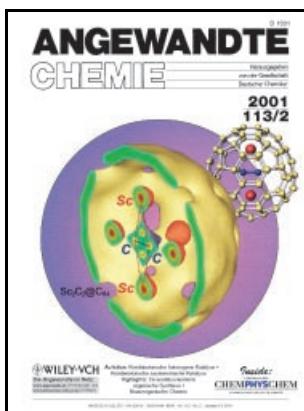


ANGEWANDTE CHEMIE

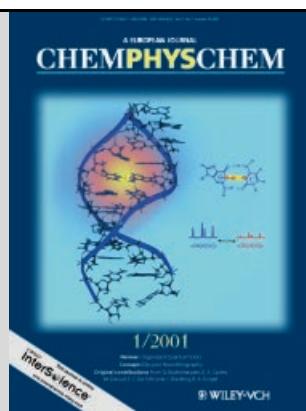
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/2

Seite 273–484



Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*
ist *ChemPhysChem* 1/2001 beigeheftet.

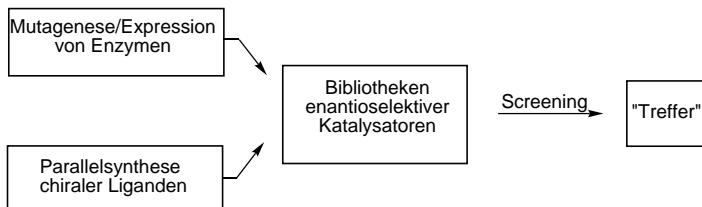


TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt einen Teilbereich der Elektronendichtevertteilung des ersten endohedralem Metalcarbid-Metallofullerenens $(\text{Sc}_2\text{C}_2)@\text{C}_{84}$, die durch Synchrotronstrahlungs-Pulverbeugungs-Untersuchungen nach der Maximum-Entropie-Methode (MEM) erhalten wurde. Die verschiedenen Dichtemaxima für die Scandium- und die Kohlenstoffatome sind deutlich im Innern des C_{84} -Käfigs zu erkennen. Die MEM-Ladungsdichtevertteilung zeigt darüber hinaus, dass der C_{84} -Käfig D_{2d} -symmetrisch (Nr. 23) und die C_2 -Achse parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle ist. Aufgrund der lokalen $4mm$ -Symmetrie weist die C_2 -Achse in sechs äquivalente $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und ist merohedral fehlgeordnet. Der $\text{Sc} \cdots \text{Sc}$ -Abstand und die C-C-Bindungslänge des Sc_2C_2 -Clusters betragen $0.429(2)$ bzw. $0.142(6)$ nm. Die C-C-Bindungslänge liegt damit zwischen der einer typischen Einfach- und der einer Doppelbindung und ähnelt sehr der Länge der C-C-Bindung zwischen zwei Fünfringen in C_{60} (0.143 nm). Mehr über die faszinierende Struktur dieses Metallofullerenen finden Sie im Beitrag von Shinohara et al. auf S. 411 ff.



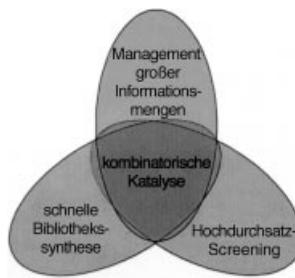
Das A und O sowohl der gerichteten Evolution von enantioselektiven Enzymen als auch der kombinatorischen Suche nach asymmetrischen Homogenkatalysatoren sind Hochdurchsatz-*ee*-Screeningsysteme (siehe Schema). Ohne sie sind die schönsten evolutionären oder kombinatorischen Verfahren nutzlos. Unter den vielen verschiedenen Ansätzen erscheinen derzeit Massenspektrometrie- und Kapillarelektrophorese-Assays am vielversprechendsten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 284–310

Wofür traditionelle Methoden Monate benötigen, die Entwicklung hochwertiger katalytisch aktiver Materialien, kann man mit kombinatorischen Methoden heute in wenigen Tagen oder nur Stunden erreichen. Für die erfolgreiche Einführung kombinatorischer Methoden in der Katalyseforschung ist es erforderlich, dass alle im Bild gezeigten Komponenten reibungslos funktionieren; sonst werden noch nicht ausgereifte Komponenten zu Engpassen, die den Durchsatz begrenzen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 312–329



M. T. Reetz* 292–320

Kombinatorische und evolutionsgesteuerte Methoden zur Bildung enantioselektiver Katalysatoren

Stichwörter: Analytische Methoden · Asymmetrische Katalyse · Enzymkatalyse · Gerichtete Evolution · Hochdurchsatz-Screening · Kombinatorische Chemie

S. Senkan* 322–341

Kombinatorische heterogene Katalyse – ein neuer Weg in einem alten Gebiet

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Hochdurchsatz-Screening · Katalysatoren · Kombinatorische Chemie

ESSAY

Schlenk-Kolben, Schlenk-Gleichgewicht, Schlenk-Kohlenwasserstoff – alles Dinge, die fast jedem Chemiker geläufig sind. Doch wer war der Mensch, nach dem sie benannt wurden? Wilhelm Schlenk war im Alter von 47 Jahren Professor in Berlin, Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft und für den Nobel-Preis in Chemie nominiert. Kaum zehn Jahre später musste er Berlin verlassen und wurde von der Forschung ausgeschlossen; seine Lebensgeschichte geriet weitgehend in Vergessenheit. Die Geschichte seines Aufstiegs und Falls ist nicht nur die eines brillanten Wissenschaftlers, sondern auch die eines Mannes mit ethischen Prinzipien und Zivilcourage.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 331–337

T. T. Tidwell* 343–349

Wilhelm Schlenks Leben und Werk – Aufstieg und Fall eines brillanten Wissenschaftlers

Stichwörter: Biographien · Metallorganische Verbindungen · Radikale

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert. Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001_vip.html“ abgerufen werden.

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

A. Schnepf, H. Schnöckel*

From Oligomers to Conducting Polymers of the Metal-Dinitrogen Functionality

E. Solari, J. Hesschenbrouck,
R. Scopelliti, C. Floriani,* N. Re

Heterogeneous Dinuclear Rhodium(II) Hydroformylation Catalysts—Performance Evaluation and Silsesquioxane-Based Chemical Modeling

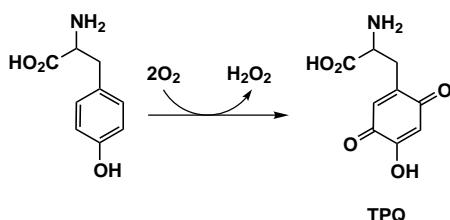
M. Nowotny,* T. Maschmeyer,
B. F. G. Johnson, P. Lahuerta,
J. M. Thomas, J. E. Davies

Sind wir am Ende angelangt, oder ist dies erst der Anfang? Die technischen Errungenschaften im Zusammenhang mit der Genom- und der Proteomforschung versetzen die Wissenschaftler in die Lage, ein gewaltiges Potential genetischer Informationen zur Ermittlung neuer Arzneimittelwirkstoffe zu nutzen. Genexpression und Gensequenzierung ganzer Genome wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Was kommt jetzt? Was fangen wir mit diesen Informationen an? Die Herausforderungen, denen wir uns stellen müssen, bestehen darin, interessante Gene oder Proteine zu identifizieren und ihre Funktionen herauszufinden, die wir momentan nur bruchstückhaft kennen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 339–346

Wechselnde Mechanismen: Viele Kupferoxidasen enthalten eine chemisch modifizierte Aminosäure im aktiven Zentrum. Neuere Experimente von Klinman et al. zur Biogenese eines dieser Enzyms (Topachinon TPQ; siehe Schema) zeigen, dass diese nach einem anderen Mechanismus erfolgt als die aerobe In-vitro-Synthese von Hydroxybenzo-chinonen in wässrigem Medium.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 346–349



P. Arya,* D. T. H. Chou,
M.-G. Baek 351–358

Diversitätsorientierte organische
Synthese im Zeitalter der Genom- und
Proteomforschung

Stichwörter: Festphasensynthesen •
Heterocyclen •
Kombinatorische Chemie •
Molekulare Diversität • Naturstoffe

M. A. Halcrow* 358–362

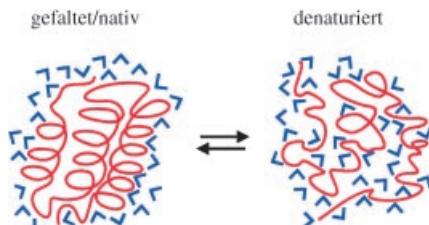
Chemisch modifizierte Aminosäuren in
O₂-bindenden oder -aktivierenden
Kupferproteinen

Stichwörter: Aminosäuren •
Biosynthese • Enzymkatalyse • Kupfer •
Radikale

ZUSCHRIFTEN

Auf atomarer Ebene korrekt simulieren lässt sich der Faltungsprozess einer Vielzahl von Peptiden in verschiedenartige native Strukturen (siehe Bild), wenn man ein allgemein gültiges Kraftfeld und Newtons Bewegungsgleichungen zugrunde legt. Der Schlüssel zum Verständnis dieses Prozesses liegt in der unerwartet geringen Größe des denaturierten Zustands und in seiner genauen Beschreibung.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 351–355



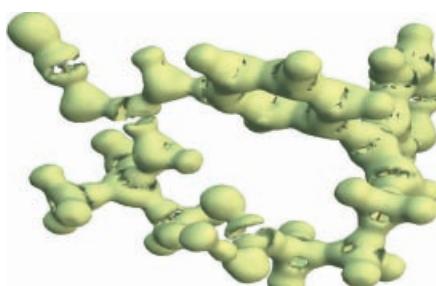
W. F. van Gunsteren,* R. Bürgi, C. Peter,
X. Daura 363–367

Der Schlüssel zum Verständnis des
Proteinfaltungsproblems liegt in der
richtigen Beschreibung des denaturierten
Zustandes

Stichwörter: Computerchemie •
Moleküldynamik • Peptide •
Proteinfaltung

5 statt 200 Tage Messzeit reichten aus (dank Flächendetektion anstelle konventioneller Szintillationsdetektion), um in einem hochaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment die genaue Ladungsdichteverteilung eines antithrombotischen Wirkstoffs mit mehr als 50 Atomen zu bestimmen. Bevorzugte Orte intermolekularer Wechselwirkungen wurden anhand verschiedener topologischer Eigenschaften wie der reaktiven Oberfläche (Nulloberfläche der Laplace-Funktion, siehe Abbildung) oder dem elektrostatischen Potential identifiziert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 355–359



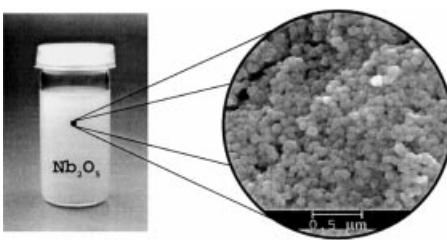
R. Flaig, T. Koritsánszky, R. Soyka,
L. Häming, P. Luger* 368–371

Einblick in die elektronische Struktur
eines antithrombotischen Wirkstoffs
durch hochauflöste Röntgenbeugung

Stichwörter: Elektrostatische
Wechselwirkungen • Ladungsdichte •
Röntgenbeugung •
Struktur-Aktivitäts-Beziehungen •
Wirkstoff-Forschung

Weitgehend monodisperse und kristalline nanoskalige Oxidpartikel (z.B. Cu₂O, TiO₂, Nb₂O₅) sind mit der Polyol-Methode präparativ gut zugänglich (siehe Bild). Die erhaltenen kolloidalen Suspensionen der Partikel können in einfacher Weise zur homogenen Bedeckung unterschiedlichster Substrate (z.B. Glasplatten, Al₂O₃-Pulver) verwendet werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 359–362



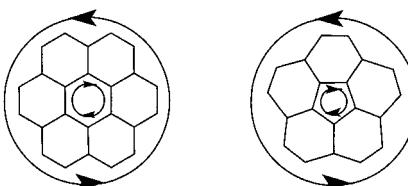
C. Feldmann,* H.-O. Jungk ... 372–374

Polyol-vermittelte Präparation
nanoskaliger Oxidpartikel

Stichwörter: Kolloide · Nanostrukturen · Oxide

Ab-initio-Stromdichteveilungen widersprechen dem Annulen-im-Annulen-Modell für [n]Circulene: Sowohl in Coronen als auch in Corannulen ist der erwartete diamagnetische Ringstrom an der Peripherie gegenläufig zum paramagnetischen im Zentrum (siehe schematische Darstellung).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 362–366

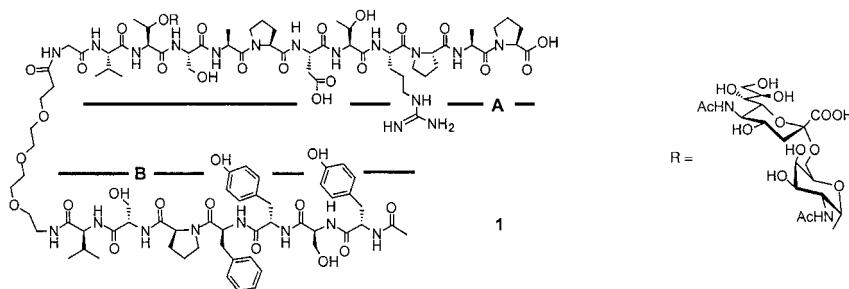


E. Steiner, P. W. Fowler,
L. W. Jenneskens* 375–379

Gegenläufige Ringströme in Coronen und Corannulen

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Annulene · Magnetische Eigenschaften · Ringströme

Die Proliferation cytotoxischer T-Zellen, eine Voraussetzung für die Entwicklung von Antitumor-Impfstoffen, wird von **1**, aber nicht von den Teilstrukturen **A** und **B** induziert. Durch Fragmentkondensation an fester Phase wird das Konjugat **1** aus einem tumorassoziierten Sialyl-T_N-MUC-1-Glycopeptid-Antigen **A** und einem Tetanustoxin-T-Zellepitop **B** aufgebaut.



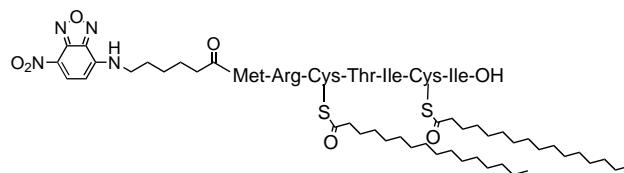
S. Keil, C. Claus, W. Dippold,
H. Kunz* 379–382

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

Stichwörter: Antigene · Festphasensynthesen · Glycopeptide · Impfstoffe · Tumorthterapeutika

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 366–369

Dem Influenza-Virus auf der Spur! Fluoreszenzmarkierte Lipopeptide wie die charakteristische S-palmitoylierte Teilstruktur des Influenza-A-Virus-Hämagglytinins (siehe Strukturformel) können effizient durch die Verwendung einer neuartigen enzymatischen Schutzgruppentechnik synthetisiert werden. Ihre Bindung an Modellmembranen wurde in einem kinetischen Assay bestimmt, um so auf die Membranverankerung der entsprechenden Lipopeptidsequenz des Gesamtproteins zu schließen.



F. Eisele, J. Kuhlmann,
H. Waldmann* 382–386

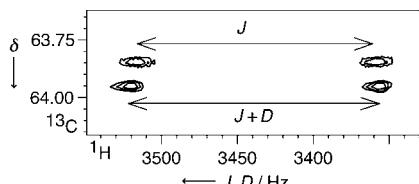
Synthese und
Membranbindungseigenschaften eines
Lipopeptids der membranassoziierten
Domäne des Influenza-A-Virus-
Hämagglytinins

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 369–373

Stichwörter: Enzymkatalyse · Fluoreszenz · Membranen · Peptide · Schutzgruppen



Die Überlagerung zweier ^{13}C - ^1H -NMR-Korrelationskonturdiagramme (siehe Bild) eines unmarkierten Pentasaccharids in D_2O (oberes Dublett) und in einem magnetisch orientierten kohlenstofffreien Flüssigkristall, einer kolloidalen Suspension von V_2O_5 (unteres Dublett), zeigt die im zweiten Fall zusätzlich zur üblichen Aufspaltung J auftretende Komponente D . Sie ist das Ergebnis der teilweisen Orientierung des Biomoleküls und liefert Strukturdaten über große Abstände.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 373–376

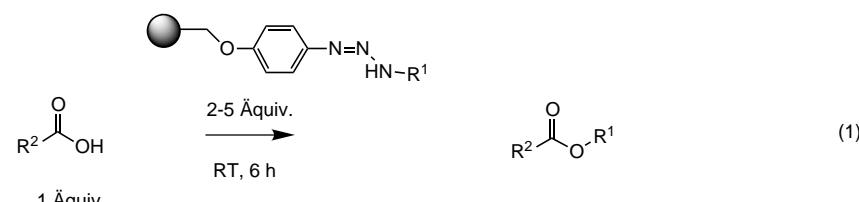
H. Desvaux,* J.-C. P. Gabriel,*
P. Berthault, F. Camerel 387–389

Erstmalige Verwendung eines anorganischen Flüssigkristalls für die Messung der Rest-Dipol-Dipol-Kopplung eines nichtmarkierten Biomoleküls

Stichwörter: Flüssigkristalle • Magnetische Eigenschaften • NMR-Spektroskopie • Vanadium



Als festphasengebundene Diazoalkan-Analoga für die milde und saubere Veresterung von Carbonsäuren [Gl. (1)] sowie von komplexen Gemischen konnten die hier vorgestellten alkylierenden Polymere verwendet werden. Sie wurden als Polymer-unterstützte 3-Alkyl-1-aryltriazene hergestellt und setzen bei saurer Aktivierung Carbenium-Ionen frei.



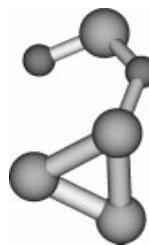
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 381–385

J. Rademann,* J. Smerdka, G. Jung,
P. Grosche, D. Schmid 390–393

Alkylierende Polymere: freigesetzte Carbenium-Ionen als vielseitige reaktive Intermediate in der Polymer-unterstützten Synthese in Lösung

Stichwörter: Alkylierungen • Diazoalkane • Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Polymere Reagentien

Eine Terra incognita der Chemie bilden die Phosphorsuboxide wegen ihrer hohen Reaktivität. Anhand von Rechnungen wurden erste Einblicke in diese interessante Stoffklasse möglich. Das Bild zeigt das stabilste Isomer von P_4O_2 (die kleineren, dunkleren Zentren stellen die Sauerstoffatome dar).



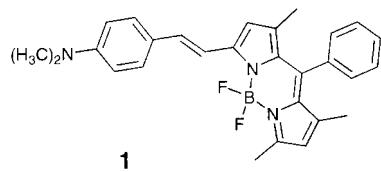
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 378–381

B. Engels,* A. R. Soares Valentim,
S. D. Peyerimhoff 393–396

Über die Chemie der Phosphorsuboxide

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Dichtefunktionalrechnungen • Phosphor • Phosphorsuboxide

Der stark fluoreszierende, unsymmetrisch substituierte Bordipyromethen-Farbstoff **1** weist stark lösungsmittelabhängige Emissionscharakteristika auf. Er kann damit zur sehr empfindlichen fluorometrischen Bestimmung der Lösungsmittelpolarität und -acidität eingesetzt und darüber hinaus chemisch oder elektrochemisch im nahen Infrarot geschaltet werden.



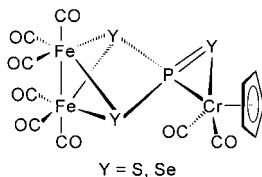
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 385–387

K. Rurack,* M. Kollmannsberger,
J. Daub * 396–399

Molekulares Schalten im nahen Infrarot (NIR) mit einem funktionalisierten Bordipyromethen-Farbstoff

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Elektrochromie • Fluoreszenz • Molekulare Schalter • Solvatochromie

Trithiophosphonato- und Triselenophosphonato-Liganden in gemischten Fe/Cr-Clustern wurden bei der Reaktion von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\text{Y})_2]$ ($\text{Y}=\text{S}$ oder Se) mit $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ in Gegenwart von Trimethylaminoxid erhalten. Diese neuartige Herstellungsmethode führt zu Clustern, die erstmals $\text{P}(\text{S})\text{S}_2$ und $\text{P}(\text{Se})\text{Se}_2$ als Liganden in komplexierter Form enthalten (siehe Strukturformel).



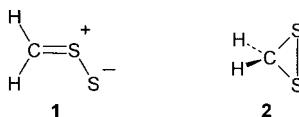
M. Scheer,* S. B. Umbarkar,
S. Chatterjee, R. Trivedi,
P. Mathur* 399–401

Ein neuer Zugang zu Komplexen mit gemischten Elementliganden der 15. und 16. Gruppe – die Bildung ungewöhnlicher Trichalkogenophosphonat-Liganden in Fe/Cr-Clustern

Stichwörter: Chalkogene · Clusterverbindungen · Koordinationschemie · Zweikernkomplexe

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 376–378

Durch Matrixisolations-Spektroskopie gelang der direkte Nachweis des Ylids **1** und seines cyclischen Isomers **2**. Sie wurden durch Pyrolyse von 1,2,4-Triholan im Hochvakuum erhalten, wobei die cyclische Verbindung in einer kinetisch kontrollierten Reaktion durch thermischen Ringschluss aus **1** entsteht.



G. Młostowski, J. Romański,
H. P. Reisenauer, G. Maier* ... 401–404

Thioformaldehyd-S-sulfid (Thiosulfin)

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Heterocyclen · Matrixisolation · Photochemie · Schwefel · Ylide

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 393–396

FlexX und DrugScore sind die beiden abschließend eingesetzten Computerprogramme, mit denen für das Enzym Carboanhydrase II Inhibitoren aus Datenbanken gesucht und hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften vorhergesagt wurden. Die Bindungsaffinitäten von 13 auf diesem Wege entdeckten Verbindungen wurden experimentell bestimmt, wobei sich drei als subnanomolar, eine als nanomolar und sieben als mikromolar wirksame Verbindungen erwiesen. Von zweien wurde der vorgeschlagene Bindungsmodus kristallographisch bestätigt.

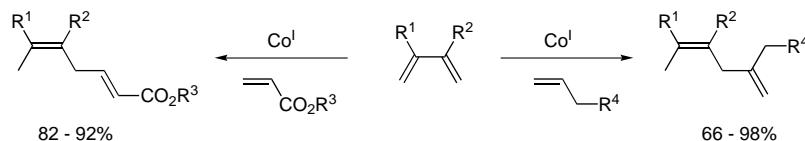
S. Grüneberg, B. Wendt,
G. Klebe* 404–408

Subnanomolar wirksame Inhibitoren aus dem Computerscreening: eine Modellstudie an der humanen Carboanhydrase II

Stichwörter: Carboanhydrase · Computerchemie · Molecular Modeling · Protein-Ligand-Komplexe · Wirkstoffsuche

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 389–393

Keine Diels-Alder-Reaktion, sondern eine 1,4-Hydrovinylierung findet bei der Umsetzung von 1,3-Dienen mit funktionalisierten Alkenen in Gegenwart des Katalysatorsystems $[\text{CoBr}_2(\text{dppe})]/\text{ZnI}_2/\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) statt. Mit dieser Reaktion sind mit hoher Selektivität und in guten Ausbeuten 1,4-Diene mit unterschiedlichsten Substituenten R^1-R^4 zugänglich (siehe Schema).

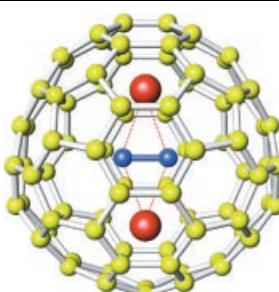


G. Hilt,* F.-X. du Mesnil,
S. Lüers 408–410

Ein effizientes Cobalt(I)-Katalysatorsystem für die selektive 1,4-Hydrovinylierung von 1,3-Dienen

Stichwörter: Alkene · Cobalt · Diene · Hydrovinylierungen · Insertionen

Nicht nur Metallatome, sondern gleich ein Carbidocluster, Sc_2C_2 , ist in $D_{2d}\text{-C}_{84}$ eingeschlossen (siehe Bild) – dies ist das Ergebnis von ^{13}C -NMR-Messungen und Synchrotronstrahlungs-Pulverbeugungs-Untersuchungen an einem neuen Metallofulleren, das durch Bogenentladung aus Sc_2O_3 /Graphit-Stäben erhalten wurde.



C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama,
T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori,
M. Takata, M. Sakata,
H. Shinohara* 411–413

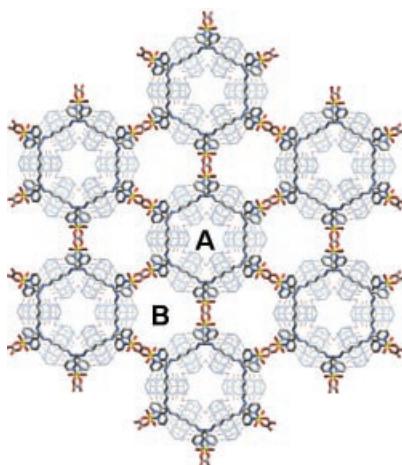
A Scandium Carbide Endohedralem Metallofullerene: $(\text{Sc}_2\text{C}_2)@\text{C}_{84}$

Stichwörter: Carbide · Clusterverbindungen · Fullerene · Scandium · Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 397–399



Ein größenselektiver Anionenaustausch ist möglich mit dem hier dargestellten Polyrotaxan-Verbundnetz, dessen Sekundär-Baueinheiten sich aus je sechs Kupferionen und Pseudorotaxaneinheiten zusammensetzen. Zur Synthese wurde eine neue Strategie für die Herstellung modular aufgebauter poröser Feststoffe eingeführt, bei der große, starre, ineinander greifende Übermoleküle als Primär- und Sekundär-Baueinheiten dienen.

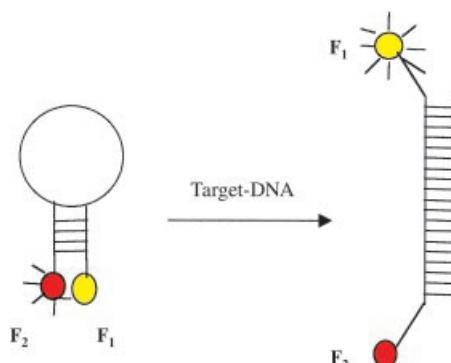


E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim* 413–416

A Two-Dimensional Polyrotaxane with Large Cavities and Channels: A Novel Approach to Metal–Organic Open-Frameworks by Using Supramolecular Building Blocks

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 399–402

Ein „molekulares Leuchtfieber“, ein DNA-Moleköl mit einer Haarnadelschleife, wurde mit zwei Fluorophoreinheiten (F_1 und F_2) an den Enden ausgestattet, zwischen denen ein Fluoreszenz-Resonanzenergie-Transfer stattfindet. Dies ermöglicht die Verwendung für quantitative DNA- und RNA-Untersuchungen (siehe Schema). DNA-Konzentrationen bis herab zu 1.7×10^{-10} M konnten mit einem handelsüblichen Spektrometer mit Cumarin und 6-Carboxyfluorescein als Fluorophoreinheiten detektiert werden. Die Messung des Förster-Abstands für das Donor-Acceptor-Paar ist mit diesen DNA-Sonden ebenfalls möglich.



Stichwörter: Festkörperstrukturen · Koordinationschemie · Kupfer · Rotaxane · Supramolekulare Chemie

P. Zhang, T. Beck, W. Tan* 416–419

Design of a Molecular Beacon DNA Probe with Two Fluorophores

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 402–405

G. K. Dewkar, M. D. Nikalje, I. Sayyed Ali, A. S. Paraskar, H. S. Jagtap, A. Sudalai* 419–422

An Exceptionally Stable Ti Superoxide Radical Ion: A Novel Heterogeneous Catalyst for the Direct Conversion of Aromatic Primary Amines to Nitro Compounds

Ein matrixgebundenes Superoxid-Radikal-Kation, erzeugt durch Umsetzung von $Ti(OR)_4$ ($R = iPr, nBu$) mit H_2O_2 , ist ein selektiver heterogener Katalysator für die Oxidation von Anilinen zu den entsprechenden Nitroarenen mit 50-proz. H_2O_2 [Gl. (1)]. Die Ausbeuten betragen 82–98%, selbst mit Anilinen, die elektronenziehende Substituenten ($R = NO_2, COOH$) enthalten.



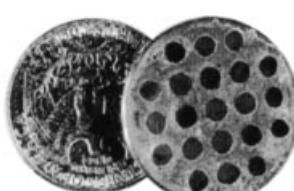
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 405–408

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Nitroverbindungen · Oxidationen · Radikalionen · Titan

R. Lai, B. S. Kang, G. R. Gavalas* 422–425

Parallel Synthesis of ZSM-5 Zeolite Films from Clear Organic-Free Solutions

21 Zeolithfilme wurden mithilfe eines Mikroreaktors in einer Parallelsynthese auf einer 2.5 cm großen Aluminiumoxidscheibe aufgetragen (siehe Bild) – ein interessanter Ansatz im Hinblick auf den Aufbau von Katalysatorbibliotheken. Die Morphologien der erhaltenen Filme ähneln denen von nach herkömmlichen Methoden präparierten Filmen, doch ihre Röntgenbeugungsmuster deuten auf eine weniger ausgeprägte Orientierung der Kristallite hin.

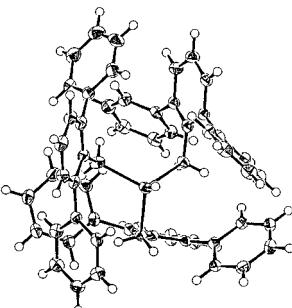


Stichwörter: Kombinatorische Chemie · Mikroreaktoren · Oberflächenchemie · Zeolithe · Zeolithfilme

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 408–411

Mit gewöhnlichen Zinnhydriden nicht erreichbar ist die Selektivität des schalenförmigen Tris(2,6-diphenylbenzyl)zinnhydrids (TDTH; siehe Struktur) bei Radikal- und ionischen Reaktionen. Dies macht TDTH zu einem erfolgreichen neuen Reduktionsmittel.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 411–414

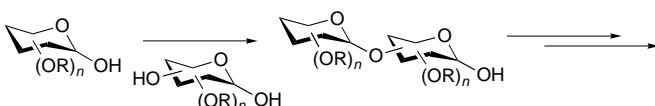


K. Sasaki, Y. Kondo,
K. Maruoka * 425–428

Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)tin Hydride: A Unique Reducing Agent for Radical and Ionic Chemistry

Stichwörter: Cyclisierungen · Radikalreaktionen · Reduktionen · Zinn

Der inhärente Unterschied der Nucleophilie von Alkylalkoholen und freien Halbacetalen wird in einer neuen chemoselektiven Glycosylierung genutzt. Bei dieser kontrollierten, dehydratisierenden Kupplung können sehr schnell komplexe Oligosaccharide ohne die sonst benötigten Schutzgruppen und anomeren Abgangsgruppen hergestellt werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 414–417

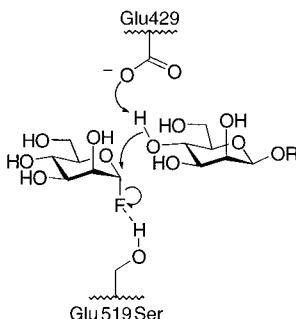
H. M. Nguyen, J. L. Poole,
D. Y. Gin * 428–431

Chemoselective Iterative Dehydrative Glycosylation

Stichwörter: Chemoselektivität · Dehydrierungen · Glycosylierungen · Kohlenhydrate · Oligosaccharide

Maßgeschneiderte Enzyme: Der Glutaminsäurerest einer β -Mannosidase wurde durch einen Serinrest ersetzt, woraus eine β -Mannosynthase resultierte. Bietet man diesem Enzym einen α -Mannosylfluorid-Donor und einen passenden Acceptor als Substrat an, erhält man β -Mannosidverknüpfungen (siehe Schema). Durch Zugabe von Fluoridionen im Überschuss kann das α -Mannosylfluorid *in situ* gebildet werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 417–420



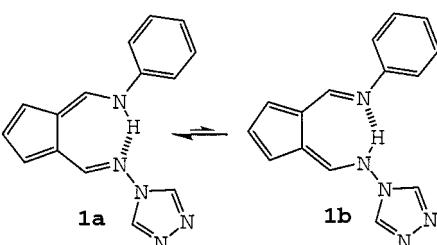
O. Nashiru, D. L. Zechel, D. Stoll,
T. Mohammadzadeh, R. A. J. Warren,
S. G. Withers * 431–434

β -Mannosynthase: Synthesis of β -Mannosides with a Mutant β -Mannosidase

Stichwörter: Enzymkatalyse · Fluoride · Glycosidasen · Glycosylierungen · Mutagenese

Eine ungewöhnlich starke Kopplung über eine Wasserstoffbrücke wird in ^1H - und ^{15}N -NMR-spektroskopischen Studien der ^{15}N -markierten Verbindung **1** beobachtet. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. **1** liegt demnach sowohl im festen Zustand als auch in Lösung nahezu quantitativ als Tautomer **1a** vor. Diese Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten der Untersuchung von intramolekularen Wasserstoffbrücken mit NMR-spektroskopischen Methoden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 420–423

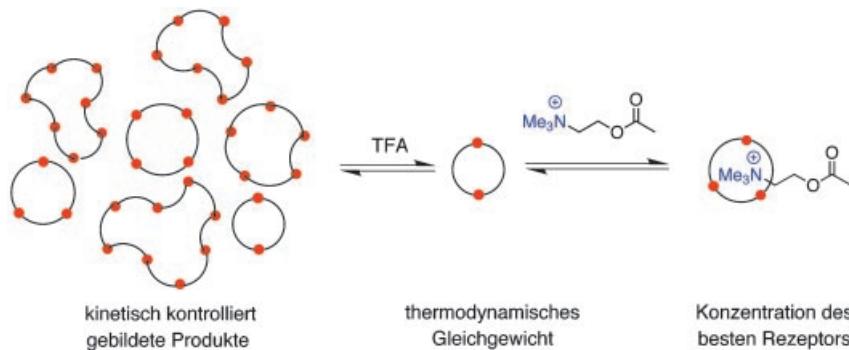


R. M. Claramunt,* D. Sanz,
S. H. Alarcón, M. Pérez Torralba,
J. Elguero, C. Foces-Foces, M. Pietrzak,
U. Langer, H.-H. Limbach 434–437

6-Aminofulvene-1-aldimine: A Model Molecule for the Study of Intramolecular Hydrogen Bonds

Stichwörter: Diimine · Isotopenmarkierung · NMR-Spektroskopie · Tautomerie · Wasserstoffbrücken

Ein cyclischer Acetylcholinrezeptor wurde aus einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek cyclischer oligomerer Pseudopeptide erhalten. Nach Einwirkung von Trifluoressigsäure (TFA) stellt sich ein Gleichgewicht zugunsten des Dimers ein, während sich in Gegenwart eines Templatmoleküls unter thermodynamischer Kontrolle hauptsächlich das Trimer bildet (siehe Schema). Dies zeigt, wie durch „molekulare Verstärkung“ in dynamischen Systemen neue Rezeptormoleküle erhalten werden können.

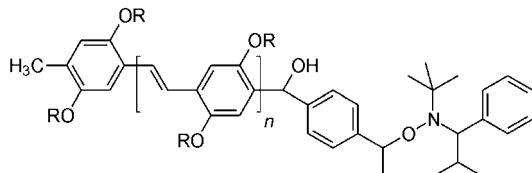


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 423–428

G. R. L. Cousins, R. L. E. Furlan,
Y.-F. Ng, J. E. Redman,
J. K. M. Sanders * 437–442

Identification and Isolation of a Receptor
for *N*-Methyl Alkylammonium Salts:
Molecular Amplification in a Pseudo-
peptide Dynamic Combinatorial Library

Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren lassen sich mit einem neuen Makroinitiator für die „lebende“ Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation kontrolliert synthetisieren. Die Synthese dieses neuen Makroinitiators, der eine stäbchenartige, konjugierte Poly(*p*-phenylenvinyl)-Einheit enthält (siehe Strukturformel), wird beschrieben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen eine Mikrophasentrennung der resultierenden, aus Chloroform abgeschiedenen Blockcopolymeren.

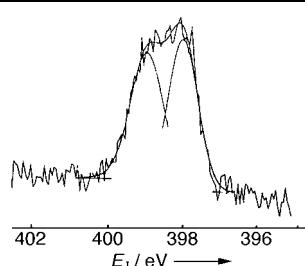


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 428–430

U. Stalmach, B. de Boer, A. D. Post,
P. F. van Hutten,
G. Hadzioannou * 442–444

Synthesis of a Conjugated
Macromolecular Initiator for Nitroxide-
Mediated Free Radical Polymerization

Es ist ironisch, dass die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zum empfindlichen Nachweis für starke Wasserstoffbrückenbindungen (low-barrier hydrogen bonds) in Tetrapyrrolen dienen kann, obwohl mit ihr normalerweise alle Elemente *außer* Wasserstoff nachweisbar sind. Die Stickstoff-1s-Peaks (siehe Diagramm) fallen nie zusammen, nicht einmal, wenn die N···H···N-Wasserstoffbrücken nahezu ideal symmetrisch sind wie im Fall von Dibenzo[*cde, mno*]porphycenen.



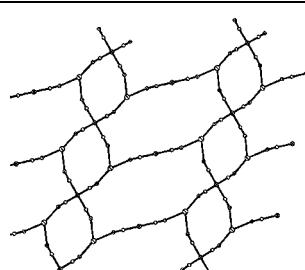
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 431–434

Stichwörter: Blockcopolymeren •
Konjugation • Polymere •
Polymerisationen • Radikalreaktionen

A. Ghosh,* J. Moulder, M. Bröring,
E. Vogel 445–448

X-Ray Photoelectron Spectroscopy of
Porphycenes: Charge Asymmetry Across
Low-Barrier Hydrogen Bonds

24-gliedrige Ringe bauen die zweidimensionale Struktur der neuartigen Verbindungen $[NdM(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**, $M = \text{Fe}$ (**1**), Co (**2**); bpym = 2,2'-Bipyrimidin) auf. Dies sind die ersten zweidimensionalen cyanoverbrückten Verbindungen mit Lanthanoid- und Übergangsmetallzentren (siehe Bild). Außerdem wurden auch ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 434–437

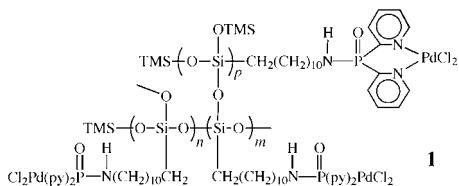
B.-Q. Ma, S. Gao,* G. Su,
G.-X. Xu 448–451

Cyano-Bridged 4f–3d Coordination
Polymers with a Unique Two-
Dimensional Topological Architecture
and Unusual Magnetic Behavior

Stichwörter: Cyanide • Lanthanoide •
Magnetische Eigenschaften •
Metall-Metall-Wechselwirkungen

Trägerkatalysatoren mit einstellbarer Löslichkeit wurden durch partielle Hydrolyse und Derivatisierung von $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}_3$ erhalten. Der lösliche Pd-Komplex **1** lässt sich weiter zu einem unlöslichen Komplex hydrolysieren. Beide sind effektive Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Alkinen. Das lösliche Analogon eines heterogenen Katalysators lässt sich somit durch hochauflösende NMR-Spektroskopie in Lösung untersuchen. TMS = SiMe₃, py = 2-Pyridyl.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 437–440



1

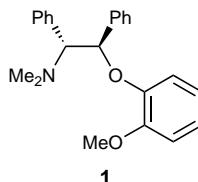
Y.-S. Fu, S. J. Yu* 451–454

Immobilization of Homogeneous Palladium(II) Complex Catalysts on Novel Polysiloxanes with Controllable Solubility: Important Implications for the Study of Heterogeneous Catalysis on Silica Surfaces

Stichwörter: Cyclotrimerungen · Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse · Immobilisierungen · Palladium

Man nehme einen chiralen Liganden und eine katalytische Menge Lithiumionen für die asymmetrische Addition und Protonierung von Propenoaten. Die Reaktion wird durch Lithium-2-trimethylsilylbenzolthiolat und den chiralen Liganden **1** katalysiert. Die Desulfurierung der Produkte liefert 2-substituierte Propanoate mit hohen *ee*-Werten ohne Racemisierung. Außerdem kann **1** vollständig zurückgewonnen und dann erneut eingesetzt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 440–442



1

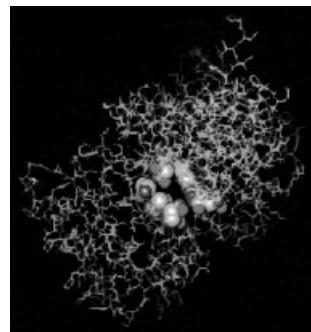
K. Nishimura, M. Ono, Y. Nagaoka, K. Tomioka* 454–456

Catalytic Enantioselective Protonation of Lithium Ester Enolates Generated by Conjugate Addition of Arylthiolate to Enoates

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Chiralität · Desulfurierungen · Lithium · Protonierungen

Ein Bionanoreaktor auf Enzybasis: Lumazinsynthase, ein aus 60 Untereinheiten bestehender, hohlräumförmiger Enzymkomplex, kann als Bio-mineralisationstemplat für die Herstellung von nanokristallinem Eisenoxid dienen. Eisenionen können die Hülle durch hydrophile, trichterförmige Kanäle durchdringen, die mit Glutaminsäureresten ausgekleidet sind (siehe Bild), und werden im Hohlraum in Form von Fe^{III}-Oxid eingeschlossen. Bei Erhöhung der Fe^{III}-Ionenkonzentration nimmt der Durchmesser der Hülle infolge der Bildung einer Struktur höherer Ordnung von 15 auf 30 nm zu.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 442–445



W. Shenton, S. Mann,* H. Cölfen, A. Bacher,* M. Fischer 456–459

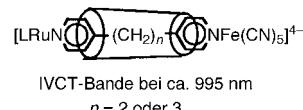
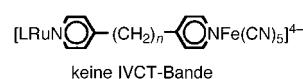
Synthesis of Nanophase Iron Oxide in Lumazine Synthase Capsids

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Eisen · Enzyme · Ionenkanäle · Materialwissenschaften



Ein Elektronentransfer von Fe^{II} zu Ru^{III} wird eingeleitet durch den Einschluss von Brückenliganden in den β -Cyclodextrin-Hohlraum von [2]Rotaxankomplexen und macht sich bemerkbar durch eine Intervalence-Charge-Transfer(IVCT)-Bande in den Elektronenspektren (siehe Bild). Die Rotaxane wurden synthetisiert mit Ru^{III}- und Fe^{II}-Komplexen als Stopfern, β -Cyclodextrin als Rotaxan-Rad und 4,4'-Bipyridinderivaten als Brückenliganden zwischen den Metallzentren.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 446–448

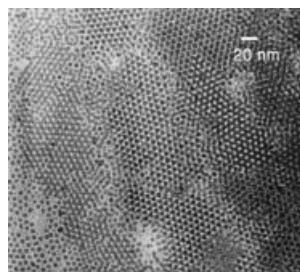


A. D. Shukla, H. C. Bajaj, A. Das* 460–462

β -Cyclodextrin-Assisted Intervalence Charge Transfer in Mixed-Valent [2]Rotaxane Complexes Having Metal Centers Linked by an Interrupted π -Electron System

Stichwörter: Cyclodextrine · Einschlussverbindungen · Gemischvalente Verbindungen · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Rotaxane

Die spontane Zersetzung von $[In(\eta^5-C_5H_5)]$ in Gegenwart von Poly(vinylpyrrolidon) oder Triocetylphosphoroxid (TOPO) lieferte monodisperse Indium-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 5–6 nm. Im Fall von TOPO findet eine Selbstorganisation der Nanopartikel in zwei- und dreidimensionalen Übergittern statt (siehe Bild).



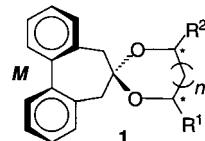
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 448–451

K. Soulantica, A. Maisonnat,
M.-C. Fromen, M.-J. Casanove,
P. Lecante, B. Chaudret* 462–465

Synthesis and Self-Assembly of
Monodisperse Indium Nanoparticles
Prepared from the Organometallic
Precursor $[In(\eta^5-C_5H_5)]$

Stichwörter: Indium • Kolloide •
Monoschichten • Nanostrukturen •
Selbstorganisation

Eine schnelle, einfache und verlässliche Methode, die absolute Konfiguration von 1,2- und 1,3-Diolen zu bestimmen: Es genügt das CD-Signal der A-Bande (250 nm) ihrer Biphenyldioxolane **1** ($n=0, 1$) zu messen. Die Chiralität des Diols induziert eine bevorzugte Verdrillung der Biphenyleinheit ($R,R \rightarrow M$ und $S,S \rightarrow P$); eine positive A-Bande (ein Hinweis auf eine M -Verdrillung) belegt dann die (R)- oder (R,R)-Konfiguration des Diols.



positive A-Bande $\rightarrow M$ -Verdrillung $\rightarrow (R,R)$ -Diol

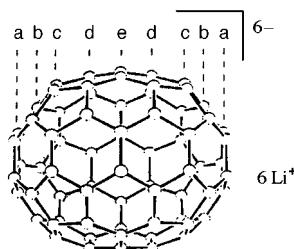
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 451–454

S. Superchi, D. Casarini, A. Laurita,
A. Bavoso, C. Rosini* 465–468

Induction of a Preferred Twist in a
Biphenyl Core by Stereogenic Centers:
A Novel Approach to the Absolute
Configuration of 1,2- and 1,3-Diols

Stichwörter: Atropisomerie • Biaryle •
Circular dichroismus • Diole •
Konfigurationsbestimmung

Trotz des Namens eine adäquate Methode: Mit INADEQUATE-NMR-Experimenten gelang eine vollständige Signalzuordnung beim Hexaanion C_{70}^{6-} (siehe Bild; die fünf unterscheidbaren Sätze von C-Atomen sind mit a–e gekennzeichnet). Die Experimente verschafften Klarheit bezüglich der nach der Reduktion von C_{70} mit Lithium bei gleich bleibender Symmetrie „verringerten“ Aromatizität und der Ladungsdelokalisierung im Fullerengerüst.



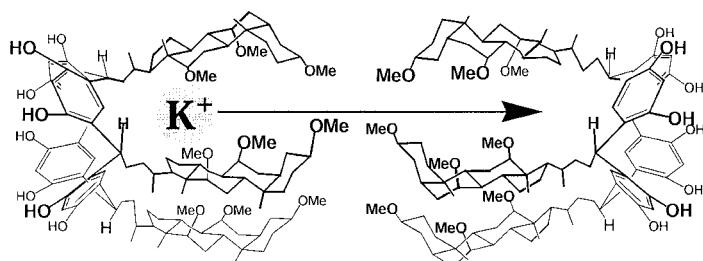
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 455–457

T. Sternfeld, R. E. Hoffman,
I. Aprahamian,
M. Rabinovitz* 469–471

Fullerene Anions: Unusual Charge
Distribution in C_{70}^{6-}

Stichwörter: Aromatizität • Fullerene •
NMR-Spektroskopie • Reduktionen

Eine Kleinformat-Doppelschichtmembran inklusive Ionenkanal wurde bei der End-zu-End-Anordnung zweier Moleküle eines Resorc[4]arens erhalten (siehe schematische Darstellung). Die Steroid-Einheiten bieten den Vorteil, dass die Poren relativ lang geöffnet sind (2.5–4.5 s; im Falle gewöhnlicher Alkylketten dagegen nur wenige zig Millisekunden), und ermöglichen es, die hydrophilen Öffnungen zu modifizieren, ohne die Gesamtstruktur zu verändern.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 457–459

N. Yoshino, A. Satake,
Y. Kobuke* 471–473

An Artificial Ion Channel Formed by a
Macrocyclic Resorcin[4]arene with
Amphiphilic Cholic Acid Ether Groups

Stichwörter: Ionenkanäle • Kalium •
Makrocyclen • Supramolekulare Chemie



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

* Korrespondenzautor



Catalysis from A to Z	Boy Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong	<i>L. Heinrich</i> 475
Analytical Techniques in Combinatorial Chemistry	Michael E. Swartz	<i>J. W. Metzger</i> 475
Transition Metal Reagents and Catalysts	Jiro Tsuji	<i>P. Wipf, A. J. Phillips</i> 476
The Porphyrin Handbook	Karl M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard	<i>E.-P. Montforts</i> 477
Organofluorine Compounds	Hisashi Yamamoto	<i>G. B. Hammond</i> 479
Oligosaccharides	Helen Osborn, T. Khan	<i>A. Geyer</i> 480



WEB SITES

www.mathub.com	Computermethoden in der Materialwissenschaft	<i>W. Koch</i> 481
-----------------------	---	--------------------------

SERVICE

• VIPs	276	• Stichwortregister	482
• Inhalt von Chemistry— A European Journal	289	• Autorenregister	483
• Veranstaltungen	A13	• Vorschau	484

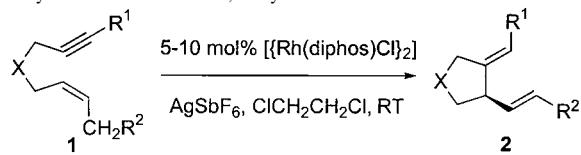
Alle englischen Inhaltsverzeichnisse
ab 1995 und alle deutschen ab 1998
finden Sie im WWW unter
[http://www.wiley-vch.de/home/
angewandte/](http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/)

Heft 1, 2001 wurde am 5. Januar online veröffentlicht.

In der Zuschrift von **J. K. Kochi et al.** in Heft 20 (2000), S. 3817–3820, wurde versäumt, auf den ersten experimentellen (röntgenkristallographischen) Hinweis auf C-C-Hyperkonjugation in einem starren Adamantyl-Kation aufmerksam zu machen (T. Laube, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 349 sowie T. Laube, E. Schaller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 177). Die Autoren danken Dr. Thomas Laube für diesen Hinweis.

Im Beitrag von **X. Zhang et al.** in Heft 22 (2000), S. 4270–4272, fehlt in der jeweils linken Strukturformel in Schema 1 sowie in den Gleichungen in Tabelle 2 und im Inhaltsverzeichnis eine Methylenegruppe. Diesen Fehler bitten wir zu entschuldigen. Tabelle 2 ist hier in der korrekten Fassung wiedergegeben.

Table 2. Rhodium-catalyzed enantioselective cycloisomerization of 1,6-enynes.^[a]



Entry	Substrate	X	R ¹	R ²	Ligand	Cat. loading [mol %]	Time [h]	Yield [%]	ee [%] (config.) ^[b]
1	1a	O	Ph	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP (<i>R,R,R,R</i>)-BICPO	5 5 10	2 2 1.5	62 73 81	96 (–) 74 (–) 65 (+)
4	1b	O	C ₆ H ₄ (<i>p</i> -Me)	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP	10 10	4 7	38 58	77 (–) 87 (–)
6	1c	O	C ₆ H ₄ (<i>p</i> -Cl)	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP	5 10	2 0.25	60 24	95 (–) 83 (–)
8	1e	O	C ₆ H ₄ (<i>m</i> -Cl)	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP	10 10	0.5 7	68 39	93 (–) 79 (–)
10	1f	O	C ₆ H ₄ (<i>p</i> -CF ₃)	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP	5 10	1 7	60 47	96 (–) 91 (–)
12	1g	O	cyclopentyl	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP ^[c]	10 5	12 2	– 43	– 95 (–)
14	1h	O	C ₄ H ₉	H	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos (<i>R,R,R,R</i>)-BICP	10 5	12 1	– 67	– 98 (–)
16	1i	PhSO ₂ N	Me	H	(<i>R,R,R,R</i>)-BICPO	3	13	98	82 (–)
17	1j	PhSO ₂ N	Et	H	(<i>R,R,R,R</i>)-BICPO	3	13	99	80 (–)
18	1k	PhSO ₂ N	Me	Me	(<i>R,R,R,R</i>)-BICPO	3	13	99	69 (–)

[a] All reactions were carried out in ClCH₂CH₂Cl at room temperature with 0.2 mmol substrate at 0.1M concentration. $[\text{Rh}(\text{diphos})\text{Cl}]_2/\text{AgSbF}_6 = 1/1$ (diphos = 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane). AgSbF₆ was added to the solution of $[\text{Rh}(\text{diphos})\text{Cl}]_2$ after the substrate had been added. [b] The ee was determined by GC on a Supelco β -390 chiral column and by HPLC. [c] AgPF₆ was used.