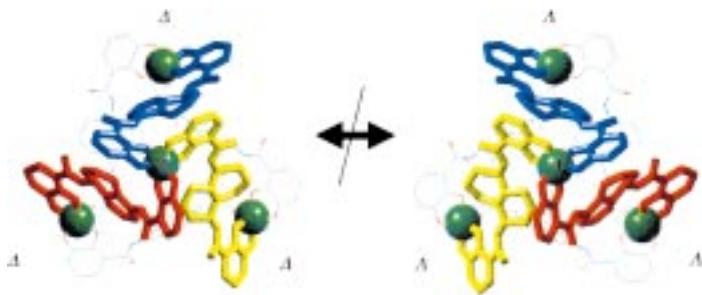
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 154–157

H. Miyaji, J. L. Sessler* 158–161

Off-the-Shelf Colorimetric Anion Sensors

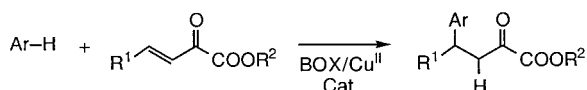
Stichwörter: Anionen • Charge Transfer • Indikatoren • Sensoren • Wasserstoffbrücken

Racemisierung ist ausgeschlossen bei einem Vierkernkomplex, dessen an sich kinetisch labile Metallzentren (Al^{III} , Ga^{III} , In^{III} , Fe^{III}) über sechs achirale Biscatechol-Liganden in eine starre Anordnung gedrängt werden (siehe Bild). Die Racematspaltung und die beispiellose kinetische Stabilität einer derartigen supramolekularen Verbindung werden hier erstmals beschrieben.



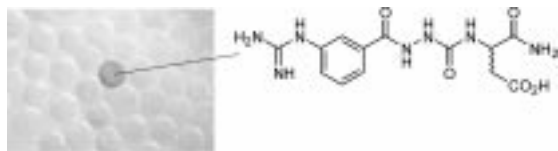
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 157–160

Katalytisch wirksame BOXen: Chirale Bisoxazolin(BOX)-Lewis-Säure-Komplexe können enantioselectiv ($ee > 99\%$) Friedel-Crafts-Alkylierungen katalysieren. Die Reaktion funktioniert mit aromatischen und heteroaromatischen Komponenten sowie mit einer Reihe von β,γ -ungesättigten α -Ketoestern (siehe Schema; $\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl, OR}$).



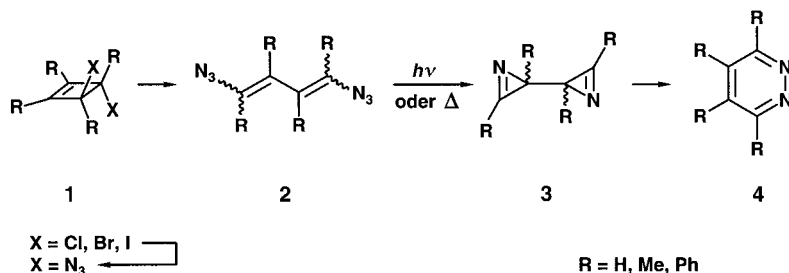
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 160–163

Bibliotheken niedermolekularer Aza-RGD-Mimetika wurden nach der Split-Methode hergestellt und durch On-Bead-Screening mit einem löslichen Integrinliganden evaluiert. Auf eine Codierung konnte verzichtet werden, weil die biologisch aktiven Mimetika nach photochemischer Abspaltung von den gefärbten Harzpartikeln durch MS^n zuverlässig identifiziert werden konnten (siehe Bild). Mit dieser Vorgehensweise konnten neue $\alpha_v\beta_3$ -Antagonisten gefunden werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 165–169

Hochgespannt und hochexplosiv: Gespannte Heterocyclen wie **3** werden thermisch oder photochemisch aus den explosiven Aziden **2** erhalten, die wiederum aus einer Ringspaltung der Cyclobutene **1** hervorgehen. Bereits ab -25°C läuft die Aromatisierung $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4}$ ab. Photochemisch oder Silberionen-induziert können aus **3** auch Pyrimidine resultieren.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 174–177

A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond* 161–164

Resolution and Kinetic Stability of a Chiral Supramolecular Assembly Made of Labile Components

Stichwörter: Clusterverbindungen • Enantiomerentrennung • Kinetische Stabilität • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

K. B. Jensen, J. Thorhauge, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen* 164–167

Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylation of β,γ -Unsaturated α -Ketoesters: Enantioselective Addition of Aromatic C–H Bonds to Alkenes

Stichwörter: Aromatische Substitutionen • Asymmetrische Katalyse • Friedel-Crafts-Alkylierungen • Lewis-Säuren • Synthesemethoden

C. Gibson, G. A. G. Sulyok, D. Hahn, S. L. Goodman, G. Hölzemann, H. Kessler* 169–173

Bibliotheken niedermolekularer $\alpha_v\beta_3$ -Integrinantagonisten: On-Bead-Screening und massenspektrometrische Identifizierung ohne Codierung

Stichwörter: Integrine • Kombinatorische Chemie • Massenspektrometrie • Peptidmimetika • Wirkstoff-Forschung

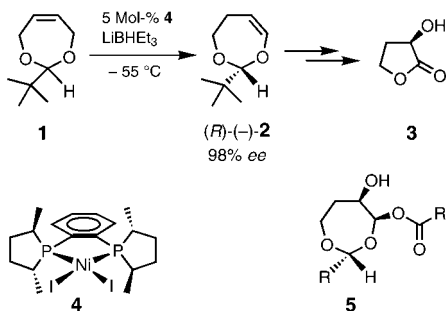
K. Banert,* F. Köhler 173–176

Synthese von 1,4-Diazidobuta-1,3-dienen durch electrocyclische Ringöffnung: Vorstufen für Bi-2H-azirin-2-yle und deren Valenzisomerisierung zu Diazabenzolen

Stichwörter: Azide • Electrocyclische Reaktionen • Kleinringssysteme • Photochemie • Stickstoffheterocyclen • Valenzisomerisierung

Der Durchbruch in der asymmetrischen Isomerisierung

von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen **1** gelang mit DuPHOS-modifizierten Dihalogenonickelkomplexen **4** als Katalysatorvorstufen. Die absolute Konfiguration der Isomerisierungsprodukte **2** konnte durch eine neuartige oxidative Ringverengung und Überführung in 2-Hydroxy- γ -butyrolacton **3** oder 1,2,4-Butantriol ermittelt werden, wobei die entscheidende relative Konfiguration von **5** durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.



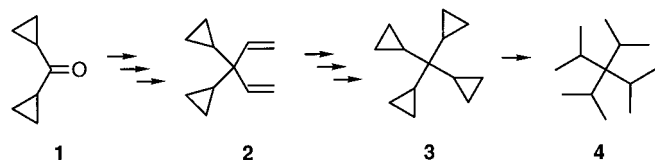
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 177–179

H. Frauenrath,* D. Brethauer, S. Reim, M. Maurer, G. Raabe 176–178

Die hochenantioselektive katalytische Doppelbindungsisomerisierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen mit Me-DuPHOS-modifizierten Dihalogenonickel-Komplexen und Bestimmung der Absolutkonfiguration der Isomerisierungsprodukte

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Heterocyclen • Isomerisierungen • Nickel • Ringkontraktionen

Bemerkenswerte Symmetrie – bemerkenswerte Synthese: Dicyclopropyldiethenylmethan **2**, in mehreren Schritten hergestellt aus Dicyclopropylketon **1**, wurde mit Diazomethan in großem Überschuss in Gegenwart von Palladium(II)-acetat zum strukturell interessanten Tetracyclopopylmethan **3** (92 % isoliert) cyclopropaniert. Durch ringöffnende katalytische Hydrierung wurde **3** quantitativ in **4** überführt. Kristallstrukturanalysen belegen für **3** und **4** S_4 - bzw. D_{2d} -Symmetrie, in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen von B3LYP/6-31+G**⁻-Rechnungen.



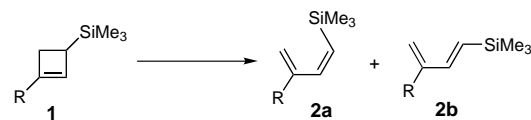
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 180–183

S. I. Kozhushkov, R. R. Kostikov, A. P. Molchanov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, P. R. Schreiner, C. Rinderspacher, I. Ghiviriga, A. de Meijere * 179–182

Tetracyclopopylmethan: ein einzigartiger Kohlenwasserstoff mit S_4 -Symmetrie

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Alkene • Cyclopropanierungen • Hydrierungen • Kleinringssysteme

Lieber nach innen als nach außen dreht sich ein Silylsubstituent in 3-Position bei der thermischen konrotatorischen Ringöffnung von 1-Cyclobutenen **1** zu 1,3-Butadienen **2**, und das trotz der sterischen Hinderung!



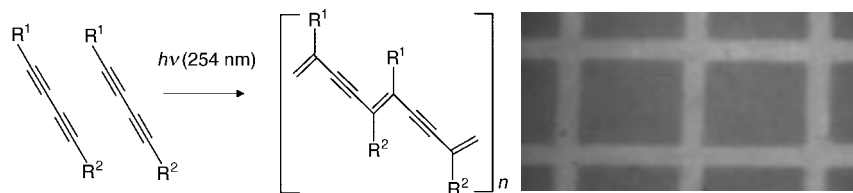
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 189–190

M. Murakami,* Y. Miyamoto, Y. Ito * 182–184

Ein Silylsubstituent steuert eine elektrocyclische Reaktion: Stereoselektivität bei der Ringöffnung von 3-Silyl-1-cyclobuten

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Elektrocyclische Reaktionen • Hyperkonjugation • Silicium • Substituenteneffekte

Erfolgreich einbauen ließen sich biologisch relevante Lipiddoppelschicht-Membranen in mikrostrukturierte Lipiddoppelschichten, die durch lithographische Polymerisation eines Diacetylen-Lipids auf einer Festkörperoberfläche erzeugt wurden (siehe Bild). Die Domänen des polymerisierten Lipids (hell) dienen nach der Entfernung der Monomere als zweidimensionale Templatstruktur für diesen Einbau.



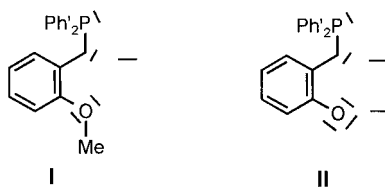
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 172–174

K. Morigaki,* T. Baumgart, A. Offenhäuser, W. Knoll 184–186

Strukturierung festkörpergestützter Lipiddoppelschichten durch lithographische Polymerisation eines Diacetylen-Lipids

Stichwörter: Imprinting • Lipide • Membranen • Mikrostrukturierung • Polymerisationen

Harte und weiche Donorzentren (O bzw. P und C) weisen die mehrzähligen, sauerstoffs substituierten anionischen Phosphanliganden **I** und **II** auf, die damit offenbar besonders gut geeignet für die Komplexierung von Calcium sind. Mit diesen mono- bzw. dianionischen Liganden gelang die Synthese neuartiger Organocalciumverbindungen ohne Cyclopentadienylliganden: eines Trialkylcalcatates(II) bzw. der ersten Organocalciumverbindung mit einer Heterocubanstruktur. Ph' = *p*-Tolyl.



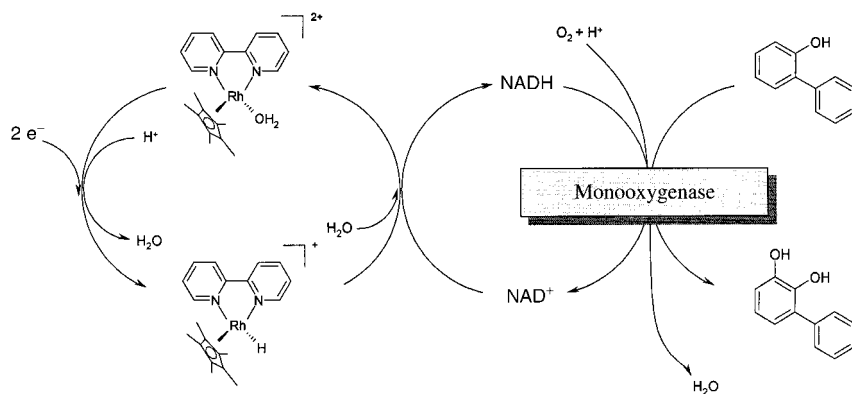
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 183–186

V. Knapp, G. Müller* 187–190

Cyclopentadienylfreie Calciumalkyle mit Heteroelement-substituierten anionischen Phosphanliganden: Synthese und Struktur eines Trialkylcalcatates(II) und eines Organocalcium-Heterocubans

Stichwörter: at-Komplexe • Calcium • Cubane • Erdalkalimetalle

Leichter als bisher angenommen kann die elektrochemische NADH-Regenerierung in sauerstoffhaltigen Medien durchgeführt werden, sodass dieser Regenerationsansatz auch auf NAD(P)H-abhängige Monooxygenasen angewendet werden kann (siehe Schema).



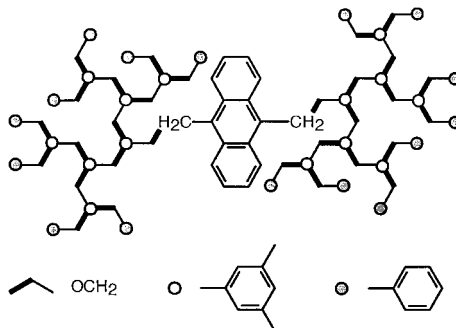
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 169–171

F. Hollmann, A. Schmid,*
E. Steckhan† 190–193

Erste synthetische Anwendung einer Monooxygenase unter indirekter elektrochemischer NADH-Regenerierung

Stichwörter: Cofaktoren • Elektrochemie • Enzymkatalyse • Hydroxylierungen • Oxygenierungen

Einen ausgeprägten Antenneneffekt weisen Dendrimere mit Anthracenkernen und Dendronen vom Fréchet-Typ (siehe Bild) auf, sodass die Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber der von Anthracen stark erhöht wird. Die UV-induzierte $[4\pi+4\pi]$ -Cycloaddition führt durch Reaktion des Anthracenkerns mit einem Benzolring aus den Dendronen zu neuartigen Photodimeren.



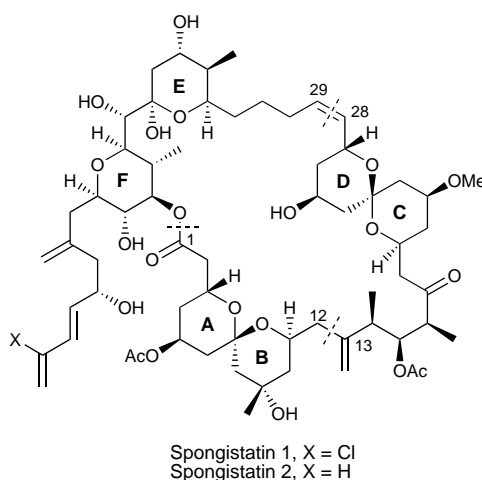
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 186–188

D. Cao, H. Meier* 193–195

Die ungewöhnliche Photochemie von Dendrimern mit Anthracen als Kern

Stichwörter: Cycloadditionen • Dendrimere • Energietransfer • Photodimerisierung

Zwei Fliegen mit einer Klappe: Bei der Totalsynthese des wirksamen Tumortherautikums (+)-Spongistatin 2 wurde die komplexe ABCD-Struktur hergestellt (siehe Bild), die auch für die Totalsynthese von (+)-Spongistatin 1 benötigt wird. In beiden Synthesen war der kritische Schritt eine säurevermittelte Epimerisierung zur Stabilisierung des axial-äquatorialen CD-Spirokets in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen.



A. B. Smith III,* V. A. Doughty, Q. Lin, L. Zhuang, M. D. McBriar, A. M. Boldi, W. H. Moser, N. Murase, K. Nakayama, M. Sobukawa 197–201

The Spongistatins: Architecturally Complex Natural Products—Part One: A Formal Synthesis of (+)-Spongistatin 1 by Construction of an Advanced ABCD Fragment

A. B. Smith III,* Q. Lin, V. A. Doughty, L. Zhuang, M. D. McBriar, J. K. Kerns, C. S. Brook, N. Murase, K. Nakayama 202–205

The Spongistatins: Architecturally Complex Natural Products—Part Two: Synthesis of the C(29–51) Subunit, Fragment Assembly, and Final Elaboration to (+)-Spongistatin 2

Stichwörter: Makrocyclen • Naturstoffe • Totalsynthesen • Tumortherautika

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 191–195

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 196–199

Eine geschlossene, kugelförmige Struktur, die sich selbst erhalten oder wachsen/sich reproduzieren kann, je nachdem welche chemischen Parameter gewählt werden, wäre ein einfaches chemisches Modell der homöostatischen Zelle. Ein solches Modell wird hier vorgestellt. Es basiert auf Ölsäure/Oleat-Vesikeln, in denen zwei kompetitive Reaktionen in der Doppelschicht ablaufen – eine, die weitere Vesikel produziert, und eine, die sie zerstört.

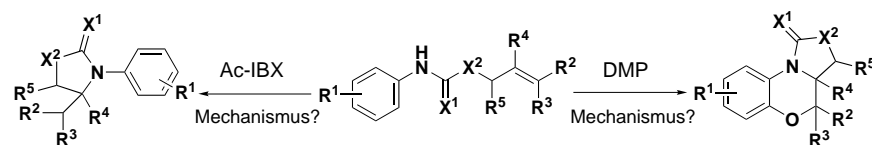
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 199–202

H. H. Zepik, E. Blöchliger, P. L. Luisi* 205–208

A Chemical Model of Homeostasis

Stichwörter: Biomimetische Synthesen • Homöostase • Liposomen • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie

Der faszinierende Mechanismus der Cyclisierung von Aniliden zu Heterocyclen mit Dess-Martin-Periodinan (DMP) und Acetyl-*o*-iodoxybenzoesäure (Ac-IBX; siehe Schema) wurde intensiv untersucht. Die Aufklärung dieses Mechanismus ermöglicht die Entwicklung neuer Synthesekonzepte.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 202–206

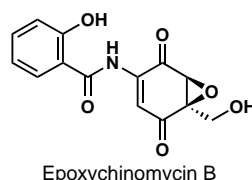
K. C. Nicolaou,* P. S. Baran, R. Kranich, Y.-L. Zhong, K. Sugita, N. Zou 208–212

Mechanistic Studies of Periodinane-Mediated Reactions of Anilides and Related Systems

Stichwörter: Anilide • Heterocyclen • Iodreagentien • Oxidationen • Reaktionsmechanismen

Von dem Mechanismus inspiriert, der in der vorausgehenden Zuschrift aufgeklärt wurde, ist die Domino-Oxidation von Aniliden mit Dess-Martin-Periodinan und *o*-Iodoxybenzoesäure zu N-substituierten *p*-Chinonen und *o*-Azachinonen, je nach Substitution des aromatischen Kerns. Diese Methode ermöglichte die Totalsynthese von Epoxychinomycin B, das stark entzündungshemmende Eigenschaften hat.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 207–210



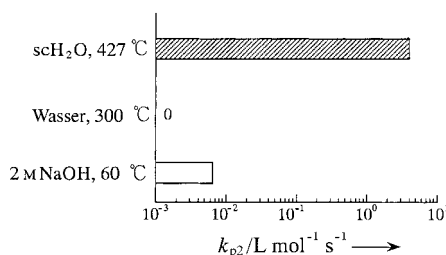
K. C. Nicolaou,* K. Sugita, P. S. Baran, Y.-L. Zhong 213–216

New Synthetic Technology for the Construction of N-Containing Quinones and Derivatives Thereof: Total Synthesis of Epoxyquinomycin B

Stichwörter: Chinone • Iodreagentien • Naturstoffe • Oxidationen • Totalsynthesen

Gleichzeitig Katalysator und Reaktionsmedium:

Diese Doppelrolle hat überkritisches Wasser (scH_2O) bei der Disproportionierung von Benzaldehyd. Nahe dem kritischen Bereich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{p2}) deutlich höher als die in Wasser oder wässriger Natronlauge (siehe Diagramm, die Werte für scH_2O und Wasser wurden bei 25 MPa bestimmt). Hier wird auch der zweifelsfreie Beweis erbracht, dass an der Reaktion das OH^- -Ion und nicht das OH^\bullet -Radikal beteiligt ist.



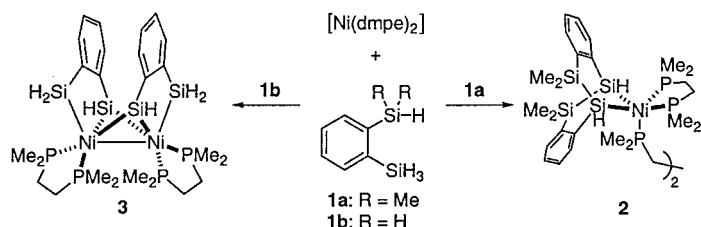
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 210–213

Y. Ikushima,* K. Hatakeda, O. Sato,
T. Yokoyama, M. Arai 216–219

Structure and Base Catalysis of
Supercritical Water in the Nuncatalytic
Benzaldehyde Disproportionation Using
Water at High Temperatures and
Pressures

Stichwörter: Aldehyde •
Disproportionierungen •
IR-Spektroskopie • Reaktionsmecha-
nismen • Überkritische Flüssigkeiten

Ein achtliebiges cyclisches Dimer des Silans **1a** entsteht durch Si-Si-Bindungsknüpfung unter Wasserstoffabspaltung bei der Reaktion von **1a** mit einem Nickelkomplex zu **2**. Ein mögliches Intermediat dieser Reaktion könnte bei der Umsetzung mit dem analogen Silan **1b** in Form des zweikernigen Silyl-(μ -silylen)nickel(III)-Komplexes **3** isoliert werden. dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan.



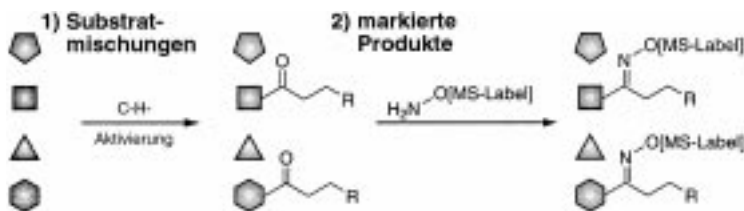
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 213–216

S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi,
M. Tanaka * 219–222

Isolation of Dinuclear (μ -Silylene)-
(silyl)nickel Complexes and Si–Si Bond
Formation on a Dinuclear Nickel
Framework

Stichwörter: Dimerisierungen • Nickel •
Silicium

Ein Fall für $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$? Durch eine neue Substrat-Screening-Strategie konnte gezeigt werden, dass die C-H-Aktivierung durch $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bei mehr funktionellen Gruppen und Heterocyclen möglich ist, als man bislang angenommen hatte. Substratbibliotheken werden nach der Aktivierung markiert (siehe Schema) und mit Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (positive Ionen) untersucht, wodurch die Reaktionsprodukte und ihre Ausbeuten in einem einzigen Schritt erfasst werden können.



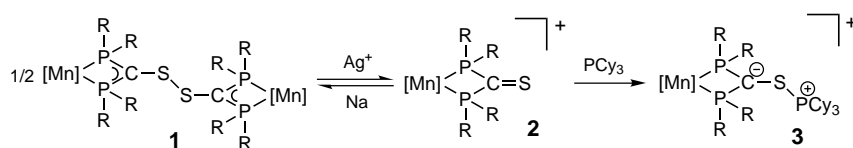
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 216–219

J. W. Szewczyk, R. L. Zuckerman,
R. G. Bergman,*
J. A. Ellman * 222–225

A Mass Spectrometric Labeling Strategy
for High-Throughput Reaction
Evaluation and Optimization: Exploring
C–H Activation

Stichwörter: C-H-Aktivierung •
Hochdurchsatz-Screening •
Kombinatorische Chemie •
Massenspektrometrie

Ein Reaktionsintermediat aus der Entschwefelung von Thionen wird mit Hilfe von Phosphanen in Form des Ylids **3** abgefangen. **3** entsteht durch die thiophile Addition von PCy_3 an **2**, das wiederum aus dem Zweikernkomplex **1** durch Spaltung der S-S-Bindung gebildet wird. $[\text{Mn}] = \text{Mn}(\text{CO})_4^+$, $\text{R} = \text{Ph}$.



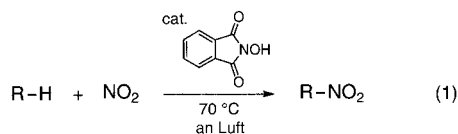
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 220–222

J. Ruiz,* M. Ceroni, O. V. Quinzani,
V. Riera, O. E. Piro 226–228

Reversible S–S Bond Breaking and Bond
Formation in Disulfide-Containing
Dinuclear Complexes of Mn^{I}

Stichwörter: Mangan • Phosphane •
Schwefel • Ylide

Höhere Alkane wie Cyclohexan, Cyclooctan und Adamantan werden von NO_2 in Gegenwart einer katalytischen Menge *N*-Hydroxyphthalimid in die entsprechenden Nitroalkane überführt [Gl. (1)]. Diese Nitrierung wird an Luft durchgeführt, und das in ihrem Verlauf gebildete NO kann durch O_2 zu NO_2 reoxidiert und damit erneut zum Nitrieren genutzt werden.



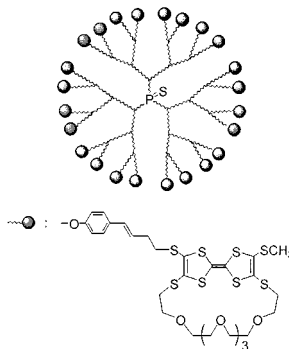
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 222–224

S. Sakaguchi, Y. Nishiwaki, T. Kitamura, Y. Ishii* 228–230

Efficient Catalytic Alkane Nitration with NO_2 under Air Assisted by *N*-Hydroxyphthalimide

Stichwörter: Katalysatoren • Kohlenwasserstoffe • Nitrierungen • Radikale • Stickstoffoxide

Die Elektrodeponierung von Dendrimern, die redoxaktive Tetrathiafulvalen- und koordinierende Kronenether-Einheiten enthalten, ist eine neuartige Strategie, um modifizierte Elektroden herzustellen, die auf ein spezifisches Metallion ansprechen. Das Aufbringen des schematisch gezeigten Dendrimers der dritten Generation auf Platin lieferte eine Elektrode, deren erstes Oxidationspotential eine Funktion der Ba^{2+} -Konzentration im Bereich $(1-8) \times 10^{-4} \text{ M}$ ist.



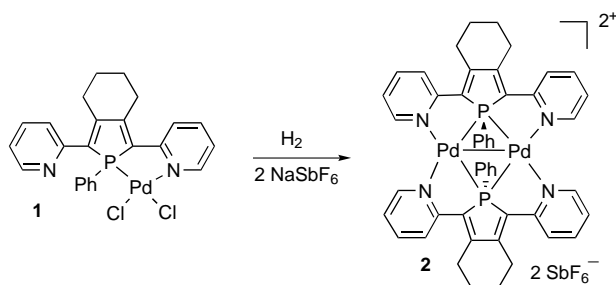
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 224–227

F. Le Derf, E. Levillain, G. Trippé, A. Gorgues, M. Sallé,* R.-M. Sebastián, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral* 230–233

Immobilization of Redox-Active Ligands on an Electrode: The Dendrimer Route

Stichwörter: Dendrimere • Elektrochemie • Immobilisierungen • O-Liganden • Sensoren

Das simple Reduzieren des Pd^{II} -Komplexes **1** lieferte das Pd^{I} -Dimer **2**, in dem symmetrisch μ_2 -verbrückende Phospholeinheiten vorliegen. Dies ist ein neuartiger Koordinationsmodus für ein tertiäres Phosphan. Der Komplex **2** scheint gegenüber einer Reihe anderer Liganden wie CO und PPh_3 sehr stabil zu sein, und die Strukturdaten sind in Einklang mit den Ergebnissen von Rechnungen, nach denen die Pd-Pd- und die Pd-P-Bindungen stark delokalisiert sind.



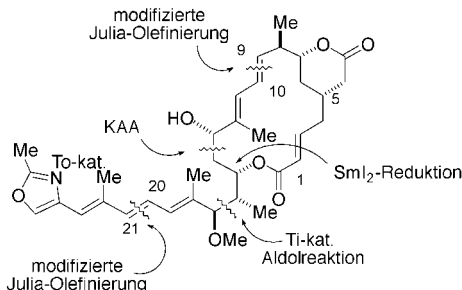
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 228–231

M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet,* R. Réau* 234–237

A Rare Phosphane Coordination Mode: A Symmetrically μ_2 -Bridging Phosphole in a Dinuclear Palladium(II) Complex

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Dreizählige Liganden • Koordinationschemie • Palladium • Phosphorheterocyclen

Die katalytische asymmetrische Allylierung (KAA) mit Tributyl(2-ethylallyl)stannan als Ethylmethylketon-Äquivalent ist eine Schlüsselreaktion bei einer neuen Synthese von Rhizoxin D. Der weitere Aufbau des Gerüsts erfolgte durch substratgesteuerte Ti-katalysierte Aldolreaktion mit einem Acetal, modifizierte Julia-Olefinierungen und eine Einelektronentransferreduktion mit SmI_2 (siehe Schema).



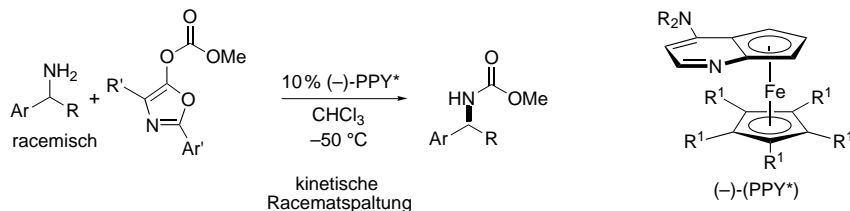
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 231–234

G. E. Keck,* C. A. Wager, T. T. Wager, K. A. Savin, J. A. Covel, M. D. McLaws, D. Krishnamurthy, V. J. Cee ... 237–240

Asymmetric Total Synthesis of Rhizoxin D

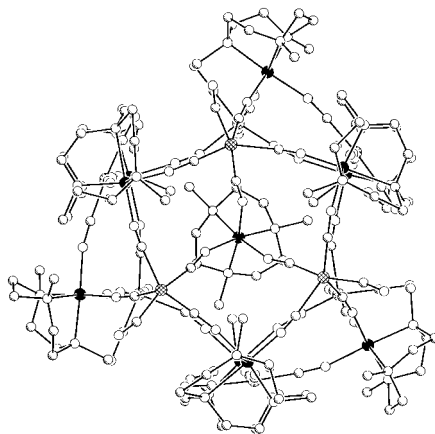
Stichwörter: Allylierungen • Asymmetrische Katalyse • Tumortheraeutika • Samarium • Totalsynthesen

Ein planar-chirales DMAP-Derivat bewirkt zusammen mit einem leicht herstellbaren neuartigen Acylierungsmittel die kinetische Racematspaltung von α -Arylaminen, einer Verbindungsklasse von großer biologischer Bedeutung, mit einem Selektivitätsfaktor von bis zu 27 (siehe Schema). Der Katalysator, PPY*, ist der erste wirksame nichtenzymatische Katalysator für enantioselektive Acylierungen von Aminen. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.



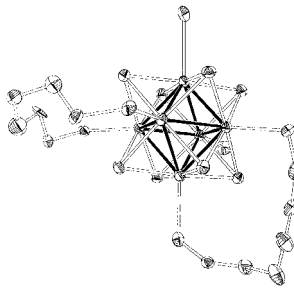
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 234–236

Nie dagewesene Strukturen kennzeichnen zwei Chrom-Nickel-Cyanid-Cluster, die kürzlich synthetisiert wurden. Bei $[(\text{Me}_3\text{tacn})_8\text{Cr}_8\text{Ni}_5(\text{CN})_{24}]^{10+}$ liegt eine flächenzentrierte kubische Struktur vor, der auf einer Seite ein Ni^{2+} -Ion fehlt. Diese Verbindung reagiert mit $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ zu $[(\text{Me}_3\text{tacn})_{10}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_9(\text{CN})_{42}]^{6+}$ (im Bild dargestellt). Der in ihm vorliegende größte bislang beschriebene Metall-Cyanid-Cluster enthält quadratisch-pyramidale wie trigonal-bipyramidale $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Einheiten sowie quadratisch-planare $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Strukturelemente. $\text{Me}_3\text{tacn} = N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.



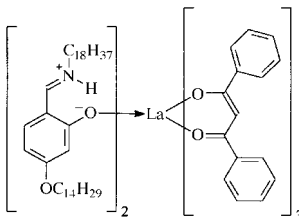
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 236–239

Brücken-Chelat-Komplexe der Form $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_{6-2m}(\mu\text{-dpph})_m]^{2m-4}$ ($m = 1-3$; die Abbildung zeigt das *trans*-Isomer für $m = 2$) entstehen durch die Substitution eines Iodidions im oktaedrischen Hexarheniumkomplex $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ durch $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ (dpph). Das kürzere Diphosphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2$ bindet dagegen einzähnig an den Komplex. Eine schrittweise Substitution mit dpph nimmt starken Einfluss auf das Redoxverhalten, während sich die photophysikalischen Eigenschaften des $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ -Kerns kaum ändern.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 239–242

Eine monotrope smektische A-Phase bilden Addukte aus Tris(β -diketonato)lanthanoid(III)-Komplexen und einer nichtmesomorphen Salicylaldehyd-Schiff-Base als Lewis-Base. Vier endständige Alkylketten in der Schiff-Base genügen, um in $[\text{La}(\text{dbm})_3]$ mesomorphe Eigenschaften zu induzieren (siehe Formel). Hdbm = 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (Dibenzoylmethan).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 242–244

S. Arai, S. Bellemin-Laponnaz,
G. C. Fu* 240–242

Kinetic Resolution of Amines by a
Nonenzymatic Acylation Catalyst

Stichwörter: Acylierungen • Amine •
Chiralität • Enantiomerentrennung •
Katalysatoren

J. J. Sokol, M. P. Shores,
J. R. Long* 242–245

High-Nuclearity Chromium–Nickel–
Cyanide Clusters: An Open $\text{Cr}_8\text{Ni}_5(\text{CN})_{24}$
Cage and a C_3 -Symmetric $\text{Cr}_{10}\text{Ni}_9(\text{CN})_{42}$
Cluster Incorporating Three Forms of
Cyanonickelate

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Cyanide • Käfigverbindungen •
Koordinationschemie • Magnetische
Eigenschaften

Z.-N. Chen, T. Yoshimura, M. Abe,
Y. Sasaki,* S. Ishizaka, H.-B. Kim,
N. Kitamura 245–248

Chelate Formation around a
Hexarhenium Cluster Core by the
Diphosphane Ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Koordinationschemie • Lumineszenz •
P-Liganden • Rhenium

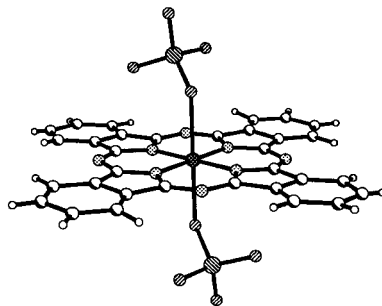
K. Binnemans,* K. Lodewyckx 248–250

Coordinatively Unsaturated Metal
Centers as Building Blocks for High
Coordination Number Metallomesogens

Stichwörter: Flüssigkristalle •
Lanthanoide • Metallomesogene •
Seltenerdverbindungen •
Supramolekulare Chemie

Ein Ring, zwei Oxidationen – der erste im Ring zweifach oxidierte Phthalocyaninato(pc)-Metallkomplex wurde durch galvanostatische Elektrokristallisation hergestellt: [Cu(pc)] wurde in Gegenwart von Perrhenat zu [Cu(pc)(ReO₄)] und [Cu(pc)(ReO₄)₂] (siehe Bild) oxidiert. Dass die Oxidationen bei letzterem nur am Liganden stattgefunden haben, wurde durch Einkristall-EPR-Untersuchungen belegt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 244–246



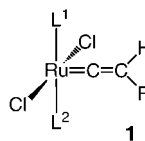
A. S. Gardberg, P. E. Doan,
B. M. Hoffman,* J. A. Ibers* . . . 250–252

Singly and Doubly Oxidized
Phthalocyanine (pc) Rings:
[Cu(pc)(ReO₄)] and [Cu(pc)(ReO₄)₂]

Stichwörter: Elektrokristallisation •
EPR-Spektroskopie • Kupfer •
Oxidationen • Phthalocyanine

Metathesekatalyse ohne aufwändige Schutzgas-technik? Rutheniumvinylidenkomplexe **1**, in situ aus rasch verfügbaren, luftstabilen Vorstufen präpariert, katalysieren Ringschlussmetathesen, En-In-Metathesen, Kreuzmetathesen sowie Ringöffnungs-Metathese-Polymerisationen. Sterisch anspruchsvolle Imidazolyldenliganden und terminale Alkine erwiesen sich als notwendige Komplexkomponenten für eine hohe katalytische Aktivität.


Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 247–249

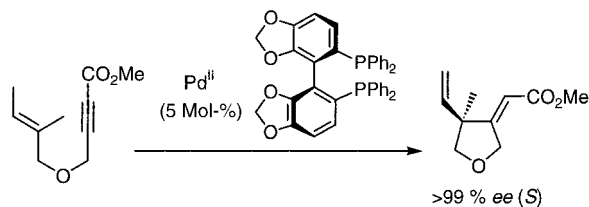


J. Louie, R. H. Grubbs* 253–255

Highly Active Metathesis Catalysts
Generated In Situ from Inexpensive and
Air-Stable Precursors

Stichwörter: Carbene • Homogene
Katalyse • Metathesen • Ruthenium •
Vinylidenkomplexe

 **Fünfringe mit einem quartären chiralen Zentrum** können enantioselektiv durch Carbocyclisierung von 1,6-Eninen gebildet werden (siehe Schema). Chirale Palladiumkomplexe katalysieren die Reaktion. Der Reaktionsmechanismus verläuft wahrscheinlich über neutrale (fünffach koordinierte) und kationische (vierfach koordinierte) Zwischenstufen.




Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 249–253

M. Hatano, M. Terada,
K. Mikami* 255–259

Highly Enantioselective Palladium-
Catalyzed Ene-Type Cyclization of a
1,6-Enyne

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Cyclisierungen • Enine • Palladium

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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Inhalt

Kombinatorische Chemie	Vorwort	<i>S. Dahmen, M. Lormann, S. Bräse</i> 261
Organic Synthesis on Solid Phase—Supports, Linkers, Reactions	Florencio Zaragoza Dörwald	<i>M. Lormann, S. Bräse</i> 262
Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies	Pierfausto Seneci	<i>S. Dahmen, S. Bräse</i> 262
Combinatorial Chemistry—A Practical Approach	Willi Bannwarth, Eduard Felder	<i>S. Bräse</i> 263
Chemie in Lebensmitteln	Johannes F. Diehl	<i>H. Steinhart</i> 264
Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy	David A. Lightner, Jérôme E. Gurst	<i>V. Buß</i> 264
Chemistry of Fireworks	Michael S. Russell	<i>K. Menke</i> 265
Cisplatin	Bernhard Lippert	<i>N. Metzler-Nolte</i> 266
Phosphorus 2000	Derek E. C. Corbridge	<i>Norbert W. Mitzel</i> 267



WEB SITES

www.chemie.de	Ein Chemie-Portal mit umfangreichen Suchmaschinen und Tools	<i>M. Müller</i> 269
----------------------	---	----------------------------

SERVICE

• VIPs	9	• Veranstaltungen	A9
• Hinweise für Autoren	21	• Stichwortregister	270
• Checkliste	31	• Autorenregister	271
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	35	• Vorschau	272
• Wer? Was? Wo?	A1		

Heft 24, 2000 wurde am 15. Dezember online veröffentlicht.

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse ab 1995 und alle deutschen ab 1998 finden Sie im WWW unter <http://www.angewandte.de>