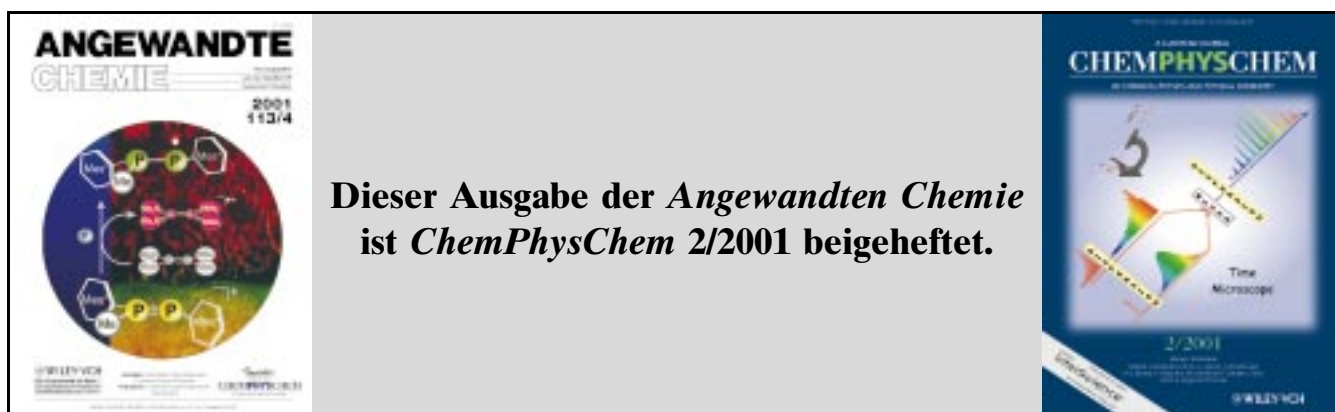


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

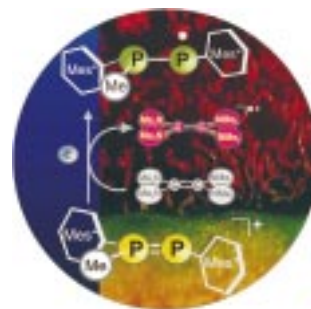
**2001**  
**113/4**  
Seite 655–826



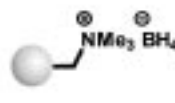
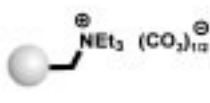
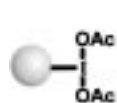
Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*  
ist *ChemPhysChem* 2/2001 beigeheftet.

## TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Farbenspiel, das bei der Synthese des langlebigen Phosphorradikals  $[\text{Mes}^*\text{MeP}-\text{PMes}^*]^{\bullet}$  **3** beobachtet wird ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ). Dazu wird eine gelbe Acetonitrillösung des Phospheniumsalzes  $[\text{Mes}^*\text{MeP}=\text{PMes}^*]^+[\text{O}_3\text{SCF}_3]^-$  **1** mit einer farblosen Acetonitrillösung des elektronenreichen Tetrakis(dimethylamino)ethylens **2** überschichtet. An der Phasengrenze tritt sofort eine intensiv grüne Farbe auf, die für gelöstes **3** charakteristisch ist. Gleichzeitig entstehen orangerote Kristalle von **3**, die sich an der Gefäßwand abscheiden. Die rote Farbe zeigt die Bildung des Radikalkations  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_2]^{\bullet+}$  an. Mehr über diese Reaktion, die erstmalig die Isolierung eines Diphosphanys ermöglichte, beschreiben Geoffroy und Grützmacher auf den Seiten 749 ff.



**Rosige Aussichten** für die automatisierte Synthese in Lösung: Funktionalisierte Polymere (siehe Formeln) werden immer häufiger als vielseitig einsetzbare präparative Werkzeuge für Umsetzungen von Reaktanten in Lösung, zur Entfernung von Nebenprodukten und Verunreinigungen sowie für die Realisierung von mehrstufigen Synthesesequenzen verwendet, ohne dass weitere Reinigungsschritte nötig wären.



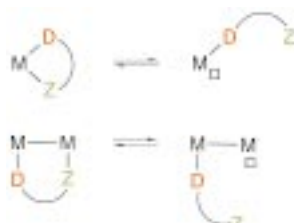
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 650–679

A. Kirschning,\* H. Monenschein,  
R. Wittenberg ..... 670–701

Funktionalisierte Polymere –  
zukunftsträchtige Werkzeuge für die  
Chemie in Lösung und die automatisierte  
Parallelsynthese

**Stichwörter:** Automatisierte Synthese •  
Funktionalisierte Polymere •  
Kombinatorische Chemie • Reagentien

**Ligandendesign – ein wichtiger Teil der Synthesechemie!** Liganden mit verschiedenen funktionellen Gruppen (D und Z), beispielsweise harten und weichen Donoren, nebeneinander werden Hybridliganden genannt. Sie können hemilabile Eigenschaften haben (siehe Schema) und werden zunehmend dazu verwendet, Metallkomplexe mit speziellen Eigenschaften maßzuschneidern und neue Systeme für die molekulare Aktivierung und die homogene Katalyse, funktionelle Materialien sowie Sensoren für niedermolekulare Verbindungen zu entwickeln. In diesem Beitrag geht es um multifunktionelle Liganden mit Oxazolinresten, für die das Phänomen der Hemilabilität bis vor kurzem unbekannt war.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680–699

P. Braunstein,\* F. Naud\* ..... 702–722

Hemilabilität von Hybridliganden und die  
Koordinationschemie von  
Oxazolinliganden

**Stichwörter:** Homogene Katalyse •  
Hybridliganden • Koordinationschemie •  
Ligandendesign • Sensoren

## 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.

From Oligomers to Conducting Polymers of the Metal–Dinitrogen Functionality

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

Molekulare Super-Drähte durch Selbstorganisation von Übergangsmetall-Clusteranionen und Metallkationen

Synthese konformativ fixierter Kohlenhydrate: Eine Skew-Bootkonformation der L-Iduronsäure in Heparin bestimmt dessen antithrombotische Aktivität

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

Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralen Fullerenes Sc<sub>3</sub>N@C<sub>78</sub>

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

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

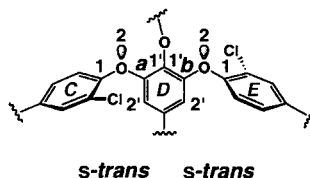
T. Nakajima, A. Ishiguro,  
Y. Wakatsuki\*

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

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

M. M. Olmstead,  
A. de Bettencourt-Dias,  
J. C. Duchamp, S. Stevenson,  
D. Marciu, H. C. Dorn\*,  
A. L. Balch\*

**Für Irrungen und Wirrungen** sorgen Moleküle mit vielfältigen Stereoelementen, z. B. komplexe Naturstoffe, bei der Beschreibung der Konfiguration mit dem CIP-System. Hier werden am Beispiel von Vancomycin, einem Glycopeptid-Antibiotikum, verschiedene stereogene Einheiten beschrieben und eine Konvention zur eindeutigen Bezeichnung der stereogenen Achsen vorgeschlagen, die die Kommunikation unter den Wissenschaftlern sehr erleichtern würde.



K. C. Nicolaou,\* C. N. C. Boddy,  
J. S. Siegel\* ..... 723–726

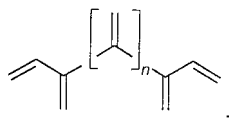
Lassen sich Moleküle mit mehreren stereogenen Elementen nach der CIP-Nomenklatur angemessen beschreiben? Eine Fallstudie mit Vancomycin und verwandten Verbindungen

**Stichwörter:** Atropisomerie • Cycloisomerie • Nomenklatur • Stereochemie • Vancomycin

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 701–704

## HIGHLIGHTS

**Kreuzkonjugation ist ein weit verbreitetes Phänomen** in der Chemie, besonders der Farbenchemie. Die einfachsten kreuzkonjugierten organischen Verbindungen sind die Dendralene mit der allgemeinen Struktur **1**. Nachdem diese Kohlenwasserstoffe jahrzehntelang nur eine bescheidene Rolle gespielt hatten, gelang jetzt mit der Entwicklung einer allgemeinen Synthesemethode für **1** (bis  $n=4$ ) der Durchbruch, der eine Untersuchung der strukturellen und chemischen Eigenschaften dieser Polyolefine auf breiter Front gestattet.



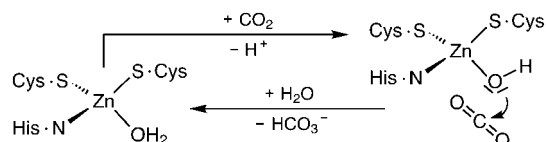
H. Hopf\* ..... 727–729

Dendralene – der Durchbruch

**Stichwörter:** Alkene • C-C-Kupplungen • Cycloadditionen • Dendralene • Konjugation

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 705–707

**Eine positive biologische Funktion hat das Element Cadmium** in einer marinen Kieselalge, die bei Zinkmangel eine spezielle Cadmium-Carboanhydrase synthetisiert. Neu ist auch der Befund, dass pflanzliche  $\beta$ -Carboanhydrasen  $\{Zn(N \cdot His)(S \cdot Cys)_2L\}$ -Zentren ( $L = OH_2, O_2C \cdot Asp$ ) enthalten. Das Bild zeigt ein solches Zentrum und – stark vereinfacht – den wahrscheinlichen Mechanismus der  $CO_2$ -Hydratation. Inwieweit das Cadmiumzentrum der Cd-Carboanhydrase Analogien dazu aufweist, bleibt zu klären.



H. Strasdeit\* ..... 730–732

Das erste cadmiumspezifische Enzym

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie • Cadmium • Enzyme • Zink

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 707–709

## ZUSCHRIFTEN

**Neuer Größenrekord!** Die Reaktion von  $Li[N(SiMe_3)_2]$  mit einer metastabilen GaBr-Lösung führt in guten Ausbeuten zu  $[Ga_{84}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{4-}$  (siehe Bild), dem größten metalloiden Cluster eines Elements der Gruppe 13, der bislang strukturell aufgeklärt werden konnte. Aufgrund seiner hochsymmetrischen Strukturelemente mit weitgehend kovalenten Bindungen ist er bezüglich der Bindungsverhältnisse zwischen dem metalloiden  $Al_{77}$ -Cluster und den Fullerenen einzuordnen.



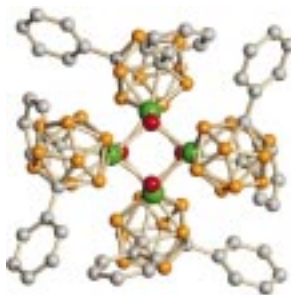
A. Schnepf, H. Schnöckel\* .... 734–737

Synthese und Struktur eines  $Ga_{84}R_{20}^{4-}$ -Clusters – ein Bindeglied zwischen metalloiden Clustern und den Fullerenen?

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Fullerene • Gallium • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Metalloide Cluster

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 712–715

**Monomer, Dimer, Trimer, ...:** Das erste ikosaedrische tetramere Metallocarboran  $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-Ph}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(\mu_3\text{-OH})\}_4]$  wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von  $[\text{1,8-Ph}_2\text{-2-(1,2,3-}\eta^3\text{:5,6-}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{)-closo-2,1,8-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  erhalten. Es ist annähernd  $S_4$ -symmetrisch und enthält einen  $\{\text{Rh}_4(\text{OH})_4\}$ -Kern mit Cubanstruktur (siehe Bild).



B. E. Hodson, D. Ellis, T. D. McGrath,  
J. J. Monaghan, G. M. Rosair,  
A. J. Welch \* ..... 737–739

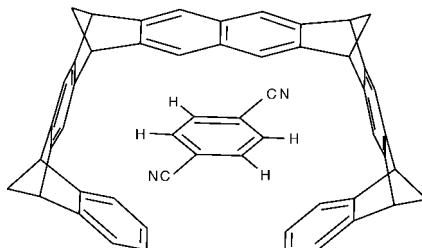
$[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-Ph}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(\mu_3\text{-OH})\}_4]$ : ein tetrameres ikosaedrisches Metallocarboran mit einem  $\{\text{Rh}_4(\text{OH})_4\}$ -Cubangerüst

**Stichwörter:** Carborane • Cubane • Metallocarborane • Rhodium

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 715–717



**Gemeinsam sind sie stark!** Durch die Kombination von Festkörper-NMR-Experimenten bei schneller Probenrotation und Ab-initio-Rechnungen zu den chemischen Verschiebungen gelingt es, einzelne Wirt- oder Gastprotonen in supramolekularen Komplexen (wie dem hier dargestellten) zu identifizieren und zuzuordnen. Darüber hinaus erhält man Informationen über Bewegungsprozesse und inter- sowie intramolekulare Wechselwirkungen.



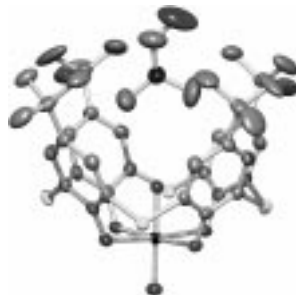
S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach,  
F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner,  
H. W. Spiess \* ..... 740–743

Struktur und Dynamik des Wirt-Gast-Komplexes einer molekularen Pinzette: Synthese, Festkörper-NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Arene • Festkörperstrukturen • NMR-Spektroskopie • Wirt-Gast-Chemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 717–720

**Der Austausch der Methylenbrücken** von *p*-tBu-Calix[4]aren gegen Schwefel liefert einen offenbar perfekten Liganden für Uranylonen. Anders als die meisten anderen Metalle ist das Uranzentrum aber nicht an die vier Schwefelzentren gebunden, sondern wird vom Liganden über Bindungen zu allen vier Phenoxidgruppen eingeschlossen (siehe Bild). Calix[4]aren selbst ist großemäßig zu eingeschränkt, um mehr als ein einzähniger Ligand für Uranylonen zu sein.



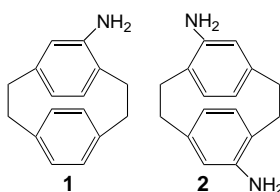
Z. Asfari, A. Bilyk, J. W. C. Dunlop,  
A. K. Hall, J. M. Harrowfield,\*  
M. W. Hosseini, B. W. Skelton,  
A. H. White ..... 744–746

Finessen mit Schwefel: Calixarene als Uranophile

**Stichwörter:** Calixarene • Schwefel • Uran

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 721–723

**Auf substituierten [2.2]Paracyclophanen** basierende Polymere sind viel versprechende Oberflächenbeschichtungen für biomedizinische Anwendungen. Ein weiter reichender Einsatz von Amino[2.2]paracyclophanen wie **1** und **2** war bisher durch das Fehlen einer einfachen Synthese begrenzt. Ihre effektive Herstellung gelang nun in einer Zweistufenreaktion in sehr guten Ausbeuten.



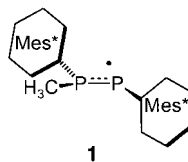
J. Lahann, H. Höcker,  
R. Langer \* ..... 746–749

Synthese von Amino[2.2]paracyclophanen – viel versprechende Monomere für die bioaktive Beschichtung von Medizinimplantaten

**Stichwörter:** Cyclophane • CVD • Immobilisierungen • Polymerisationen • Supersaure Systeme

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 726–728

**Unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  mindestens einige Wochen stabil** sind Kristalle von **1**, dem ersten langlebigen Diphosphanylradikal, das nun isoliert und charakterisiert werden konnte. Dieses phosphorzentrierte Radikal weist Hyperfeinkopplungen auf, deren Anisotropie wesentlich ausgeprägter ist als die der wohl bekannten Stickstoffradikale (Hydrazyle, Nitroxide) und es daher für das Studium schneller Molekülbewegungen interessant macht.  $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .



S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo,  
S. Hoffmann, M. Geoffroy,\*  
U. Röthlisberger,  
H. Grützmacher \* ..... 749–751

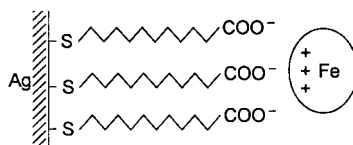
Die Isolierung eines langlebigen Diphosphanylradikals: das Phosphoranalogen eines Hydrazyls

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • EPR-Spektroskopie • Phosphor • Radikale • Redoxchemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 723–726

**Zeitaufgelöste oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Spektroskopie**

fragt selektiv die molekulare Struktur und Dynamik der aktiven Zentren von Redoxproteinen ab, die auf selbstorganisierten Monoschichten auf einer Ag-Elektrode immobilisiert sind (siehe Bild). Am Beispiel von Cytochrom *c* wird gezeigt, dass diese Methode geeignet ist, komplexe Grenzschichtprozesse einschließlich Elektronentransfer- und Nicht-Faraday-Reaktionen zu analysieren.



D. H. Murgida,  
P. Hildebrandt\* ..... 751–754

Elektronentransferdynamik von adsorbiertem Cytochrom *c* auf selbstorganisierten Monoschichten – eine Untersuchung mit zeitaufgelöster oberflächenverstärkter Resonanz-Raman-Spektroskopie

**Stichwörter:** Elektronentransfer • Häm-Proteine • Immobilisierungen • Monoschichten • Raman-Spektroskopie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 728–731

**Die Kombination zweier verschiedener Biscatechol-Liganden**

mit Ga<sup>III</sup> ermöglicht zwölf unterschiedliche Anordnungen, die sich alle gleichzeitig in Lösung befinden (siehe Schema). Charakterisiert wurden sie mit ESI-FTICR-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie; größere Bibliotheken können mit einer höheren Zahl eingesetzter Komponenten erhalten werden.



M. Ziegler, J. J. Miranda, U. N. Andersen,  
D. W. Johnson, J. A. Leary,  
K. N. Raymond\* ..... 755–758

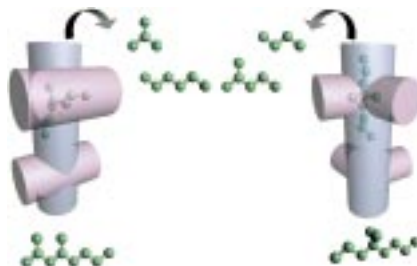
Combinatorial Libraries of Metal – Ligand Assemblies with an Encapsulated Guest Molecule

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Kombinatorische Chemie • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 733–736

**Ein relativ einfacher Reaktionsmechanismus**

resultierte für die Konversion von Alkanen in Zeolithen in Molekülsimulationen, bei denen thermodynamische Aspekte mit Diffusions- und Reaktionsbarrieren kombiniert wurden. Die Thermodynamik ermöglicht Aussagen darüber, welche Moleküle im Zeolith gebildet werden, während das endgültige Schicksal eines Moleküls, Verlassen des Zeolithen oder Konversion (siehe schematische Darstellung), von den relativen Höhen der Gibbs-Energiebarrieren von Diffusion und Folgereaktionen abhängt.



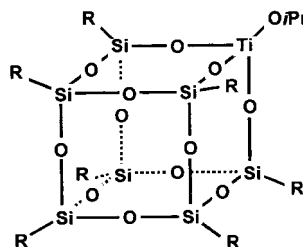
M. Schenk, B. Smit,\* T. J. H. Vlucht,  
T. L. M. Maesen ..... 758–761

Shape Selectivity in Hydrocarbon Conversion

**Stichwörter:** Alkane • Formselektivität • Kohlenwasserstoffkonversion • Molecular Modeling • Zeolithe

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 736–739

**Hochgeschwindigkeitstechniken** wurden bei der Synthese und Prüfung von Titankatalysatoren auf Silsesquioxan-Basis (siehe Bild) für die Epoxidierung von Alkenen eingesetzt. Bei der Optimierung der Kondensation von Silanen zu Silsesquioxanen mit offener Struktur kamen verschiedene Lösungsmittel und Organotrichlorsilane zum Einsatz. Diese schnelle und doch einfache Synthesemethode liefert Katalysatoren, deren Leistung ähnlich der der besten bisher untersuchten Titankatalysatoren auf Silsesquioxan-Basis ist.



P. P. Pescarmona, J. C. van der Waal,  
I. E. Maxwell, T. Maschmeyer\* ..... 762–765

A New, Efficient Route to Titanium – Silsesquioxane Epoxidation Catalysts Developed by Using High-Speed Experimentation Techniques

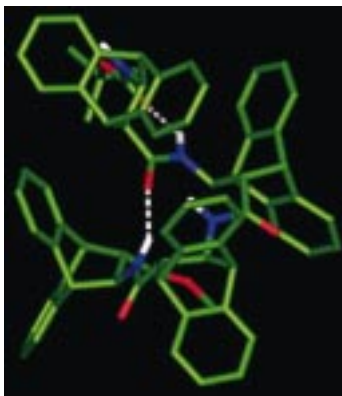
**Stichwörter:** Epoxidierungen • Hochdurchsatzsynthesen • Katalysatoren • Silsesquioxane • Titan

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 740–743



**Ein zwölfgliedriger wasserstoffverbrückter Ring** und die daraus resultierende Helixstruktur in einem Tetrapeptid (siehe Abbildung) sowie ein achtegliedriger wasserstoffverbrückter Ring in einem Dipeptid sind die strukturelle Konsequenz des Einbaus einer neuen  $\beta$ -Aminosäure, die sich aus dem Diels-Alder-Addukt von Anthracen und Dimethylfumarat ableitet.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 743–745



J. D. Winkler,\* E. L. Piatnitski,  
J. Mehlmann, J. Kaspárec,  
P. H. Axelsen\* ..... 765–767

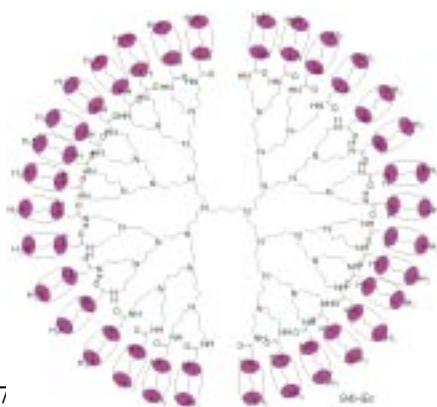
Design and Synthesis of Foldamers Based  
on an Anthracene Diels–Alder Adduct

**Stichwörter:** Aminosäuren •  
Asymmetrische Synthesen •  
Konformationsanalyse • Peptidmimetika



**32 „Molekülperlen“** sind auf die Endgruppen eines Dendrimers der vierten Generation aufgefädelt (siehe Bild). Solche Pseudorotaxan-Dendrimere bilden eine neue Klasse topologisch interessanter Moleküle. Am Beispiel dieser Verbindungen konnte ein neues Konzept zur Modifikation der Außenfläche von Dendrimern durch nichtkovalente Wechselwirkungen entwickelt werden.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 746–7



J. W. Lee, Y. H. Ko, S.-H. Park,  
K. Yamaguchi, K. Kim\* ..... 769–771

Novel Pseudorotaxane-Terminated  
Dendrimers: Supramolecular  
Modification of Dendrimer Periphery

**Stichwörter:** Dendrimere •  
Nichtkovalente Wechselwirkungen •  
Rotaxane • Supramolekulare Chemie

**Das Knüpfen molekularer Knoten** und ähnliche supramolekulare Synthesen lassen sich mit Metallkomplexen als Templaten leicht durchführen; die Kontrolle des stereochemischen Verlaufs solcher Reaktionen durch sterische Wechselwirkungen zwischen Metallbindungsstellen ist aber eine große Herausforderung. Eine einfache, gleichwohl allgemeine Kontrollmöglichkeit durch eine Klappbrücken-Strategie wird anhand der stereoselektiven Synthese eines dreikernigen Kupfer(I)-Bipyridin-Dreibrinkkomplexes vorgestellt (siehe Bild).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 749–751



C. R. Woods, M. Benaglia, S. Toyota,  
K. Hardcastle, J. S. Siegel\* .... 771–773

Trinuclear Copper(I)-bipyridine  
Triskelion: Template/Bascule Control of  
Coordination Complex Stereochemistry  
in a Trefoil Knot Precursor

**Stichwörter:** Koordinationschemie •  
Moleküldesign • Stereochemie •  
Supramolekulare Chemie

**Programmieren in der Maschinensprache der Moleküle** ist nicht so einfach, wie manch einer es sich vorstellt: Bei der Synthese von supramolekularen Mehrkernkomplexen geht man davon aus, dass die Metallionen ihre bevorzugte Koordinationsumgebung anstreben und kein Ligand unkomplexiert bleibt. Bei der Selbstorganisation von  $\text{Cu}^I$ - und  $\text{Ag}^I$ -3,3'-Biphenanthrolin-Liganden wurden jedoch Komplexe erhalten, bei denen einige der potentiellen Liganden nicht an die Metallionen binden, sondern über andere Wechselwirkungen im supramolekularen Aggregat gehalten werden (siehe Bild).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 751–754



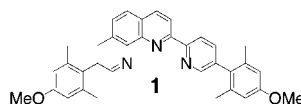
S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia,  
R. Haldemann, K. Wärnmark,  
K. Hardcastle, J. S. Siegel\* .... 773–776

Tetranuclear Copper(I)-Biphenanthroline  
Gridwork: Violation of the Principle of  
Maximal Donor Coordination Caused by  
Intercalation and CH-to-N Forces

**Stichwörter:** Koordinationschemie •  
Moleküldesign • Stereochemie •  
Supramolekulare Chemie



**Eine gelungene Kombination** aus *p*-Anisyl- und Mesitylgruppe ist der 4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl(Manisyl)-Substituent, denn er bietet wie erstere Möglichkeiten zur weiteren präparativen Bearbeitung und erhöht wie letztere die Löslichkeit der im Titel genannten Heterocyklen (z.B. **1**). Darüber hinaus verleiht die Manisylgruppe einigen der hier beschriebenen N-Liganden interessante Fluoreszenzeigenschaften.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 754–757

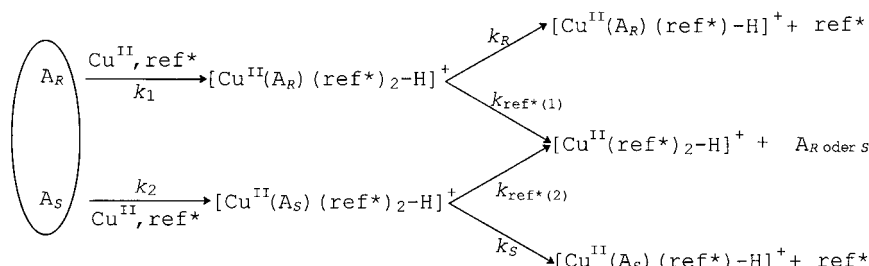
J. C. Loren, J. S. Siegel\* ..... 776–779

Synthesis and Fluorescence Properties of Manisyl-Substituted Terpyridine, Bipyridine, and Phenanthroline

**Stichwörter:** Fluoreszenz • Ligandendesign • N-Liganden • Stickstoffheterocyklen



**Parallel, aber unabhängig verlaufende Ionen-Molekül-Reaktionen** sowie schnelle Dissoziationen werden in einer neuen massenspektrometrischen Methode genutzt, um geringe Enantiomerenüberschüsse von Dipeptiden zu quantifizieren. Hierzu wird der Analyt mit CuCl<sub>2</sub> und einer chiralen Referenzsubstanz (ref\*) in wässrigem Methanol gemischt und dann die relative Häufigkeit der diastereomeren Ionencluster bestimmt (siehe Schema).



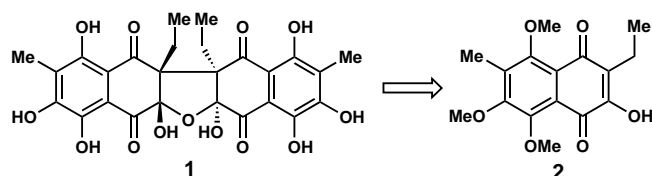
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 757–760

W. A. Tao, R. G. Cooks\* ..... 779–782

Parallel Reactions for Enantiomeric Quantification of Peptides by Mass Spectrometry

**Stichwörter:** Chirale Erkennung • Kinetik • Massenspektrometrie • Peptide

**Eine Dimerisierungsstrategie**, ausgehend vom Naphthazarin **2**, lag bei der Planung der Synthese des stark cytotoxischen, aus Flechten isolierten Naturstoffs Hybocarpon **1** nahe. Diese Strategie wurde als Kaskadenreaktion durchgeführt, die in dieser oder sehr ähnlicher Weise dem Biosyntheseweg entsprechen könnte, und lieferte **1** als Racemat.



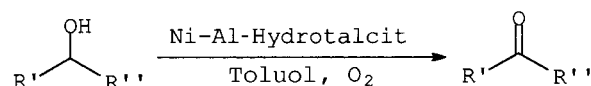
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 761–763

K. C. Nicolaou,\* D. Gray ..... 783–785

Total Synthesis of Hybocarpon

**Stichwörter:** Chinone • Naturstoffe • Oxidative Kupplungen • Photochemie • Totalsynthesen

**NiO in Verbindung mit Aluminiumoxid** wurde durch Temperatur-programmierte Reduktion als die aktive Spezies in Ni-Al-Hydrotalcit-Katalysatoren bestimmt. Diese Katalysatoren können  $\alpha$ -Ketole sowie benzyliche und allyliche Alkohole zu den entsprechenden Carbonylkomponenten quantitativ und unter milden Reaktionsbedingungen oxidieren (siehe Schema).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 763–766

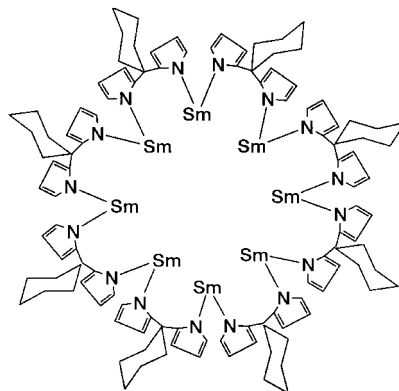
B. M. Choudary,\* M. L. Kantam, A. Rahman, C. V. Reddy, K. K. Rao ..... 785–788

The First Example of Activation of Molecular Oxygen by Nickel in Ni-Al Hydrotalcite: A Novel Protocol for the Selective Oxidation of Alcohols

**Stichwörter:** Alkohole • Hydrotalcite • Oxidationen • Reduktionen • Sauerstoff

**Transaminierung** von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{-Sm}(\text{thf})_2$  mit dem 1,1-Di-( $\alpha$ -pyrrolyl)cyclohexan- oder dem Diphenyldipyrromethan-Dianion führt zum gezeigten achtkernigen Komplex bzw. zum sechskernigen Komplex  $[[\text{Ph}_2\text{C}(\alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{N})_2]\text{Sm}]_6(\text{thf})_3$ . Beide Cluster liegen als flache Makrocyclen vor und reagieren mit Distickstoff zu den entsprechenden isostrukturellen vierkernigen Distickstoff-Komplexen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 766–769



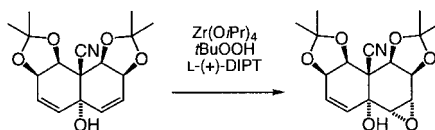
M. Ganesan, S. Gambarotta,\*  
G. P. A. Yap ..... 788–791

Highly Reactive  $\text{Sm}^{\text{II}}$  Macrocyclic  
Clusters: Precursors to  $\text{N}_2$  Reduction

**Stichwörter:**  $\text{N}_2$ -Komplexe • N-Liganden  
• Samarium • Stickstoff-Fixierung



**Zirkonium ist die Rettung!** Acht nebeneinander liegende chirale Zentren können im Schlüsselschritt der asymmetrischen Synthese zur Herstellung der Kernbereiche von bestimmten *Celastraceae*-Sesquiterpenen (siehe Schema) erzeugt werden (*ee* > 95 %). Hierfür wurde eine Zirkonium-modifizierte Sharpless-Epoxidierung entwickelt. DIPT = Diisopropyltartrat.



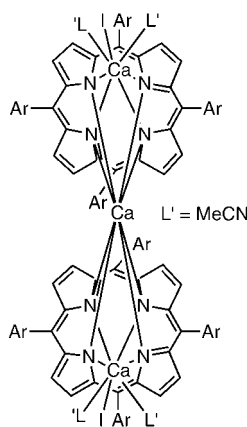
A. C. Spivey,\* S. J. Woodhead,  
M. Weston, B. I. Andrews ..... 791–793

Enantioselective Desymmetrization of  
*meso*-Decalin Diallylic Alcohols by a New  
Zr-Based Sharpless AE Process: A Novel  
Approach to the Asymmetric Synthesis of  
Polyhydroxylated *Celastraceae*  
Sesquiterpene Cores

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Desymmetrisierung • Epoxidierungen •  
Naturstoffe • Zirkonium

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 769–771

**Zum Salztransport eignet sich unerwarteterweise** das hier beschriebene Calciumporphyrin. Aus dem freien Porphyrin und aktiviertem Calciummetall entsteht ein 1:1-Komplex, in dem das Calciumion koordinativ ungesättigt ist. Zugabe von  $[\text{CaI}_2(\text{thf})]$  führt entsprechend zu einer Doppeldeckerstruktur (siehe Bild, Ar = *tert*-Butylphenyl), die röntgenographisch charakterisiert wurde.



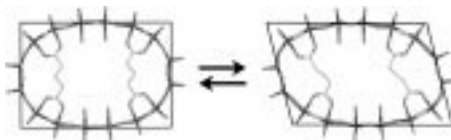
L. Bonomo, M.-L. Lehaire, E. Solari,  
R. Scopelliti, C. Floriani\* ..... 793–796

The First Crystalline Calcium Porphyrin  
and Tetrakis(*tert*-butylphenyl)porphyrinato  
Calcium(II): Its Synthesis,  
Structure, and Binding Properties  
Towards Alkali and Alkaline Earth Metal  
Salts

**Stichwörter:** Calcium • NMR-  
Spektroskopie • Porphyrinoide •  
Salzeffekte • Strukturaufklärung

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 771–774

**Wie zwei Schnappschüsse** der Dynamik in Lösung können die beiden durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesenen Konformationen (siehe Abbildung) von  $[\text{W}_{16}\text{S}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2]^{4-}$ , dem größten diskreten cyclischen Oxo-thioanion, aufgefasst werden. Hergestellt wird das Ion durch Kondensation von  $[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2-}$ -Ionen in Gegenwart von Glutarat-Ionen ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ ). Eine weitere Charakterisierung in wässriger Lösung erfolgte mit  $^1\text{H}$ -NMR- und Raman-Spektroskopie.



E. Cadot,\* J. Marrot,  
F. Sécheresse ..... 796–799

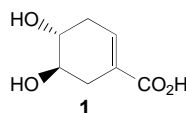
$[\text{W}_{16}\text{S}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2]^{4-}$ :  
A Flexible, Pillared Oxothioanion  
Wheel

**Stichwörter:** Carboxylatkomplexe •  
Polyanionen • Schwefel •  
Templatsynthesen • Wolfram

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 774–777



**In-vivo-Konkurrenz-Fütterungsexperimente** haben **1** als die eigentliche Starteinheit für die Rapamycin-Polyketid-Synthese identifiziert. Die Experimente zeigen auch die potentielle Anwendungsmöglichkeit von **1** für die Herstellung von neuen Analoga dieses pharmazeutisch relevanten Immunsuppressivums.



P. A. S. Lowden, B. Wilkinson,  
G. A. Böhm, S. Handa, H. G. Floss,  
P. F. Leadlay, J. Staunton\* .... 799–801

Origin and True Nature of the Starter Unit for the Rapamycin Polyketide Synthase

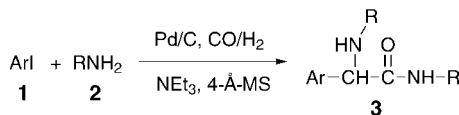
**Stichwörter:** Biosynthese • Isotopenmarkierung • Naturstoffe • Polyketide • Reaktionsmechanismen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 777–779



### Die palladiumkatalysierte doppelte

**Carbohydroaminierung**, eine neue Dominoreaktion, enthält zwei Carbonylierungsschritte sowie eine Kondensation mit einem Amin und eine Hydrierung. Ausgehend von einem Aryliodid **1**, einem primären Amin **2** und Synthesegas führt die Sequenz als Eintopfreaktion zu  $\alpha$ -Aminoamiden **3**.



Y.-S. Lin, H. Alper\* ..... 801–803

A Novel Approach for the One-Pot Preparation of  $\alpha$ -Amino Amides by Pd-Catalyzed Double Carbohydroamination

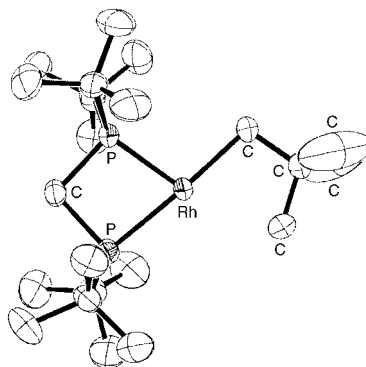
**Stichwörter:** Aminierungen • Aminoamide • Carbonylierungen • Dominoreaktionen • Hydrierungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 779–781



### Die $\gamma$ -C–H-agostische Stabilisierung

eines 14-Elektronen-Metallzentrums durch einen gesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden ist charakteristisch für die Struktur des ersten neutralen, dreifach koordinierten Alkylrhodium(I)-Komplexes  $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{RhNp}]$  **1** (siehe Struktur; dtbpm = Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan, Np = Neopentyl). Einige der Reaktionen von **1**, z. B. die  $\text{N}_2$ -Komplexierung und C–H-Aktivierung, werden beschrieben.



H. Urtel, C. Meier, F. Eisenträger,  
F. Rominger, J. P. Joschek,  
P. Hofmann\* ..... 803–806

A Neutral Three-Coordinate Alkylrhodium(I) Complex: Stabilization of a 14-Electron Species by  $\gamma$ -C–H Agostic Interactions with a Saturated Hydrocarbon Group

**Stichwörter:** Agostische Wechselwirkungen • C–H-Aktivierung • Dichtefunktionalrechnungen • Rhodium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 781–784

**Eine merkliche Sauerstoffpermeabilität** bei höheren Temperaturen (650–850°C) macht den gängigen Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  als Sauerstofftrennmembran geeignet. Beim Durchtreten von Luft durch eine  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ -Scheibe von 1.2 mm Dicke wurde hinter der Scheibe gaschromatographisch ein nahezu  $\text{N}_2$ -freier  $\text{O}_2$ -Strom nachgewiesen. Anwendungen dieses Verfahrens in industriellen Hochtemperaturprozessen auf Sauerstoffbasis sind vorstellbar.

C.-s. Chen,\* S. Ran, W. Liu,  
P.-h. Yang, D.-k. Peng,  
H. J. M. Bouwmeester ..... 806–808

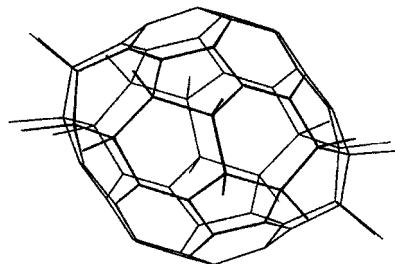
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  as an Oxygen Separation Membrane

**Stichwörter:** Membranen • Perowskite • Sauerstoffabtrennung • Supraleitung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 784–786

### Abgeflachte Pole und ein verbreiteter Äquator

lassen an einen sich drehenden Planeten denken und sind charakteristisch für die Käfigstruktur von  $D_{5d}\text{-C}_{60}\text{F}_{20}$  (Saturnen, siehe Bild). Saturnen besteht aus zwei Dehydrocorannulen-Hälften, die über eine  $(\text{CF})_{20}$ -Kette verknüpft sind, und entstand bei der Reaktion von  $\text{C}_{60}$  mit  $\text{K}_2\text{PtF}_6$  im Vakuum bei 470°C; es zeigt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -132.8$ . Diese einzigartige Struktur legt den Einsatz als Synthion für Verbindungen mit Donor-Acceptor-Eigenschaften nahe.



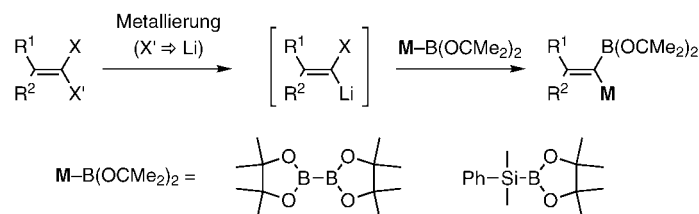
O. V. Boltalina,\* V. Yu. Markov,  
P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street,  
R. Taylor\* ..... 809–811

$\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ : “Saturnene”, an Extraordinary Squashed Fullerene

**Stichwörter:** Fullerene • Fluor • Polyadditionen • NMR-Spektroskopie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 787–789

**Eine 1,2-Wanderung einer Boryl- oder Silylgruppe** tritt bei der Reaktion von alkylidenartigen Lithium-Carbenoiden mit Diboran- oder Silylboran-Derivaten zu den entsprechenden 1,1-Diboryl- bzw. 1-Boryl-1-silylalkenen auf und hat eine Inversion der Konfiguration zur Folge (siehe Schema).



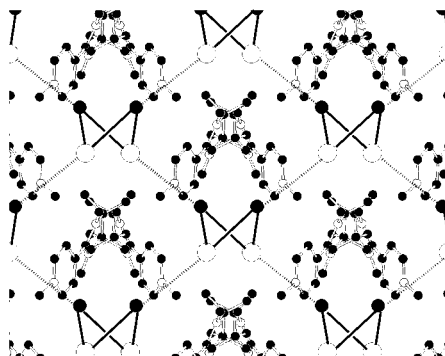
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 790–792

T. Hata, H. Kitagawa, H. Masai,  
T. Kurahashi, M. Shimizu,\*  
T. Hiyama \* ..... 812–814

Geminal Difunctionalization of  
Alkenylidene-Type Carbenoids by Using  
Inter-element Compounds

**Stichwörter:** Borate • Carbenoide •  
Metallierungen • Palladium •  
Umlagerungen

**Ein organisch-anorganisches Hybrid:** In Gegenwart von kationischen Nitronitroxid-Radikalen kann sich ein neuer Typ von Mischmetalloxalaten  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})-\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$  bilden. Die stabilen freien Radikale befinden sich in dem dreidimensionalen anorganischen Netzwerk, das hier stilisiert dargestellt ist (○ = Mn, ● = Cr); die Verbindung zeigt bei 6 K antiferromagnetische Eigenschaften.



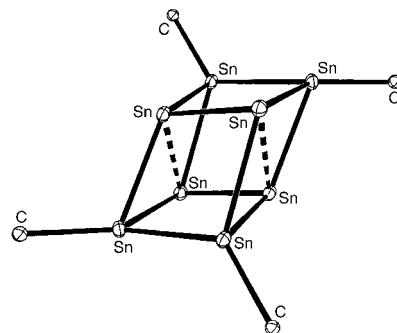
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 792–795

G. Ballester, E. Coronado,\*  
C. Giménez-Saiz,  
F. M. Romero \* ..... 814–817

Nitroxide Radicals as Templating Agents  
in the Synthesis of Magnets Based on  
Three-Dimensional Oxalato-Bridged  
Heterodimetallic Networks

**Stichwörter:** Kristall-Engineering •  
Magnetische Eigenschaften • Organisch-  
anorganische Hybridverbindungen •  
Radikale • Wirt-Gast-Chemie

**Eine verzerrte rhombisch-prismatische Anordnung**, bei Hauptgruppenmetall-Clustern bisher nicht bekannt, liegt in  $[\text{Sn}_8(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$  vor (siehe Struktur; nur die *ipso*-C-Atome der Terphenylliganden sind gezeigt). Synthetisiert wurde die Verbindung durch Reduktion von  $[\{\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$  mit Kalium in THF. Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



B. E. Eichler, P. P. Power \* .... 818–819

Synthesis and Characterization of  
 $[\text{Sn}_8(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$  (Mes = 2,4,6-  
Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>): A Main Group Metal Cluster  
with a Unique Structure

**Stichwörter:** C-Liganden •  
Clusterverbindungen • Niedervalente  
Verbindungen • Terphenyle • Zinn



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

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**The Weak Hydrogen Bond**

Gautam R. Desiraju, T. Steiner

*J. Elguero* ..... 821

**Molecular and Supramolecular  
Chemistry of Natural Products and  
Their Model Compounds**

Jürgen-Hinrich Fuhrhop, C. Endisch

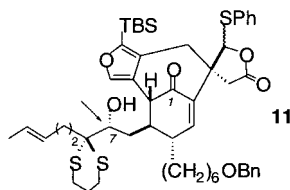
*A. Davis* ..... 822

## BERICHTIGUNGEN

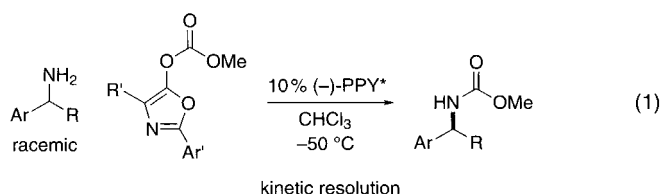
In der Zuschrift von **S. Danishefsky et al.** in Heft 20, 2000, S. 3798–3802, fehlte in der Danksagung folgender Hinweis: Z.-G.W. dankt der US Army für ein Postdoktorandenstipendium (DAMD17-97-1-7119).

Die  $\pi^*(\text{FeO})$ -Orbitale in Schema 2 der Zuschrift von **S. Shaik et al.** in Heft 21, 2000, S. 4009–4013, wurden falsch bezeichnet: Korrekt sind  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  statt  $d_{xy}$  und  $d_{yz}$ .

Die Strukturformel der Verbindung **11** in der Zuschrift von **S. Danishefsky et al.** in Heft 24, 2000, S. 4683–4685, enthielt zwei Fehler: Am Dithianring fehlte ein Schwefelatom, und an C1 befand sich fälschlicherweise eine Hydroxygruppe. Die korrekte Formel ist hier wiedergegeben.



Das Produkt in Gleichung (1) der Zuschrift von **G. C. Fu et al.** in Heft 1, 2001, S. 240–242, enthält ein Wasserstoffatom zu viel am Stickstoffatom. Die korrekte Fassung der Gleichung ist hier wiedergegeben.



## SERVICE

- |   |            |                            |            |
|---|------------|----------------------------|------------|
| • <b>VIPs</b>   | <b>658</b> | • <b>Stichwortregister</b> | <b>824</b> |
| • <b>Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i></b> | <b>669</b> | • <b>Autorenregister</b>   | <b>825</b> |
| • <b>Veranstaltungen</b>                                | <b>A30</b> | • <b>Vorschau</b>          | <b>826</b> |
| • <b>Stellenanzeigen</b>                                | <b>A27</b> |                            |            |

Heft 3, 2001 wurde am 30. Januar online veröffentlicht.

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