


ANGEWANDTE CHEMIE


Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/5
Seite 827 – 996



**ANGEWANDTE
CHEMIE**
2001
113/5

**Dieser Ausgabe der Angewandten Chemie
ist ChemBioChem 3/2001 beigeheftet.**



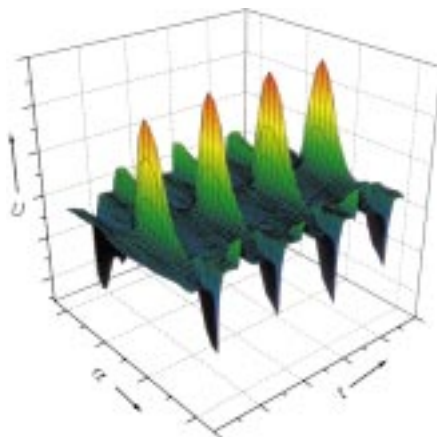
CHEMBIOCHEM
3/2001

TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen Array, der mehrere hundert synthetisch hergestellte Varianten der aus 44 Aminosäuren bestehenden hYAP-WW-Proteindomäne enthält. Der Array wurde durch schrittweise Spotsynthese auf einer Cellulosemembran hergestellt. An jedem Syntheseort (Spot) befindet sich eine durch Esterbindung C-terminal mit der Membran verknüpfte WW-Domäne, deren Sekundärstruktur in Grün als Bänderdarstellung gezeigt ist. Die Domänen an den einzelnen Spots unterscheiden sich jeweils durch eine Aminosäure. Alle Domänen wurden gleichzeitig auf ihre Fähigkeit getestet, ein in vielen Proteinen vorkommendes Peptidmotiv (rot) zu binden. Die Bindung wurde durch Chemolumineszenz visualisiert und äußert sich in unterschiedlich stark leuchtenden Spots. Die hier durchgeführte systematische Analyse hätte sich molekularbiologisch nur mit erheblich größerem Aufwand – oder gar nicht – durchführen lassen. Das chemische Verfahren erlaubt ferner den Einbau vieler nicht genetisch kodierter Bausteine. Durch den Einsatz moderner Syntheseverfahren zur Kuppelung von Peptiden sollte sich diese Methode auch zur Herstellung von Proteinen eignen. Die Verknüpfung von molekularbiologischen mit chemischen Methoden eröffnet ungeahnte Möglichkeiten zur Herstellung von Proteinchips für die Diagnostik und Wirkstofffindung. Mehr hierzu erfahren Sie im Beitrag von Schneider-Mergener et al. auf S. 922 ff.



Spontane Bildung geordneter Reaktivitätsmuster an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche kann bei einer Vielzahl elektrochemischer Reaktionen erfolgen. Je nach Reaktionsbedingungen dominieren unterschiedliche, für das kooperative Verhalten notwendige räumliche Kopplungen. Diese Variabilität erklärt einen Großteil der beobachteten raumzeitlichen Strukturbildung. Das Bild zeigt die raumzeitliche Entwicklung des Potentials vor einer Pt-Elektrode während der Oxidation von H_2 in Gegenwart von Cu^{2+} - und Cl^- -Ionen nach Abzug des homogen oszillierenden Anteils.



K. Krischer,* N. Mazouz,
P. Grauel 842–863

Fronten, Wellen und stationäre Muster in elektrochemischen Systemen

Stichwörter: Autokatalyse • Elektrochemie • Musterbildung • Nichtlineare Dynamik • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 850–869

VIPs

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

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

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

Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralen Fullerenes $Sc_3N@C_{78}$

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

The First Phosphine Oxide Ligand Precursors for Transition Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions: C–C, C–N, and C–S Bond Formation on Unactivated Aryl Chlorides

Kupfer(I)-Carbene: Synthese aktiver Zwischenstufen bei der Kupfer-katalysierten Cyclopropanierung

Cyclic Dimers of Metalloporphyrins as Tunable Hosts for Fullerenes: A Remarkable Effect of Rhodium(III)

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

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*

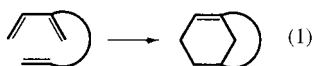
S. K. Das, J.-M. Mallet,
J. Esnault, P.-A. Driguez,
P. Duchaussoy, P. Sizun,
J.-P. Hèrault, J.-M. Herbert,
M. Petitou,* P. Sinaÿ*

G. Y. Li*

B. F. Straub, P. Hofmann*

J.-Y. Zheng, K. Tashiro,
Y. Hirabayashi, K. Kinbara,
K. Saigo,* T. Aida,*
S. Sakamoto, K. Yamaguchi

Von der chemischen Kuriosität zum gefragten Synthesebaustein: Anti-Bredt-Alkene sind mit dem hier vorgestellten Typ 2 der intramolekularen



Diels-Alder-Reaktion in einem Schritt aus acyclischen Vorstufen erhältlich [Gl. (1)], wobei anders als bei der üblichen Diels-Alder-Reaktion hohe Regio- und Stereoselektivitäten möglich sind. Dies schuf die Voraussetzung dafür, dass Brückenkopf-Alkene in den letzten Jahren Eingang in eine Vielzahl von Naturstoffsynthesen gefunden haben. Auch Ringe mittlerer Größe sind auf diesem Weg einfach zugänglich, und die Brücke kann so gewählt werden, dass sie sich nach der Synthese abspalten lässt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 820–849

B. R. Bear, S. M. Sparks,
K. J. Shea* 864–894

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion
vom Typ 2: Synthese und Chemie von
Brückenkopf-Alkenen

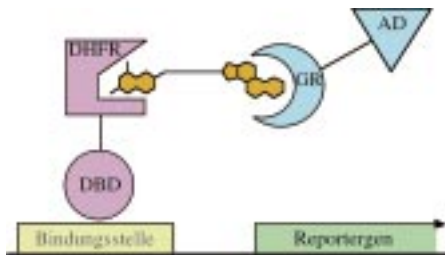
Stichwörter: Brückenkopf-Alkene •
Cycloadditionen • Gespannte Moleküle •
Naturstoffe • Synthesemethoden

HIGHLIGHTS

Zelluläre Testsysteme können zur

Detektion von Wechselwirkungen zwischen Proteinen und DNA, RNA oder kleinen Molekülen verwendet werden. Das Zwei-Hybrid-System in Hefe, das zum Nachweis von Protein-Protein-Wechselwirkungen eingesetzt wird, kann so verändert werden, dass auch Wechselwirkungen zwischen Liganden

(im Bild dunkelgelb) und Rezeptoren (DHFR oder GR) detektiert werden können. Ein kleines aus den verknüpften Liganden bestehendes Molekül wird verwendet, um zwei Fusionsproteine zusammenzuführen (DHFR-DBD und AD-GR), wobei das Reportergen aktiviert wird.



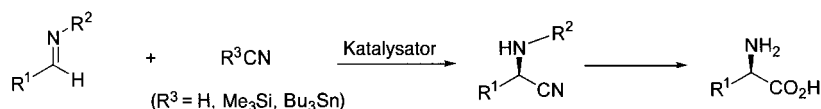
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 871–875

H. Lin, V. W. Cornish* 895–899

In-vivo-Testsysteme für Protein-Protein-Wechselwirkungen: eine Methode nicht nur für Proteine

Stichwörter: Dimerisierungen •
Molekulare Erkennung • Proteine •
Protein-Protein-Wechselwirkungen

150 Jahre nach ihrer Entdeckung wurde endlich eine wirklich effiziente asymmetrische Dreikomponenten-Variante der Strecker-Synthese entwickelt; doch auch bei Zweikomponenten-Synthesen vom Strecker-Typ wurden in letzter Zeit erhebliche Fortschritte erzielt: Enantiomerenreine Aminosäuren können mittlerweile durch katalytisch-enantioselektive Reaktionen aus Aldiminen mit verschiedenen Cyanid-Quellen hergestellt werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 875–877

L. Yet* 900–902

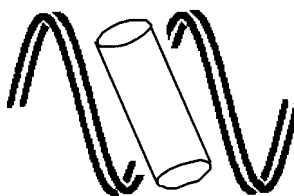
Neue Entwicklungen bei der katalytisch-asymmetrischen Strecker-Reaktion

Stichwörter: Aminosäuren •
Asymmetrische Katalyse • Cyanide •
Schiff-Basen • Strecker-Synthese

ZUSCHRIFTEN



Passt genau: Ein tetrakationischer supramolekularer Zylinder, $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ ($\text{L} = \text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4$), mit einer tripelhelicalen Struktur hat genau die richtige Größe, um in die große Furche der DNA zu passen, während er für die kleine Furche zu groß ist (siehe Bild); NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen dies. Lineardichroismus-Untersuchungen zufolge führt bereits eine sehr geringe Beladung mit $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ zu einer starken Krümmung der DNA. Mit rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass die Beladung intramolekulare Windungen der DNA zur Folge hat.



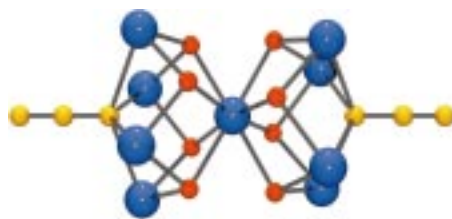
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 880–884

M. J. Hannon,* V. Moreno,* M. J. Prieto,
E. Moldrheim, E. Sletten,*
I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders,
A. Rodger* 904–908

Intramolekulare DNA Coiling Mediated by
a Metallo-Supramolecular Cylinder

Stichwörter: Bioanorganische Chemie •
DNA-Erkennung • DNA-Strukturen •
Helicale Strukturen •
Supramolekulare Chemie

Eine μ_4 -End-on-Koordination (über das N-Atom) kennzeichnet die Pseudohalogenoliganden $X^- = N_3^-$ und NCO^- in den isostrukturellen neukernigen Co^{II} -Käfigverbindungen der allgemeinen Formel $[Co_9\{(2-C_5H_4N)_2CO_2\}_4(O_2CMe)_8X_2]$ (siehe Bild); diese Bindungsweise resultiert aus dem Einfangen der Anionen X^- in Hohlräumen im Innern des Käfigs. Über X^- lässt sich das magnetische Verhalten des Käfigs beeinflussen (antiferromagnetische Kopplung oder ferrimagnetischer High-Spin-Grundzustand).



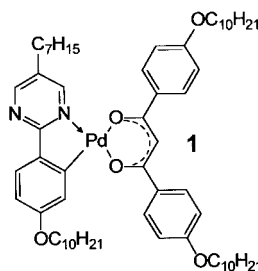
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 884–886

G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, A. Escuer,* R. Vicente, M. Font-Bardia, X. Solans 908–910

Unique Single-Atom Binding of Pseudohalogeno Ligands to Four Metal Ions Induced by Their Trapping into High-Nuclearity Cages

Stichwörter: Azide • Cobalt • High-Spin-Moleküle • Käfigverbindungen • Magnetische Eigenschaften

Molekulare Selbstorganisation, hervorgerufen durch attraktive Wechselwirkungen zwischen **1** und 2,4,7-Trinitrofluorenon, führt zu einer optisch biaxialen flüssigkristallinen SmA-Phase, einer lang vorhergesagten neuen Form geordneter weicher Materie.



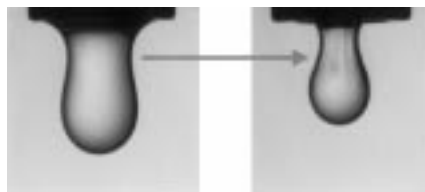
T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske* 911–914

Evidence for the Existence of the McMillan Phase in a Binary System of a Metallomesogen and 2,4,7-Trinitrofluorenone

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Flüssigkristalle • Mesophasen • Metallomesogene • Palladium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 887–890

Tropfen mit Falten: Eine hautartige faltige Tropfenoberfläche wurde durch die Coadsorption von zwei Komponenten aus unterschiedlichen Phasen an der Chloroform/Wasser-Grenzfläche gebildet (siehe Bild). Sowohl reines β -Lactoglobulin als auch Mischungen aus α -Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC) und β -Lactoglobulin können den hautartigen Film bilden, wobei das Lipid diesen Prozess durch Coadsorption mit dem Protein beschleunigt. Die Kraftmikroskopie liefert Informationen zur Morphologie des komplexen Films und bestätigt die Bildung eines Multischichtfilms an der Flüssig/flüssig-Grenzfläche.



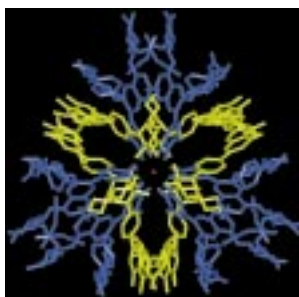
J. B. Li,* Y. Zhang, L. L. Yan .. 915–918

Bildung von Multischichten auf der gekrümmten Oberfläche eines Tropfens

Stichwörter: Emulsionen • Grenzflächenchemie • Kraftmikroskopie • Multischichten • Phospholipide • Proteine

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 891–894

Die Chiralität der Zuckereinheit ist für den Ablauf der molekularen Erkennung bei der Bildung eines Metalloanthocyans der Salbeipflanze *Salvia patens* verantwortlich. Dies konnte mit Hilfe der synthetischen Apigenin-7,4'-diglucoside, die aus D- und/oder L-Glucose erhalten wurden, nachgewiesen werden. Das Übermolekül (siehe Bild) besteht aus sechs Malonylawobaninmolekülen (blau), die an zwei Mg^{2+} -Ionen (rot) koordinieren, wobei eine M-helicale Anordnung aus sechs 7,4'-Diglucosidmolekülen (gelb) eingelagert ist.



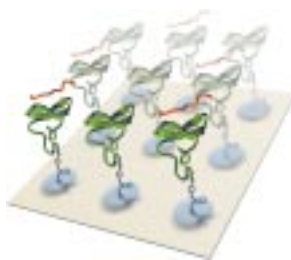
T. Kondo,* K.-i. Oyama, K. Yoshida 918–922

Chirale molekulare Erkennung bei der Bildung eines Metalloanthocyans: ein supramolekulares Metallkomplexpigment aus blauen Blumen der Gattung *Salvia patens*

Stichwörter: Chiralität • Glycosylierungen • Metalloanthocyane • Molekulare Erkennung • Naturstoffe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 894–897

Umfassende Struktur-Funktions-Analysen werden mit dem Array aus über 800 synthetischen Varianten einer aus 44 Aminosäuren bestehenden Proteindomäne möglich, das erstmals mittels Spotsynthese auf einer Cellulosemembran (siehe schematische Darstellung) hergestellt und erfolgreich für einen parallelen Liganden-Bindungstest eingesetzt werden konnte.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 897–900

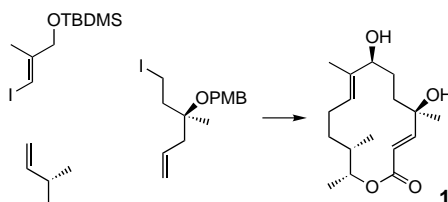
F. Toepert,* J. R. Pires, C. Landgraf,
H. Oschkinat,
J. Schneider-Mergener* 922–925

Synthese eines Arrays aus 837 Varianten
der hYAP-WW-Proteindomäne

Stichwörter: Festphasensynthesen •
Peptide • Peptidsynthesen • Proteine

Drei Bausteine wurden konvergent

gekuppelt bei der ersten Totalsynthese des Makrolid-Antibiotikums 5,6-Tetrahydrocineromycin B **1**, wobei die seitenselektive Allylierung eines Methylketons den Schlüsselschritt der Synthese darstellte. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, PMB = *p*-Methoxybenzyl.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 901–902

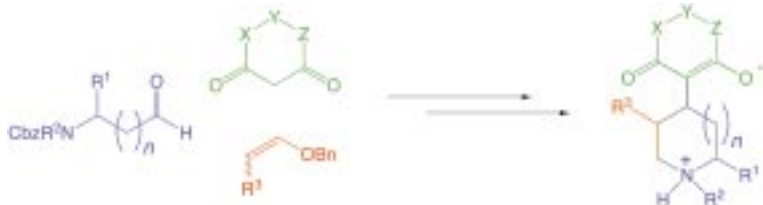
L. F. Tietze,* L. Völkel 925–927

Totalsynthese des Makrolid-Antibiotikums 5,6-Dihydrocineromycin B

Stichwörter: Allylierungen •
Antibiotika • Lactone • Makrocyclen •
Totalsynthesen



Vorteile der Fest- und Flüssigphasen-Synthese werden kombiniert bei einem neuen Konzept der kombinatorischen Chemie: Durch eine Domino-Sequenz aus Knoevenagel- und Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Hydrierung ausgehend von geschützten Aminoaldehyden, 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen und Enothern lassen sich N-Heterocyclen hoher Diversität mit einer Betainstruktur aufbauen, die durch einfaches Ausfällen mit Diethylether in hoher Reinheit erhalten werden können (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 903–905

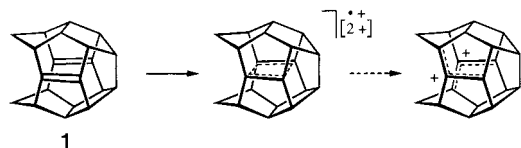
L. F. Tietze,* H. Evers,
E. Töpken 927–929

Ein neues Konzept der kombinatorischen Chemie in Lösung mit den Vorteilen der Festphasensynthese: Bildung von N-Betainen durch Mehrkomponenten-Domino-Reaktionen

Stichwörter: Aminoaldehyde • Betaine •
Dominoreaktionen •
Kombinatorische Chemie •
Mehrkomponenten-Reaktionen



Mit dem Secododecahedradien **1**, bei dem die Abstände $d_{\pi\pi}$ zwischen den C-Atomen der beiden Doppelbindungen 2.90 und 3.20 Å und die Pyramidalisierungswinkel Φ 14.9 und 35.5° betragen, werden die geometrischen Voraussetzungen für σ -homokonjugative (σ -bishomoaromatische) Elektronendelokalisierung in 4C/3(2)e-Kationen abgesteckt: Während das 4C/3e-Radikalkation in Matrix beständig ist, tritt das 4C/2e-Dikation in supersaurer Lösung bestenfalls als Zwischenstufe auf dem Weg zum stabilen Bisallyldikation auf.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 911–914

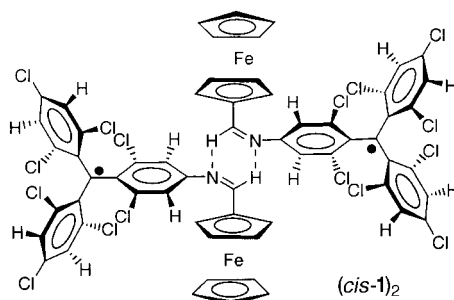
H. Prinzbach,* J. Reinbold, M. Bertau,
T. Voss, H.-D. Martin, B. Mayer,
J. Heinze, D. Neschadin, G. Gescheidt,
G. K. S. Prakash, G. A. Olah .. 930–933

σ -Bishomokonjugation (σ -Bishomoaromatizität) in 4C/3(2)e-Kationen – Voraussetzungen und Grenzen

Stichwörter: Aromatizität •
Cyclovoltammetrie •
Käfigverbindungen •
Photoelektronenspektroskopie •
Supersaure Systeme

Eine irreversible *trans* → *cis*-Isomerisierung

der Iminogruppe tritt bei Bestrahlung des neuartigen Ferrocenyl-Schiff-Base-Polychlorotriphenylmethylradikals **1** mit Licht auf. Tieftemperatur-ESR-Untersuchungen an eingefrorenen Lösungen zufolge liegt das *cis*-Isomer als Dimer (*cis*-**1**)₂ vor, das starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zeigt. **1** ist ein Beispiel für ein nur in eine Richtung schaltbares magnetisches System, in dem die Umwandlung einer Spezies vom Dublett- zum Singulett-Grundzustand durch einen lichtinduzierten Selbstorganisationsprozess gesteuert wird, dessen treibende Kraft die Bildung von H-Brücken ist.



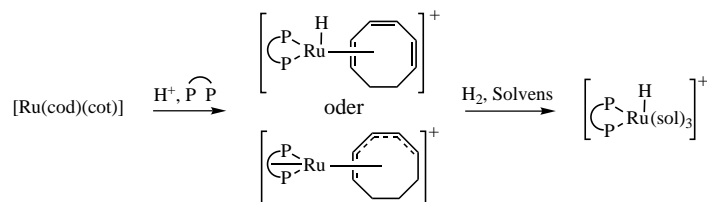
I. Ratera, D. Ruiz-Molina,
J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, N. Daro,
J.-F. Létard, C. Rovira,
J. Veciana * 933–936

Ein neues photomagnetisches
molekulares System auf der Basis einer
lichtinduzierten Selbstorganisation von
Radikalen

Stichwörter: Isomerisierungen •
Magnetische Eigenschaften •
Photochemie • Radikale •
Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 919–922

Einfach und effizient: Durch Protonieren von [Ru(1,2:5,6- η -cod)(η^6 -cot)] (cod = 1,5-Cyclooctadien, cot = 1,3,5-Cyclooctatrien) mit HBF₄·Et₂O und anschließende Zugabe von chiralen Bisphosphan-Liganden (P P = Me-DuPHOS, BINAP, Tol-BINAP, JOSIPHOS) werden die Komplexkationen [Ru(P P)(H)(η^6 -cot)]⁺ oder [Ru(P P)(1,2,3,4,5- η -C₈H₁₁)]⁺ (C₈H₁₁' = 2,4-Cyclooctadienyl; siehe Schema) erhalten. Deren Hydrierung in Lösungsmitteln (sol) wie Aceton, Methanol und THF liefert die (unter anderem) für enantioselektive Hydrierungen von Alkenen geeigneten Katalysatoren [Ru(P P)(H)(sol)₃]⁺.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 914–919

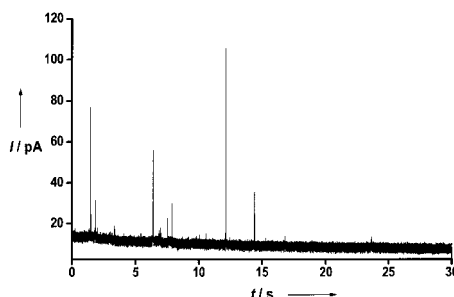
J. A. Wiles, S. H. Bergens,*
K. P. M. Vanhessche, D. A. Dobbs,
V. Rautenstrauch * 937–942

Ein flexibler und effizienter Zugang zu
aktiven und wohldefinierten
Katalysatoren des Typs
[Ru(bisphosphan)(H)(solvens)₃](BF₄)

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Homogene Katalyse • Hydrierungen •
P-Liganden • Ruthenium

Kohlenstoffaser-Mikroelektroden

mit optimierter Federkonstante und Schwingungseigenschaften wurden in geringem Abstand von einer einzelnen biologischen Zelle positioniert; erreicht wurde dies durch scherkraftabhängige Abstandskontrolle bei der elektrochemisch-rastermikroskopischen Untersuchung. Mit der so positionierten Mikroelektrode kann beispielsweise die Ausschüttung von Neurotransmittern bei einzelnen Exocytoseereignissen elektrochemisch verfolgt werden (siehe Diagramm; *I* = Oxidationsstrom).



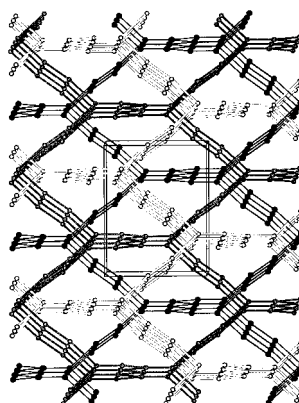
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 905–908

A. Hengstenberg, A. Blöchl, I. D. Dietzel,
W. Schuhmann * 942–946

Ortsaufgelöste Detektion der Sekretion
von Neurotransmittern aus einzelnen
Zellen durch elektrochemische
Rastermikroskopie

Stichwörter: Elektrochemie •
Exocytose • Mikroelektroden •
Neurotransmitter •
Rastersondenverfahren

Untrennbar miteinander verwoben sind drei voneinander unabhängige, polymere diamantartige $U(P_2S_6)_2$ -Raumnetze in der Struktur der Titelverbindung UP_4S_{12} (siehe Bild). Die linearen P_2S_6 -Einheiten dienen als molekulare Stäbe, welche die pseudotetraedrischen U^{4+} -Zentren verbinden. $U(P_2S_6)_2$ kann als Koordinationspolymer betrachtet werden, das aus U/P/S-Schmelzen durch ein Festkörperäquivalent der Selbstorganisation in Lösung gebildet wird.



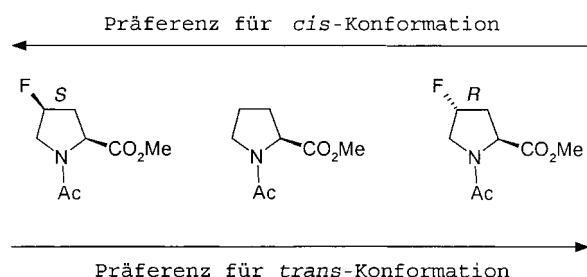
C. Gieck, F. Rocker, V. Ksenofontov,
P. Gütlich, W. Tremel* 946–948

„Supramolekulare“ Festkörperchemie:
einander durchdringende diamantartige
Gerüststrukturen mit U^{4+} -Ionen und
zweizähligen molekularen $P_2S_6^{2-}$ -S,S'-
„Stäben“ in UP_4S_{12}

Stichwörter: Chalkogenide •
Festkörperstrukturen • Netzstrukturen •
Supramolekulare Chemie • Uran

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 908–911

Die Bevorzugung der Peptidyl-Fluorprolin-Amidbindung für die *cis*- oder die *trans*-Konformation in den Modellverbindungen *N*-Acetyl-4-fluorprolinmethyl-ester (siehe Schema) korreliert vollständig mit der thermischen Stabilität entsprechender Mutanten des untersuchten Modellproteins Barstar. So wies die (4*S*)-L-FPro-Mutante eine höhere und die (4*R*)-L-FPro-Mutante eine niedrigere thermische Stabilität als Barstar auf.



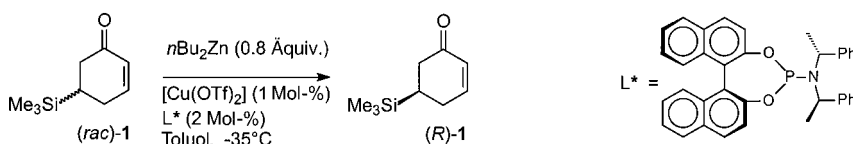
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 923–925

C. Renner, S. Alefelder, J. H. Bae,
N. Budisa, R. Huber,
L. Moroder* 949–951

Fluorproline als Werkzeuge für gezieltes
Proteindesign

Stichwörter: Fluor • Isomerisierungen •
NMR-Spektroskopie • Prolin • Proteine

Substituierte 2-Cyclohexenone in Multigramm-Mengen: Diese wichtigen Synthesebausteine, z.B. (*R*)-**1**, können mit dem chiralen Kupfer-Phosphoramidit-Komplex $[Cu(OTf)_2L^*]$ als hocheffizientem Katalysator für die kinetische Racematspaltung enantiomerenrein erhalten werden (>99% *ee* bei 52% Umsatz, Selektivität $S > 200$). Am Beispiel von 5-Methyl-2-cyclohexenon wurde die Trennung im Multigramm-Maßstab demonstriert.



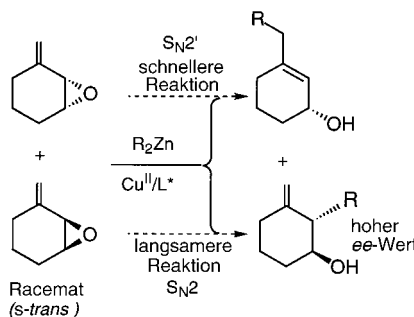
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 927–930

R. Naasz, L. A. Arnold, A. J. Minnaard,
B. L. Feringa* 953–956

Highly Enantioselective Copper–
Phosphoramidite Catalyzed Kinetic
Resolution of Chiral 2-Cyclohexenones

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Enantiomerentrennung • Enone •
Kupfer • Phosphoramidite

Chirale Erkennung führt zu Enantio- und Regioselektivität: Eine ungewöhnliche katalytische kinetische Racematspaltung wurde erstmals bei einer organometallischen C-C-Bindungsknüpfung erreicht. Chirale Kupferkomplexe mit Phosphoramidit-Liganden L^* können zwischen den Enantiomeren weitgehend starrer Vinyloxirane (die in einer *s-cis*- oder *s-trans*-Konformation fixiert sind) unterscheiden; die trennbaren regioisomeren Produkte werden auf diese Weise stereokontrolliert in einem Zwei-Stufen-Prozess erhalten (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 930–932

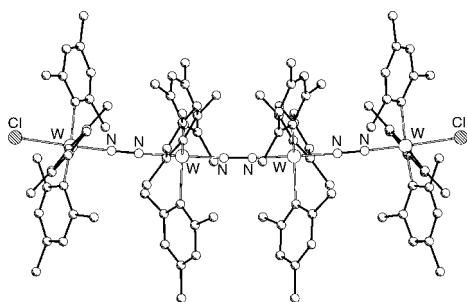
F. Bertozzi, P. Crotti, F. Macchia,
M. Pineschi,* B. L. Feringa* .. 956–958

Highly Enantioselective Regiodivergent
and Catalytic Parallel Kinetic Resolution

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Eliminierungen •
Enantiomerentrennung • Kupfer •
Phosphoramidite



Ein neuer Weg für eine mögliche Anwendung von Distickstoff wurde bereit: Oligomerisierung der Metalla-Distickstoff-Funktionalität führt zur Bildung von Polymeren aus $[-(\text{Mes})_3\text{W}-\text{N}_2-]_n$ -Einheiten (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 932–934

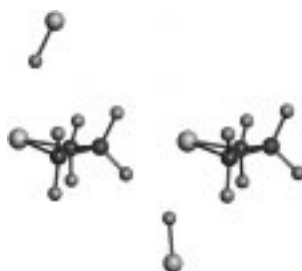
E. Solari, J. Heschbrouck,
R. Scopelliti, C. Floriani,*
N. Re 958–960

From Oligomers to Conducting Polymers
of the Metal–Dinitrogen Functionality

Stichwörter: Distickstoff •
Metallacyclen • Oligomere • Wolfram



Zwei verschiedene Konformere – axial (im Bild links) und äquatorial (rechts) – entstehen im Überschallstrahl, wenn Trimethylensulfid, ein flexibles Molekül mit einer großamplitudigen Ringfaltungsbewegung, durch Chlorwasserstoff komplexiert wird. Das axiale Konformer ist dabei das stabilere. Durch den Einsatz unterschiedlicher Trägergase konnte eine Relaxation des äquatorialen zum axialen Konformer nachgewiesen werden.



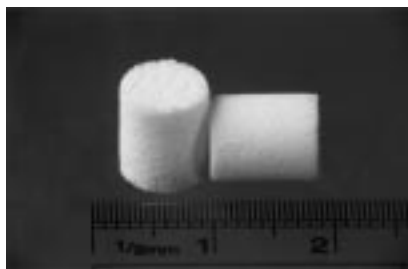
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 935–938

M. E. Sanz, A. Lesarri, J. C. López,
J. L. Alonso* 961–964

Hydrogen Bond in Molecules with Large-
Amplitude Motions: A Rotational Study
of Trimethylene Sulfide...HCl

Stichwörter: Großamplitudige
Bewegungen • Konformationsanalyse •
Schwingungsspektroskopie •
Wasserstoffbrücken

Ein neues und sehr leicht zu handhabendes Harz (siehe Bild) wurde durch Sintern von Harzkügelchen mit einem inerten Polymer hergestellt. Es konnte anhand verschiedener Reaktionen gezeigt werden, dass es für dieses Harz ähnlich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie für das freie Harz gibt.



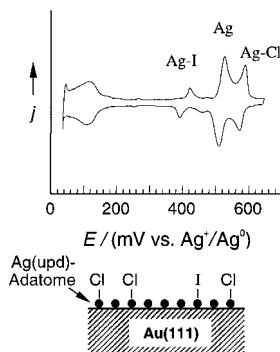
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 938–941

B. Atrash, M. Bradley,* R. Kobylecki,*
D. Cowell, J. Reader 964–967

Revolutionizing Resin Handling for
Combinatorial Synthesis

Stichwörter: Kombinatorische Chemie •
Polymere Träger • Synthesemethoden

Eine neue Strategie zum Nachweis von Halogenid-Ionen nutzt Goldelektroden, die mit einer Monoschicht aus Silberatomen bedeckt sind. Cl^- , Br^- und I^- werden jeweils auf dieser Oberfläche adsorbiert und erzeugen stochastisch elektrochemische Änderungen in den Desorptionsmerkmalen der Silberschicht (siehe Bild; upd = underpotentially deposited), die die Identität der Halogenide und ihre Oberflächenbelegung widerspiegeln. Letzteres kann dazu genutzt werden, die Konzentration der Halogenide in der Lösung zu bestimmen.



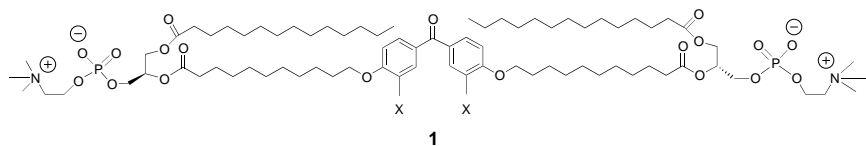
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 941–944

R. Michalitsch, P. E. Laibinis* . 967–970

Adsorption-Mediated Electrochemical
Sensing of Halides

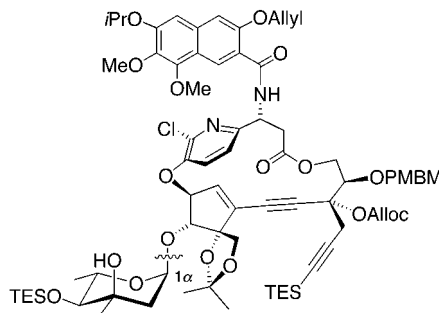
Stichwörter: Cyclovoltammetrie •
Elektrochemie • Halogenide •
Sensoren • Silber

Das photosensitive Bolaamphiphil 1 ($X = {}^3\text{H}$) wird für die Untersuchung des Zentrums der Transmembrandomäne von Glycophorin A (131 Aminosäurereste) verwendet; hierzu wird das Protein in Gegenwart von Cholesterin innerhalb einer Phospholipid-Doppelschicht selektiv funktionalisiert.



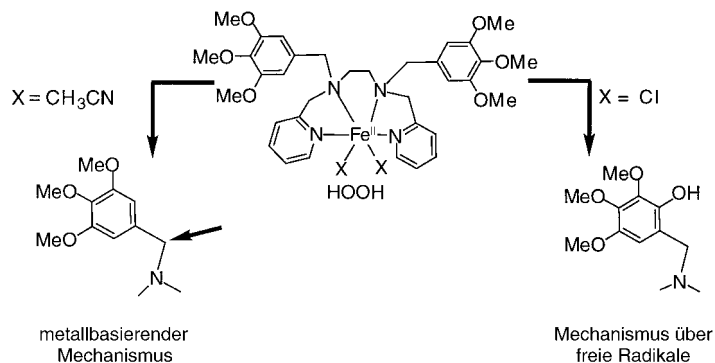
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 944–946

Mit dem α -selektiven und sehr wirkungsvollen AgPF_6 können die einfach herzustellenden 2-Desoxythioglycoside mit partiell geschützten *allo*-Zuckern wie L-Mycarose zu einer Aglycon-Einheit des Kedarcidins verknüpft werden (siehe Bild); die Methode ist auch für die Herstellung von anderen 2-Desoxyglycosiden geeignet. PMBM = *p*-Methoxybenzyloxymethyl, Alloc = Allyloxycarbonyl, TES = Triethylsilyl.



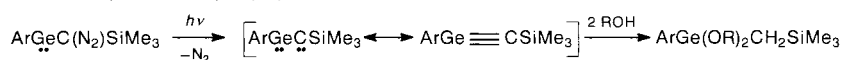
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 946–949

Durch Manipulation der Koordinationssphäre eines Fe^{II} -Ions kann der Ablauf einer katalytischen Oxidation beeinflusst werden (OH^\bullet oder auf Eisen basierendes Oxidationsmittel; siehe Schema). Bei dieser Neuuntersuchung der Fenton-Chemie diente der gezeigte Eisenkomplex als mechanistische Probe.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 949–952

Die Photolyse eines Diazogermylens liefert eine Germolen-Carben-Spezies, eine Resonanzstruktur eines Germins (siehe Schema). Belege dafür, dass die dreifach gebundene Form bei der Abfangreaktion mit Alkoholen auftritt, sind die Befunde, dass sich die Diazovorstufe nicht wie ein Germolen verhält und dass das Photolyseprodukt nicht mit Carbenfängern wie 2,3-Dimethylbutadien reagiert. Damit handelt es sich um den ersten chemischen Hinweis auf ein Germin. $\text{Ar} = 2,6\text{-(iPr}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R} = \text{Me}$, *t*Bu.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 952–954

Y. Ogawa, W. Hahn, P. Garnier, N. Higashi, D. Massotte, M.-H. Metz-Boutigue, B. Rousseau, J. Sunamoto, G. Ourisson, Y. Nakatani * 970–972

Mid-Membrane Photolabeling of the Transmembrane Domain of Glycophorin A in Phospholipid Vesicles

Stichwörter: Kreuzkupplungen • Liposomen • Membranproteine • Photomarkierung • Proteinstrukturen

M. J. Lear, F. Yoshimura, M. Hiramata * 972–975

A Direct and Efficient α -Selective Glycosylation Protocol for the Kedarcidin Sugar, L-Mycarose: AgPF_6 as a Remarkable Activator of 2-Desoxythioglycosides

Stichwörter: Desoxyzucker • Glycosylierungen • Kohlenhydrate • Silberhexafluorophosphat • Stereoselektivität

Y. Mekmouche, S. Ménage*, C. Toia-Duboc, M. Fontecave, J.-B. Galey, C. Lebrun, J. Pécaut 975–978

H_2O_2 -Dependent Fe-Catalyzed Oxidations: Control of the Active Species

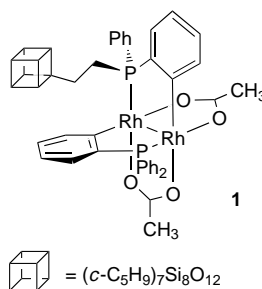
Stichwörter: Eisen • Homogene Katalyse • Hydroxylierungen • Reaktionsmechanismen • Wasserstoffperoxid

C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret * 978–980

A Route to a Germanium–Carbon Triple Bond: First Chemical Evidence for a Germene

Stichwörter: Carbene • Diazoverbindungen • Germanium • Mehrfachbindungen • Photolyse

Zu heterogenisierten, luftstabilen und wiederverwendbaren Hydroformylierungskatalysatoren gelangte man durch die Immobilisierung zweikerniger Rhodium(II)-Komplexe, die *ortho*-metallierte Arylphosphanliganden enthalten, an amorphem Kieselgel und mesoporösem MCM-41 mit Hilfe von Phosphanlinkern. Komplex **1**, ein Oligosilsesquioxan-Modell des katalytisch aktiven Zentrums, wurde auf analoge Weise hergestellt und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



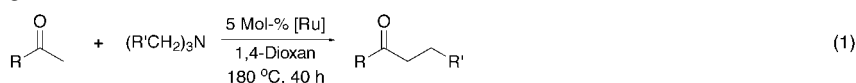
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 955–958

M. Nowotny,* T. Maschmeyer,*
B. F. G. Johnson, P. Lahuerta,
J. M. Thomas, J. E. Davies 981–984

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

Stichwörter: Heterogene Katalyse •
Hydroformylierungen •
Immobilisierung • Mesoporosität •
Rhodium

Eine neue Reaktion: Der Ruthenium-katalysierte Transfer einer Alkylgruppe von einem Trialkylamin auf das α -Kohlenstoffatom eines Ketons führt in guter Ausbeute zu α -alkylierten Ketonen [Gl. (1)]. Die Reaktion gelingt bei einer Vielzahl von Alkyl(alkyl)-, Alkyl(aryl)- und cyclischen Ketonen; im Fall unsymmetrischer Ketone verläuft sie zudem regioselektiv an der weniger gehinderten α -Position.



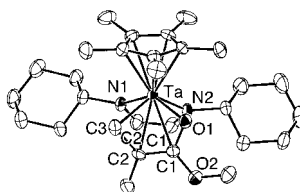
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 958–960

C. S. Cho,* B. T. Kim, M. J. Lee,
T.-J. Kim, S. C. Shim* 984–986

Ruthenium-Catalyzed Regioselective α -
Alkylation of Ketones: The First Alkyl-
Group Transfer from Trialkylamines to
the α -C Atom of Ketones

Stichwörter: Alkylierungen • Amine •
Homogene Katalyse • Ketone •
Ruthenium

Durch Aktivierung mit AlMe₃ bei niedriger Temperatur werden Tantal-Halbmetalloccenkomplexe mit Methylmethacrylat(MMA)- und Diazadienliganden wie [Cp*Ta(η^2 -Cy-DAD)(η^4 -MMA)] (Struktur gezeigt) in effektive Katalysatoren für die Polymerisation von MMA überführt. Die Polymerisation ist bei –20 °C nach 10 min abgeschlossen und liefert ein Polymethylmethacrylat mit enger Polydispersität. Cp* = η^5 -C₅H₅, Cy-DAD = 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diaza-1,3-butadien.



Y. Matsuo, K. Mashima,*
K. Tani 986–988

Half-Metallocene Tantalum Complexes
Bearing Methyl Methacrylate (MMA)
and 1,4-Diaza-1,3-diene Ligands as MMA
Polymerization Catalysts

Stichwörter: Diazadiene • Homogene
Katalyse • Metallocene •
Polymerisationen • Tantal

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 960–962



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

A Chemist's Guide to Density Functional Theory

Wolfram Koch, Max C. Holthausen

M. Kaupp 989

Practical Process Research & Development

Neal G. Anderson

H. Weinmann, U. Tilstam 990



WEB SITES

<http://fgmr.chemie.uni-hamburg.de>,
<http://www.nmr.de>

Kernresonanz im Vergleich

S. Berger 993

SERVICE

- | | | | |
|---|----------|---------------------|-----------|
| • VIPs | 830 | • Veranstaltungen | A36 – A39 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—
A European Journal</i> | 841 | • Stichwortregister | 994 |
| • Wer? Was? Wo? | A31 | • Autorenregister | 995 |
| • Stellenanzeigen | 839, A37 | • Vorschau | 996 |

Heft 4, 2001 wurde am 15. Februar online veröffentlicht.

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