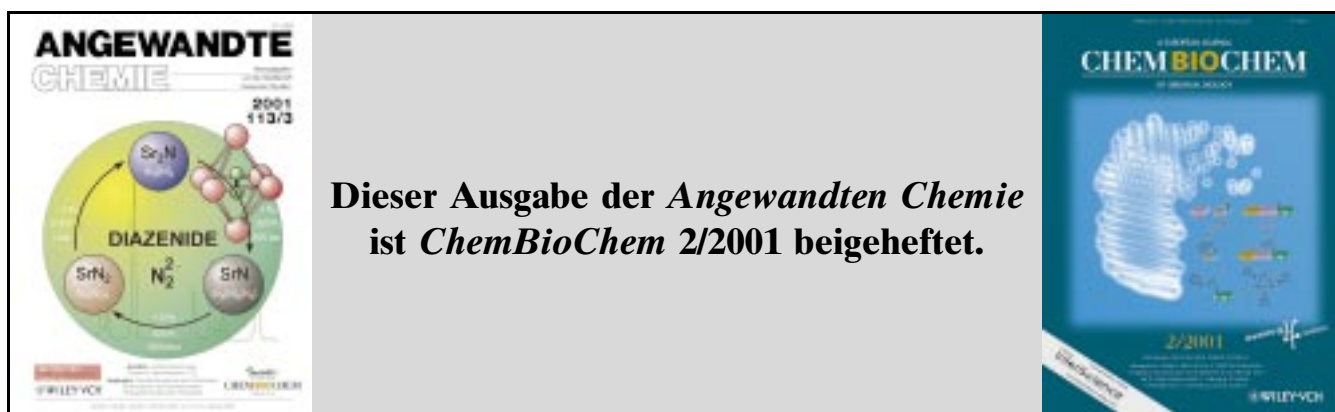


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**2001**  
**113/3**  
Seite 485–654



Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*  
ist *ChemBioChem* 2/2001 beigeheftet.

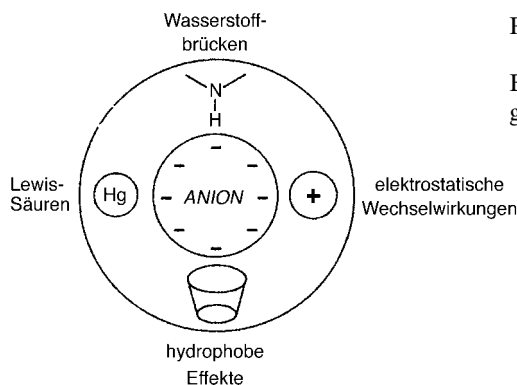
## TITELBILD

Das Titelbild zeigt schematisch die Synthese und Zersetzung von Strontiumdiazeniden. Die Kristallstrukturen der unter hohen  $N_2$ -Drücken (bis 5500 bar) phasenrein hergestellten Diazenide wurden durch Neutronenbeugung bestimmt. Im Bildhintergrund ist ein Ausschnitt des Beugungsdiagramms von  $SrN_2$ , rechts oben die Koordination der Diazenid-Ionen abgebildet. Der N-N-Abstand in den Diazenid-Ionen beträgt in beiden Verbindungen 122 pm. Einzelheiten zur Synthese und Charakterisierung der Strontiumdiazenide sind in der Zuschrift von G. Auffermann, Y. Prots und R. Kniep auf S. 565 ff. zu finden.



## Vom Beginn der Anionenkoordinationschemie

in den späten sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts bis heute ist die Chemie der Anionenerkennung zu einem etablierten Gebiet der supramolekularen Chemie herangereift. Hier werden der Stand der Forschung zu anorganischen und organischen Anionenrezeptoren, die über verschiedene Wechselwirkungen (siehe Bild) wichtige anionische Gastmoleküle selektiv binden und detektieren können, sowie die neuesten Fortschritte bei der Selbstorganisation mit Anionen-Templaten, der Ionenpaarerkennung und der Funktion von Anionen in supramolekularen katalytischen Prozessen vorgestellt. Dies macht deutlich, dass die Chemie der Anionenerkennung zu Beginn des neuen Jahrtausends spannend und überraschend reichhaltig ist.



P. D. Beer,\* P. A. Gale \* ..... 502–532

Erkennung und Nachweis von Anionen: gegenwärtiger Stand und Perspektiven

**Stichwörter:** Anionen • Molekulare Erkennung • Selbstorganisation • Sensoren • Supramolekulare Chemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 486–516

## 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](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(III) 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

Formation of Super Wires of Clusters by Self-Assembly of Transition Metal Cluster Anions with Metal Cations

T. Nakajima, A. Ishiguro, Y. Wakatsuki\*

Synthesis of Conformationally Locked Carbohydrates: A Skew-Boat Conformation of L-Iduronic Acid Governs the Antithrombotic Activity of Heparin

S. K. Das, J.-M. Mallet, J. Esnault, P.-A. Driguez, P. Duchaussoy, P. Sizun, J.-P. Hèrault, J.-M. Herbert, M. Petitou,\* P. Sinay\*

Langwellig UV/Vis-anregbare, hocheffiziente und ultraschnelle Phototrigger für cAMP und cGMP

V. Hagen,\* J. Bendig, S. Frings, T. Eckardt, S. Helm, D. Reuter, U. B. Kaupp

**CO<sub>2</sub> – das Lösungsmittel der Wahl!** Ganz so einfach ist es nicht, aber dennoch sind die Eigenschaften von CO<sub>2</sub> eine ausgezeichnete Basis, um diesen Stoff, sei es komprimiert als Flüssigkeit, sei es als überkritisches Fluid, zu einem nützlichen Lösungsmittel der Zukunft zu machen. Ein Hauptproblem, die geringe Löslichkeit vieler technisch wichtiger Verbindungen in CO<sub>2</sub>, konnte durch die Entwicklung von CO<sub>2</sub>-Tensiden bereits ein Stück weit entschärft werden. Erste Anwendungen bei der Dispersionspolymerisation, der Polycarbonatsynthese, dem Gesteinsschutz und dem Spin-Coating in der Mikroelektronik belegen die Nützlichkeit und das Potential dieser neuen Technologie.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 518–527

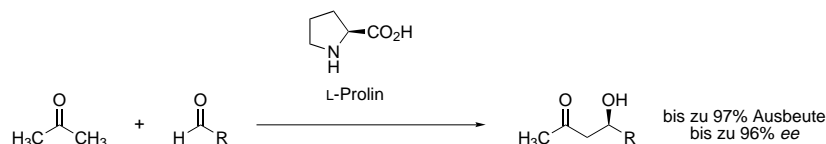
S. L. Wells, J. M. DeSimone\* ... 534–544

Die CO<sub>2</sub>-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen

**Stichwörter:** Kohlendioxid • Micellen • Polymere • Tenside • Überkritische Flüssigkeiten

## HIGHLIGHTS

**Kann eine einfache Aminosäure wie ein Enzym wirken?** Dieser Frage wird hier nachgegangen. Des Weiteren werden neue Beiträge auf dem aktuellen Gebiet der Verwendung von einfachen organischen Molekülen als effiziente chirale Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese vorgestellt (siehe Schema).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 547–549

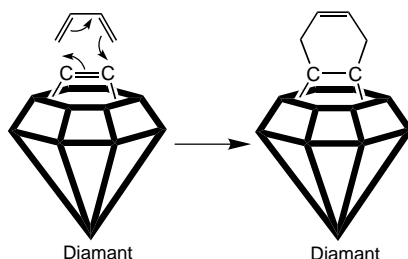
H. Gröger,\* J. Wilken ..... 545–548

Die Anwendung von L-Prolin als Enzymmimetikum und weitere neue asymmetrische Synthesen mit kleinen organischen Molekülen als chiralen Katalysatoren

**Stichwörter:** Aldolreaktionen • Aminosäuren • Asymmetrische Katalyse • Enzymmimetika • Homogene Katalyse

**Reagiert die Diamantoberfläche**

wie ein großes organisches Molekül oder beeinflusst der darunter liegende Festkörper die Reaktionen an der Oberfläche? Faszinierende Untersuchungen der Arbeitsgruppen von Bent und Hamers deuten darauf hin, dass die C(100)-Oberfläche von Diamant einen sehr stark ausgeprägten organischen Charakter hat (als Beispiel ist eine Diels-Alder-Reaktion abgebildet), der durch Effekte des Festkörpers weitaus weniger beeinflusst wird als im Falle von Silicium oder Germanium.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 532–534

J. M. Buriak\* ..... 548–550

Diamantoberflächen: eigentlich nur große organische Moleküle?

**Stichwörter:** Cycloadditionen • Diamant • Germanium • Oberflächenchemie • Silicium

**Polyolefine mit einzigartigen Mikrostrukturen** entstehen bei der Polymerisation von Olefinen mit Katalysatoren aus Komplexen später Übergangsmetalle, die besonders tolerant gegenüber funktionellen Gruppen sind. Die kürzliche Entdeckung mehrerer neuer Klassen hochaktiver Polymerisationskatalysatoren eröffnet den Zugang zu einer großen Bandbreite neuer Materialien.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 534–540

S. Mecking\* ..... 550–557

Olefin-Polymerisation durch Komplexe später Übergangsmetalle – ein Wegbereiter der Ziegler-Katalysatoren erscheint in neuem Gewand

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Polymere • Polymerisationen • Übergangsmetalle

**Wieviel wiegen Viren wohl?** Die gleichzeitige Messung des Flugzeit-Massenspektrums und der Zahl der Ladungen der bei der Elektrospray-methode erhaltenen Ionen ermöglicht es, die Masse eines intakten Virus zu bestimmen. Untersucht wurden das ikosaedrische Virus RYMV, bestehend aus einem RNA-Einzelstrang in einer homogenen Proteinhülle, mit einer Masse von  $6.5 \times 10^6$  Da und das stabförmige Tabakmosaikvirus mit einer Masse von  $40.5 \times 10^6$  Da.



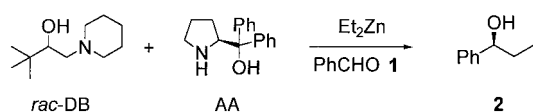
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 542–544

S. D. Fuerstenau, W. H. Benner,\*  
J. J. Thomas, C. Brugidou, B. Bothner,  
G. Siuzdak\* ..... 560–562

Mass Spectrometry of an Intact Virus

**Stichwörter:** Massenspektrometrie •  
Nichtkovalente Wechselwirkungen •  
RNA-Strukturen • Viren

**Asymmetrische Desaktivierung und asymmetrische Verstärkung** bilden zusammen mit einem Hochdurchsatz-Screening eine erfolgreiche Strategie für die Entwicklung hochenantioselektiver Katalysatorsysteme, bei denen ein racemischer Aminoalkohol (*rac*-DB) mit einem nichtracemischen (AA) kombiniert wird. Die Umsetzung von **1** zu **2** verläuft mit einem solchen Katalysatorsystem mit bis zu 92.7% *ee*.



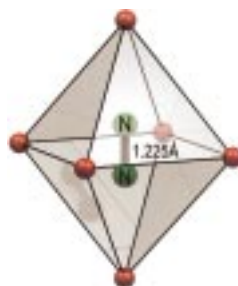
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 544–547

J. Long, K. Ding\* ..... 562–565

Engineering Catalysts for  
Enantioselective Addition of Diethylzinc  
to Aldehydes with Racemic Amino  
Alcohols: Nonlinear Effects in  
Asymmetric Deactivation of Racemic  
Catalysts

**Stichwörter:** Asymmetrische  
Desaktivierung •  
Asymmetrische Katalyse •  
Hochdurchsatz-Screening •  
Nichtlineare Effekte • Zink

**Nitrid- und/oder Diazenid-Ionen in den Oktaederlücken** dicht gepackter Anordnungen aus  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen kennzeichnen die hier vorgestellten Verbindungen (siehe Bild). Sie werden unter hohen Drücken durch Oxidation von  $\text{Sr}_2\text{N}$  mit molekularem Stickstoff als einphasige Produkte erhalten.



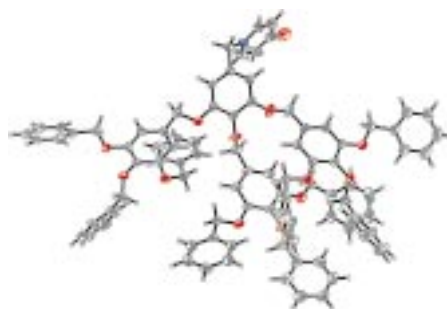
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 547–549

G. Auffermann, Y. Prots,  
R. Kniep\* ..... 565–567

$\text{SrN}$  und  $\text{SrN}_2$ : Diazenide durch Synthese  
unter hohen  $\text{N}_2$ -Drücken

**Stichwörter:** Diazenide •  
Hochdruckchemie •  
Neutronenbeugung • Nitride •  
Redoxchemie

**Die Passivierung der Metalloberfläche** durch Dendrone mit einer 4-Pyridon-Fokusgruppe ermöglicht die kontrollierte Keimbildung und das kontrollierte Wachstum von Goldnanoclustern (im Bild ist das Dendron der zweiten Generation gezeigt; C: grau, N: blau, O: rot). Die Partikelgröße ist direkt von der Generation des dendritischen Liganden abhängig, wobei mit Dendronen höherer Generation größere Partikel gebildet werden.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 549–552

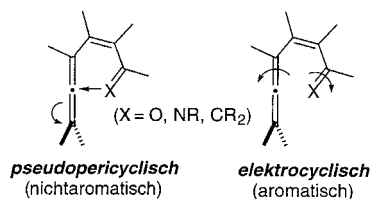
R. Wang, J. Yang, Z. Zheng,\*  
M. D. Carducci, J. Jiao,  
S. Seraphin ..... 567–570

Keimbildung und Wachstum von  
Goldnanopartikeln, durch Dendrone  
gesteuert

**Stichwörter:** Dendrimere •  
Elektronenmikroskopie • Gold •  
Nanostrukturen • Sterische Hinderung



**Pericyclisch oder pseudopericyclisch?** Obwohl beide Mechanismen zum gleichen Produkt führen, sind sie grundverschieden. Das Ringstrommodell erweist sich als nützliches Hilfsmittel, um verschiedene Arten von Aromatizität zu definieren und um zwischen pericyclischen und pseudopericyclischen Reaktionen (siehe Schema) zu unterscheiden.



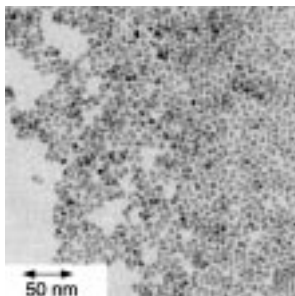
A. R. de Lera,\* R. Alvarez, B. Lecea, A. Torrado, F. P. Cossío \* ..... 570–574

Aromatischer Charakter elektrocyclischer und pseudopericyclischer Reaktionen: thermische Cyclisierung von (2Z)-Hexa-2,4,5-trienalen und ihren Schiff-Basen

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Allene • Aromatizität • Elektrocyclische Reaktionen • Heterocyclen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 557–561

**Nanopartikel mit hoher Photolumineszenz-Quantenausbeute** werden neuerdings als mögliche Markierungssubstanzen für Biomoleküle und als Leuchtsubstanzen für optoelektronische Bauteile diskutiert. In einem koordinierenden Lösungsmittel konnten nun chemisch stabile, kaum toxische LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Nanokristalle (siehe Bild) im Gramm-Maßstab hergestellt werden. Diese Nanopartikel können in polaren Lösungsmitteln leicht zu streufreien Kolloiden redispersiert werden, die Quantenausbeuten bis zu 61 % aufweisen.



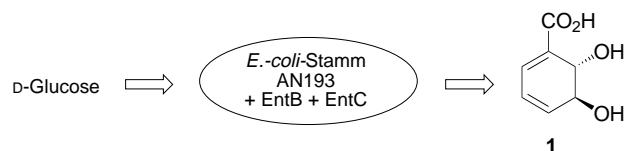
K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase \* ..... 574–578

Synthese von Kolloiden und redispersierbaren Pulvern stark lumineszierender LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Nanokristalle

**Stichwörter:** Kolloide • Lumineszenz • Nanostrukturen • Seltenerdverbindungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 573–576

**Wertvolle chirale Bausteine** für die Synthese von Natur- und Wirkstoffen, insbesondere von Kohlenhydratmimetika, sind funktionalisierte Cyclohexadien-*trans*-dirole. Durch Verwendung von im Stofffluss deregulierten, rekombinanten Mikroorganismen wie dem *Escherichia coli*-Stamm AN193 wurde (2*S*,3*S*)-Dihydroxy-2,3-dihydrobenzoesäure **1** in 17 % Ausbeute aus Glucose hergestellt (siehe Schema).



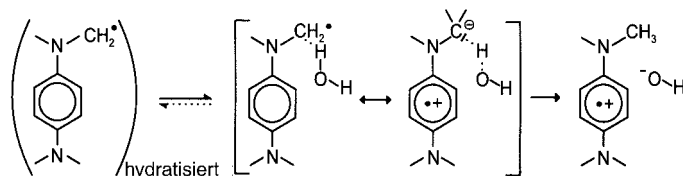
D. Franke, G. A. Sprenger, M. Müller \* ..... 578–581

Synthese funktionalisierter Cyclohexadien-*trans*-dirole durch rekombinante *Escherichia coli*-Zellen

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Bioorganische Chemie • Biotransformationen • Shikimisäure

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 555–557

**In wässriger Lösung** wird das aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) durch H-Abstraktion von einer der Methylgruppen mit <sup>•</sup>OH gebildete neutrale Seitenkettenradikal durch ein Wassermolekül zum aromatischen Radikalkation TMPD<sup>•+</sup> protoniert (siehe Schema). Diese Reaktion beinhaltet einen Elektronentransfer vom Ring zur Seitenkette und ist das Gegenstück zur klassischen Seitenketten-Deprotonierung von Radikalkationen.



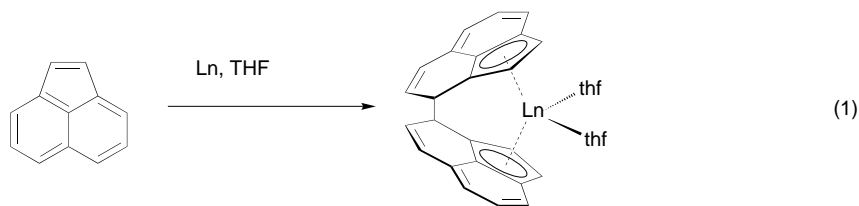
S. Steenken,\* A. J. S. C. Vieira 581–583

Wasserunterstützter intramolekularer Elektronentransfer vom Ring zur Seitenkette in *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-*p*-phenylendiamin-Radikalen – Umkehrung der Seitenketten-Deprotonierung von Radikalkationen

**Stichwörter:** Acidität • Protonierungen • Pulsradiolyse • Radikalkationen • Radikalreaktionen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 571–573

**Im Sinne einer Fulvenkupplung** verläuft die Reduktion von Acenaphthylen durch aktiviertes Samarium oder Ytterbium in THF, bei der ausschließlich die  $C_2$ -symmetrischen *trans-rac*-Ansa-Lanthanocenkomplexe  $[(\eta^5-C_{12}H_8)_2Ln(thf)_2]$  gebildet werden [Gl. (1);  $Ln = Sm, Yb$ ].



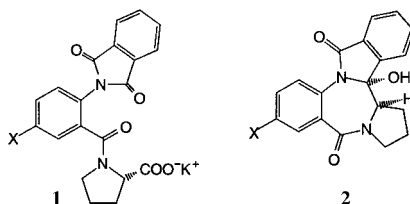
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 561–563

I. L. Fedushkin,\* S. Dechert,  
H. Schumann\* ..... 584–586

Stereoselektive Bildung von  
 $C_2$ -symmetrischen Ansa-Lanthanocenen  
durch reduktive Kupplung von  
Acenaphthylen mit aktiviertem  
Ytterbium oder Samarium

**Stichwörter:** Ansa-Verbindungen •  
C-C-Kupplungen • Lanthanoide •  
Metallocene • Polycyclen

**Eine Chiralitätserinnerung bei Triplet-1,7-Diradikalen** wurde zum ersten Mal bei der decarboxylierenden Photocyclisierung von Prolin-Phthaloylanthranilsäure **1** zu **2** in beachtlichem Umfang beobachtet ( $X = H$ : 45 %, 86 % *ee*;  $X = Cl$ : 50 %, 79 % *ee*).



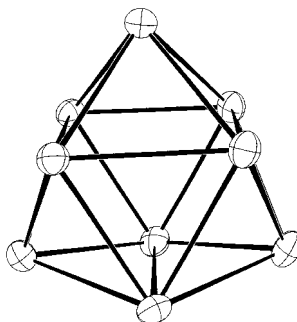
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 577–579

A. G. Griesbeck,\* W. Kramer,  
J. Lex ..... 586–589

Diastereo- und enantioselective Synthese  
von Pyrrolo[1,4]benzodiazepinen durch  
decarboxylierende Photocyclisierung

**Stichwörter:** Atropisomerie •  
Chiralitätserinnerung •  
Circulardichroismus • Diradikale •  
Photochemie

**Mit geringem präparativem Aufwand** gelingt die Synthese der Clusterverbindung  $Ga_9(CMe_3)_9$ , die über ein dreifach überdachtes trigonales Prisma aus Galliumatomen verfügt (siehe Bild). Ähnlich wie Polyborane ist sie Elektronentransferprozessen zugänglich und lässt sich reversibel in das entsprechende Radikalanion überführen.



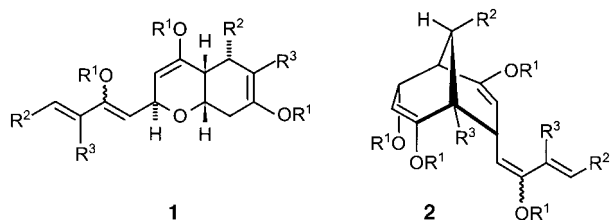
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 566–568

W. Uhl,\* L. Cuypers, K. Harms, W. Kaim,  
M. Wanner, R. Winter, R. Koch,  
W. Saak ..... 589–591

$Ga_9(CMe_3)_9$ , ein wichtiger neuer Baustein  
in der Strukturchemie der  
Alkylelement(i)-Verbindungen  $E_nR_n$   
( $E = B - In$ )

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Elektronenmangel • Gallium

**Sechs auf einen Streich!** Bis zu sechs stereogene Zentren lassen sich diastereoselektiv in einem Schritt aufbauen, wenn man 4-Siloxyppyryliumtriflate mit 2-Siloxybuta-1,3-dienen in Dreikomponenten-Dominoreaktionen umsetzt. Es entstehen selektiv anellierte Ringsysteme wie **1** oder überbrückte wie **2**.  $R^1 = \text{Silylgruppe}$ ;  $R^2, R^3 = \text{Organylgruppe}$ .



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 568–570

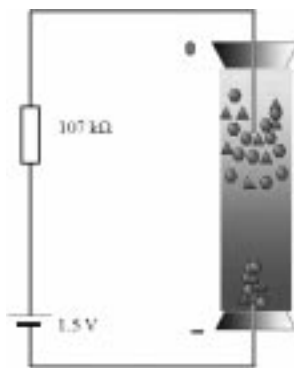
U. Beifuss,\* K. Goldenstein, F. Döring,  
C. Lehmann, M. Noltemeyer .. 591–594

Stereoselektive  
Mehrfachfunktionalisierung von  
Pyrilium-Salzen durch  
Dominoreaktionen mit 2-Siloxybuta-1,3-  
dienen

**Stichwörter:** Anellierungen •  
Dominoreaktionen • Heterocyclen •  
Polycyclen • Umlagerungen

**Flächen von 80–3500  $\mu\text{m}^2$**  weisen die Gold-Einkristall-Ultramikroelektroden auf, die aus elektrolytisch in einem Silicatgel gezüchteten Gold-Einkristallen hergestellt wurden. Diese Elektroden haben ihren Cyclovoltammogrammen in 0.01M HCl zufolge die gleichen Eigenschaften wie Elektroden mit üblicheren Abmessungen und gleicher kristallographischer Orientierung der Kristallfläche.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 563–566



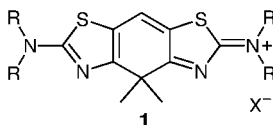
V. Komanicky, W. R. Fawcett\* 594–596

Herstellung und Eigenschaften von Gold-Einkristall-Ultramikroelektroden

**Stichwörter:** Einkristallelektroden • Elektrochemie • Elektroden • Gold • Ultramikroelektroden

**Während der fluoreszenzverstärkende Effekt** einer zu Pyroninen oder Rhodaminen führenden Sauerstoffbrücke bei Di- bzw. Triphenylmethanfarbstoffen mit einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande verknüpft ist, bleibt diese Verschiebung bei einer analogen Alkylenverbrückung aus. Während die Herstellung solcher Verbindungen recht aufwändig ist, sind die heterocyclischen Analoga **1** weitaus einfacher zugänglich. Erwartungsgemäß handelt es sich bei diesen um relativ langwellig absorbierende und intensiv fluoreszierende Verbindungen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 552–554



H. Hartmann,\* A. Noack . . . . . 597–599

Alkylenverbrückte *N,N,N',N'*-tetrasubstituierte Bis(2-amino-5-thiazolyl)methinium-Salze – eine neue Klasse stark fluoreszierender Farbstoffe

**Stichwörter:** Chromophore • Fluoreszenz • Heterocyclus • Methinfarbstoffe • Thiazole

**Die intermolekulare Austauschkopplung 2J** für das im Kristall von 2,2'-Di(*o*-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol photochemisch gebildete Radikalpaar wurde mit Hilfe von Curie-Analysen der EPR-Intensitäten erstmals bestimmt. Die mit Dichtefunktionalmethoden berechnete Kopplungskonstante stimmt mit der experimentell bestimmten gut überein. Gezeigt ist die Spindichte-Verteilung des Radikalpaars.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 580–582

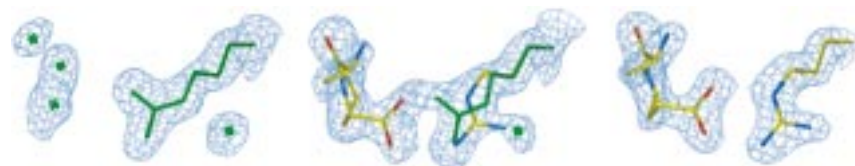


J. Abe,\* T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M. M. Matsushita, T. Iyoda . . . . 600–602

EPR and Density Functional Studies of Light-Induced Radical Pairs in a Single Crystal of a Hexaarylbiimidazolyl Derivative

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • EPR-Spektroskopie • Photochromie • Radikale • Through-Space-Wechselwirkungen

**Kristallographische Schnappschüsse** von Protein-Ligand-Komplexen wurden erhalten, indem die Proteinkristalle mit Lösungen verschiedener Liganden in unterschiedlichen Konzentrationen getränkt wurden. Die kristallographische Strukturverfeinerung erlaubte die Berechnung der Bindungskonstante für den Komplex im Kristall. Das Bild zeigt drei Stadien der Bindungsbildung vom freien Protein (links) zum Ligand-Protein-Komplex (rechts).



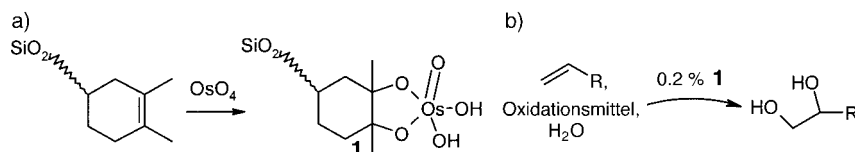
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 582–586

S.-y. Wu, J. Dornan, G. Kontopidis, P. Taylor, M. D. Walkinshaw\* . 602–606

The First Direct Determination of a Ligand Binding Constant in Protein Crystals

**Stichwörter:** Kinetik • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Proteinstrukturen • Strukturaufklärung

**Nichtflüchtiges OsO<sub>4</sub>!** Ein tetrasubstituiertes Olefin, das auf SiO<sub>2</sub> immobilisiert wurde, reagiert mit OsO<sub>4</sub> zu einem stabilen Osmat(vI), das ein ausgezeichneter Heterogenkatalysator für die *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen ist (siehe Schema).



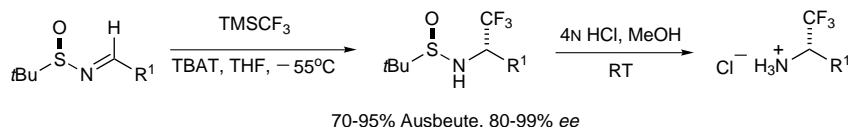
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 586–589

A. Severeys, D. E. De Vos, L. Fiermans, F. Verpoort, P. J. Grobet, P. A. Jacobs\* ..... 606–609

A Heterogeneous *cis*-Dihydroxylation Catalyst with Stable, Site-Isolated Osmium–Diolate Reaction Centers

**Stichwörter:** Dihydroxylierungen • Heterogene Katalyse • Immobilisierungen • Osmium • Oxidationen

**Eine sehr allgemein anwendbare Reaktion** für den nucleophilen Transfer von „CF<sub>3</sub>“ auf chirale *N*-(*tert*-Butylsulfinyl)imine wird vorgestellt, die sich durch hohe Ausbeuten und eine hohe Stereoselektivität auszeichnet (siehe Reaktionsschema). (Tetrabutylammonium)difluortriphenylsilicat (TBAT) fungiert als Fluoridquelle, und aromatische, heterocyclische sowie aliphatische Sulfinylimine reagieren glatt. Die hohe Stereoselektivität spricht dafür, dass die Reaktion über einen offenen Übergangszustand verläuft.



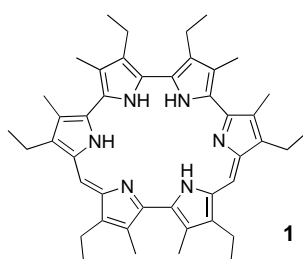
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 589–590

G. K. S. Prakash,\* M. Mandal, G. A. Olah\* ..... 609–610

Stereoselective Nucleophilic Trifluoromethylation of *N*-(*tert*-Butylsulfinyl)imines by Using Trimethyl(trifluoromethyl)silane

**Stichwörter:** Amine • Asymmetrische Synthesen • Imine • Nucleophile Additionen • Sulfinamide

**Beseitigung von radioaktivem Abfall**, egal welchen Ursprungs, ist ein wichtiges Problem, zu dessen Lösung der expandierte Porphyrinligand **1** beitragen könnte: Sowohl mit Uranyl- (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) als auch mit Neptunyl-Ionen (NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) bildet er stabile Komplexe.



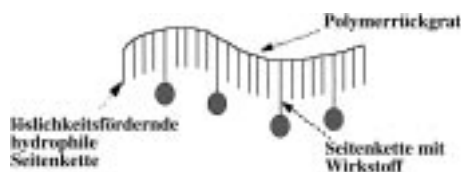
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 591–594

J. L. Sessler,\* D. Seidel, A. E. Vivian, V. Lynch, B. L. Scott, D. W. Keogh\* ..... 611–614

Hexaphyrin(1.0.1.0.0.0): An Expanded Porphyrin Ligand for the Actinide Cations Uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) and Neptunyl (NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)

**Stichwörter:** Actinoide • Koordinationschemie • Makrocyclische Liganden • Porphyrinoide • Transuranelemente

**Die Atomtransfer-Polymerisation** diente zur Synthese von Aktivester-Homopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung, die als Vorstufen zur Herstellung von Polymer-Wirkstoff-Konjugaten im Rahmen vorklinischer Untersuchungen eingesetzt wurden (siehe schematische Darstellung).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 594–597

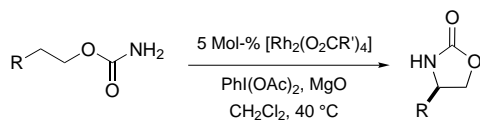
A. Godwin, M. Hartenstein, A. H. E. Müller,\* S. Brocchini\* ..... 614–617

Narrow Molecular Weight Distribution Precursors for Polymer–Drug Conjugates

**Stichwörter:** Polymere • Polymerisationen • Wirkstoff-Forschung

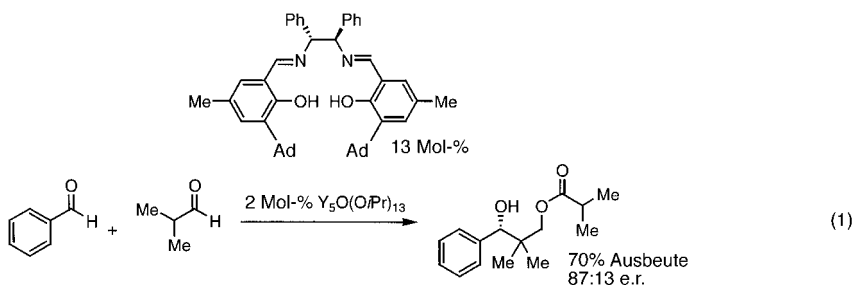


**Selektive intramolekulare Alkanoxidationen:** Eine  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Carboxylat-katalysierte C-H-Insertion erleichtert die Herstellung chiraler 1,2-Aminoalkohole ausgehend von einfachen Carbamaten. Die Reaktion verläuft stereospezifisch, sodass chirale  $\alpha$ -verzweigte Amine aus enantiomerenreinen Edukten zugänglich sind, ohne dass sich der Enantiomerenüberschuss verringert (siehe Schema).



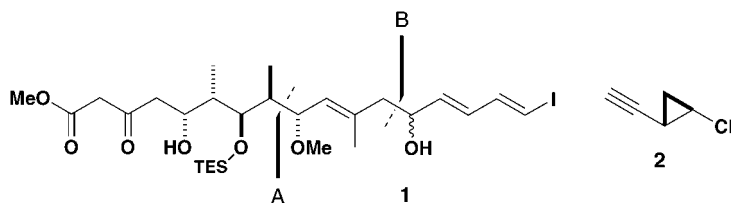
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 598–600

**Nichtmodifizierte Carbonylverbindungen** lassen sich mit katalytischen Mengen einer in situ hergestellten chiralen Base in einer enantioselektiven Aldol-Tischchenko-Reaktion direkt in das chirale Addukt überführen [Gl. (1)]. Bei der Entwicklung des Katalysators wurde eine parallele Katalysatorevaluierung mit einem auf genauen Vorstudien basierenden Ligandendesign kombiniert. Ad = Adamantyl.



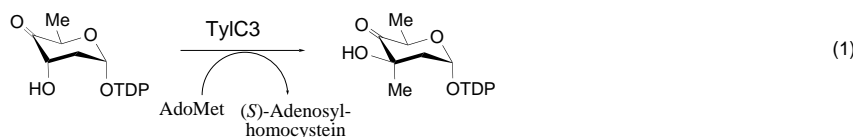
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 601–603

**Eine Sonogashira-Kupplung**, der eine Makrolactonisierung vorausgeht, führt effizient von **1** und **2** zum Aglycon des strukturell einzigartigen cytotoxischen Makrolids Callipeltosid A, das in winzigen Mengen aus dem Steinschwamm *Callipelta* sp. isoliert wurde. Zu den Schlüsselschritten in der Synthese der Makrolidvorstufe **1** zählen eine Bor-vermittelte Anti-Aldolkupplung (A) und eine vinyloge Aldolreaktion nach Yamamoto (B).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 603–607

**Eine C-Methyltransferase**, die am Aufbau von Methylverzweigungen in Zuckern beteiligt ist, wurde erstmals charakterisiert. TylC3, ein (*S*)-Adenosylmethylthionin(AdoMet)-abhängiges Enzym, katalysiert das Anbringen eines Methylsubstituenten [Gl. (1)] bei der Biosynthese von L-Mycarose, einem unüblichen Zucker, der in Tylosin und als O-3-Methylderivat in Erythromycin vorkommt. Die C-3-Methylierung verläuft unter Konfigurationsinversion und benötigt keine Cofaktoren. Die Umsatzgeschwindigkeit ist  $1.4 \pm 0.1 \text{ min}^{-1}$ . TDP = Thymidin-5'-dihydrogenphosphat.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 607–610

C. G. Espino, J. Du Bois\* ..... 618–620

A Rh-Catalyzed C–H Insertion Reaction for the Oxidative Conversion of Carbamates to Oxazolidinones

**Stichwörter:** Aminoalkohole • C-H-Insertionen • Cyclisierungen • Homogene Katalyse • Rhodium

C. M. Mascarenhas, S. P. Miller, P. S. White, J. P. Morken\* ..... 621–623

First Catalytic Asymmetric Aldol-Tishchenko Reaction—Insight into the Catalyst Structure and Reaction Mechanism

**Stichwörter:** Aldolreaktionen • Asymmetrische Katalyse • Lanthanoide • Reaktionsmechanismen • Yttrium

I. Paterson,\* R. D. M. Davies, R. Marquez ..... 623–627

Total Synthesis of the Callipeltoside Aglycon

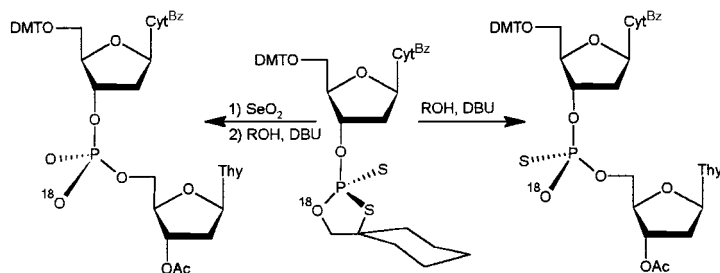
**Stichwörter:** Bor • Makrolide • Naturstoffe • Totalsynthesen • Tumortheraeutika

H. Chen, Z. Zhao, T. M. Hallis, Z. Guo, H.-w. Liu\* ..... 627–630

Insights into the Branched-Chain Formation of Mycarose: Methylation Catalyzed by an (*S*)-Adenosylmethionine-Dependent Methyltransferase

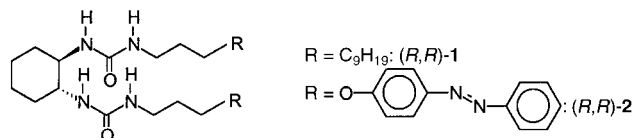
**Stichwörter:** Alkylierungen • Biosynthese • Enzymkatalyse • Kohlenhydrate • Transferasen

**Diastereomerenreine und isotonenmarkierte 5'-O-DMT-nucleosid-3'-O-2-thio- und -oxo-4,4-„spiro“-pentamethylen-1,3,2-[ $^{18}\text{O}$ ]oxathiaphospholane** wurden für die stereokontrollierte Synthese von P-chiralen, isotonenmarkierten Oligonucleotidphosphorothioaten und -phosphaten sowie von „chimeren“  $\text{PS}^{18}\text{O}/\text{P}^{18}\text{O}$ -Oligomeren verwendet (siehe Schema), die ohne Verlust an Isotopenanreicherung verlief. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DMT = 4,4'-Dimethoxytrityl, ROH = 3'-O-Acetylthymidin.



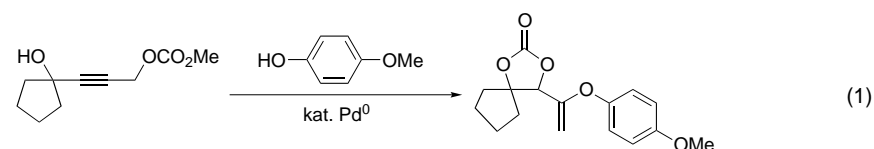
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 610–613

**Chirale Erkennung in Organogelen** findet statt bei der Aggregation des chiralen Gelbildners **1** mit der chiralen Gastverbindung **2**. Die diastereomeren Aggregate, die aus (*R,R*)-**2** und (*R,R*)-**1** bzw. (*S,S*)-**1** entstehen, zeigen deutlich unterschiedliches strukturelles Verhalten. Kooperativität trägt hier wesentlich zur chiralen Erkennung bei.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 613–616

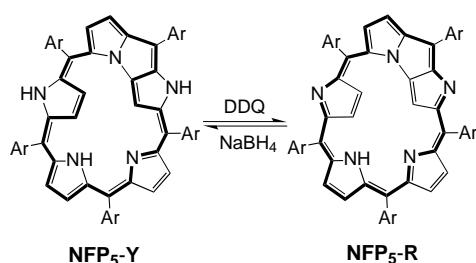
**Erneut fixiert wird das  $\text{CO}_2$  aus einer Decarboxylierung** bei der palladiumkatalysierten Dominoreaktion zwischen 4-Methoxycarbonyloxy-2-butyln-1-olen und Phenolen. Auf diese Art lässt sich unter milden Bedingungen durch effizienten Wiedereinbau des  $\text{CO}_2$ -Moleküls eine Vielzahl cyclischer Carbonate herstellen (Gleichung (1) zeigt ein Beispiel). Es handelt sich damit um ein praktisches und umweltfreundliches Verfahren.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 616–619



**Dass unter Rothemund-Bedingungen noch unbekannte Verbindungen entstehen** können, erschien manchen Porphyrinchemikern schon als unwahrscheinlich, doch aus der säurekatalysierten Kondensation von aromatischen Aldehyden und Pyrrolen ging ein neuer Typ von expandierten Porphyrinen hervor: **NFP<sub>5</sub>-Y** (24  $\pi$ -Elektronen, gelb) und **NFP<sub>5</sub>-R** (22  $\pi$ -Elektronen, rot). Beide lassen sich durch Redoxreaktionen ineinander überführen (siehe Schema).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 619–621

P. Guga, K. Domański,  
W. J. Stec\* ..... 630–633

Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of P-Chiral, Isotopomeric Deoxy(ribonucleoside phosphorothioate)s and Phosphates Labeled with an Oxygen Isotope

**Stichwörter:** Isotopenmarkierung • Oligonucleotide • Phosphorothioate

M. de Loos, J. van Esch,\* R. M. Kellogg,  
B. L. Feringa\* ..... 633–636

Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions

**Stichwörter:** Aggregation • Chiralität • Gele • Kooperative Effekte

M. Yoshida, M. Ihara\* ..... 636–639

Palladium-Catalyzed Domino Reaction of 4-Methoxycarbonyloxy-2-butyln-1-ols with Phenols: A Novel Synthetic Method for Cyclic Carbonates with Recycling of  $\text{CO}_2$

**Stichwörter:** Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Kohlendioxid-Fixierung • Palladium

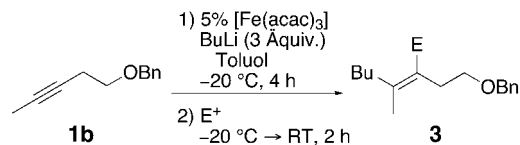
J.-Y. Shin, H. Furuta,\*  
A. Osuka\* ..... 639–641

N-Fused Pentaphyrin

**Stichwörter:** Heterocyclen • Makrocyclen • Porphyrinoide • Redoxchemie

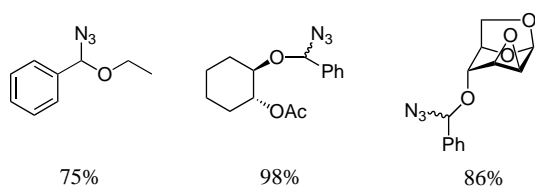


**Katalytische Mengen günstiger Eisen(III)-Salze** lassen bei der Reaktion von 3-Pentynylethern mit Butyllithium bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Toluol die (*E*)-4-Methyl-3-octenylether in hohen Ausbeuten und ohne die sonst zu erwartenden Nebenreaktionen entstehen. Eine anschließende Addition von Elektrophilen ( $\text{E}^+$ , siehe Schema; acac = Acetylacetonat) liefert stereochemisch definierte tetrasubstituierte Alkene.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 621–623

**In die  $\alpha$ -Position von Benzylethern** lässt sich ein Azidosubstituent einführen, indem diese unter Rückfluss in Acetonitril mit  $\text{IN}_3$  umgesetzt werden. Einige der nach 20 min bis 5 h erhaltenen Produkte sind gezeigt.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 623–625



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

M. Hojo, Y. Murakami, H. Aihara, R. Sakuragi, Y. Baba, A. Hosomi\* ..... 641–643

Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Carbolithiation of Alkynes

**Stichwörter:** Alkene • Eisen • Homogene Katalyse • Lithium • Nucleophile Additionen

C. Viuf, M. Bols\* ..... 643–645

Radical Azidation of Benzylic Positions with Iodonium Azide

**Stichwörter:** Azide • Benzylether • Iodreagentien • Radikalreaktionen

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**Hydrosulfurization and Hydrodenitrogenation**

Toshiaki Kabe, A. Ishiara, W. Qian

*R. Prins* ..... 647

**Stereoselective Biocatalysis**

Ramesh N. Patel

*W. Klaffke* ..... 648

**Solid-Phase Synthesis**

Steven A. Kates, F. Albericio

*W. K. Stähle* ..... 648

**Ligand Field Theory and Its Applications**

Brain N. Figgis, M. A. Hitchman

*H. Lueken* ..... 649



## WEB SITES

[www.nobel.se](http://www.nobel.se)

Das elektronische Nobel-Museum

*M. Müller* ..... 651

## SERVICE

• **VIPs** ..... 488

• **Veranstaltungen** ..... A26

• **Inhalt von Chemistry— A European Journal** ..... 499

• **Stichwortregister** ..... 652

• **Wer? Was? Wo?** ..... A17

• **Autorenregister** ..... 653

• **Stellenanzeigen** ..... A23

• **Vorschau** ..... 654

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

Heft 2, 2001 wurde am 19. Januar online veröffentlicht.