


ANGEWANDTE CHEMIE

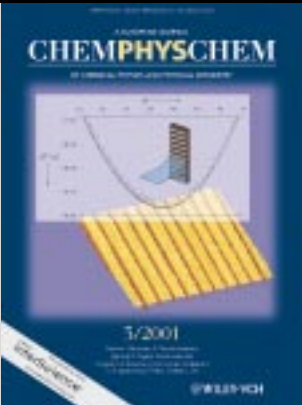
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/6
Seite 997 – 1178



**ANGEWANDTE
CHEMIE**
2001
113/6

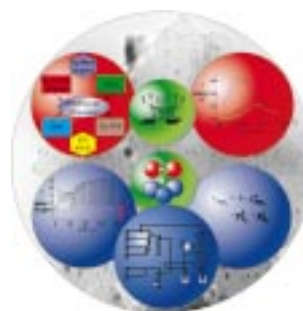
**Dieser Ausgabe der Angewandten Chemie
ist ChemPhysChem 3/2001 beigeheftet.**



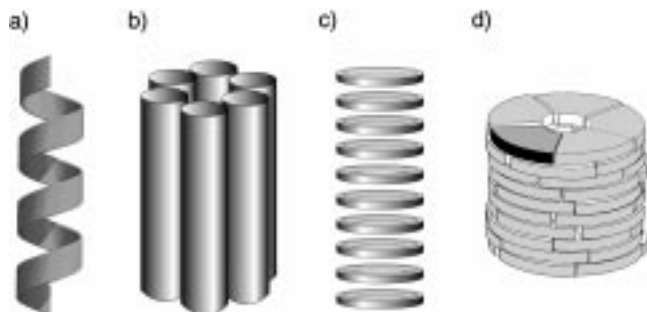
CHEMPHYSCHEM
3/2001

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die Anordnung von Rutheniumatomen im aktiven Zentrum von Rutheniumkatalysatoren für die Ammoniaksynthese: drei Rutheniumatome in einer Ebene (blaue Kugeln) und zwei weitere in einer darüber befindlichen Ebene (rote Kugeln). Bei dieser Geometrie steht keines der Rutheniumatome mit beiden Stickstoffatomen des adsorbierten N_2 -Moleküls (grüne Kugeln) in Kontakt, weshalb diese Anordnung energetisch begünstigt ist. Basierend auf den Kenntnissen dieses aktiven Zentrums von unpromotiertem Ru/MgO wurden ausgehend von $[Ru_3(CO)_{12}]$ mehrere Katalysatoren präpariert (obere grüne Kugel), charakterisiert (linke rote Kugel sowie TEM-Aufnahme im Hintergrund), in einem parallelisierten Screening-Verfahren hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht (linke und untere blaue Kugel) und kinetisch analysiert (rechte blaue Kugel). Es resultierte mit dem Barium-promotierten Ru/MgO-Katalysator eines der aktivsten bekannten Systeme für die Ammoniaksynthese (rechte rote Kugel). Die Befunde führten zu dem Schluss, dass das B_3 -Zentrum auch bei den promotierten Katalysatoren die Aktivität maßgeblich bestimmt (untere grüne Kugel). Das enorme katalytische Potential des Ba-Ru/MgO-Katalysators wird von Muhler et al. auf S. 1093 ff. beschrieben.



Zahlreiche Strategien wurden in den letzten Jahren zur Herstellung röhrenförmiger Materialien aus sich selbstorganisierenden Untereinheiten vorgestellt. Helixartige Anordnungen können sich aus linearen Molekülen bilden (siehe schematische Darstellung a), zylinderförmige durch Aggregation stabförmiger Moleküle (b), molekulare Scheiben können sich stapeln (c) und Kegelstumpfförmige Verbindungen können Cluster bilden (d). Ebenso zahlreich sind die Anwendungen röhrenförmiger Materialien: Sie werden als Biosensoren, neuartige Antibiotika, Biomaterialien, molekulare Geräte und chemische Katalysatoren eingesetzt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 988–1011

D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja,
M. R. Ghadiri* 1016–1041

Organische Nanoröhren durch
Selbstorganisation

Stichwörter: Kristall-Engineering •
Materialwissenschaften • Nanoröhren •
Selbstorganisation • 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“ abgerufen werden.

Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralen Fullerenes $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$

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

♦

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

B. F. Straub, P. Hofmann*

♦

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

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

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

G. Y. Li*

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

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

Modular Pyridinyl Peptide Ligands in Asymmetric Catalysis: Enantioselective Synthesis of Quaternary Carbon Atoms Through Cu-Catalyzed Allylic Substitutions

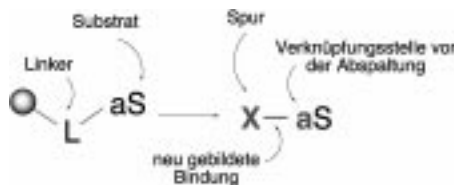
C. A. Luchaco-Cullis,
H. Mizutani, K. E. Murphy,
A. H. Hoveyda*

Direct Observation of Surface-Controlled Self-Assembly of Coordination Cages by using Atomic Force Microscopy as a Molecular Ruler

S. A. Levi, P. Guatterì,
F. C. J. M. van Veggel,
G. J. Vancso, E. Dalcanales,
D. N. Reinhoudt*

Was ist „Spurlosigkeit“ wirklich?

Die Bezeichnung aus der organischen Festphasensynthese bezieht sich auf das ohne einen Überrest (Spur) vom Linker abgespaltene Produkt; derzeit werden drei recht unterschiedliche Definitionen des Begriffes verwendet. Für einen wirkungsvollen Gedankenaustausch ist eine einheitliche Nomenklatur unerlässlich, und eine verständlichere Terminologie (siehe Schema) dürfte den Nebel lichten.



A. C. Comely,*
S. E. Gibson* (geb. Thomas) 1042–1063

Wahre Spurlosigkeit: eine Nomenklatur für Linker

Stichwörter: Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Spurlose Linker

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1012–1032

ESSAY

Das Ringen mit der Natur ist bestimmt für viele von uns ein vertrautes Gefühl. Der Ursprung dieser Metapher liegt jedoch in einem anderen Ringkampf, und sie trat erstmals 1605 in einer bemerkenswerten Anspielung von Bacon auf. Wir verfolgen die Entwicklung dieser Metapher durch die Jahrhunderte und untersuchen, wie man sich auf sie in Opposition zur Wissenschaft berufen hat. Kann man Experimente durchführen, ohne das untersuchte System zu stören?

R. Hoffmann,* P. Laszlo* . . 1065–1068

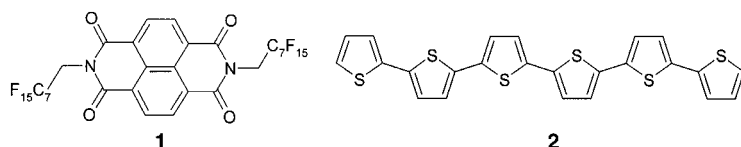
Proteisch

Stichwörter: Chemiegeschichte • Wissenschaftsgeschichte

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1033–1036

HIGHLIGHTS

Nahegerückt ist die Verwendung vergleichsweise einfacher organischer Substanzen wie des Naphthalinbisimids **1** und des Oligothiophens **2** als Massenprodukte in flexiblen elektronischen Bauelementen. Dazu haben Arbeiten aus mehreren Gruppen beigetragen. Zu den noch zu bewältigenden Herausforderungen gehört die kontrollierte Substanzabscheidung aus Lösung.



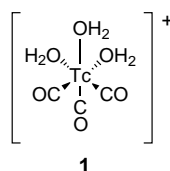
F. Würthner* 1069–1071

Kunststoff-Transistoren werden reif für Massenwendungen in der Mikroelektronik

Stichwörter: Halbleiter • Leitfähige Materialien • Mikroelektronik • Naphthalinimide • Oligothiophene

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1037–1039

Sie glauben, Organometallverbindungen seien empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit? Und können ohne Zersetzung nur unter Schutzgas gehandhabt werden? Falsch! Neue Arbeiten mehrerer Arbeitsgruppen zeigen, wie Organometallverbindungen in aerober, wässriger Umgebung erfolgreich zur Detektion von Biomolekülen genutzt werden können, z. B. die Technetiumverbindung **1**, mit der Einzelketten-Antikörperfragmente und Liganden für Serotoninrezeptoren im ZNS dem Radioimaging erstmals zugänglich gemacht wurden.



N. Metzler-Nolte* 1072–1076

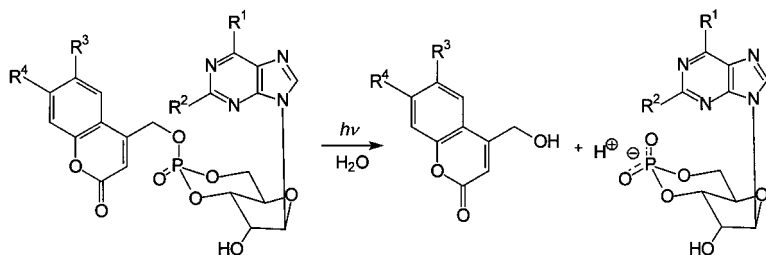
Markierung von Biomolekülen für medizinische Anwendungen – Sternstunden der Bio-Organometallchemie

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Biosensoren • Medizinische Chemie • Metallorganische Chemie • Ruthenium • Technetium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1040–1043



Photoaktivierbare cyclische Nucleotide mit außerordentlich vorteilhaften Eigenschaften wurden unter Verwendung neuer photolabiler Cumarinylmethyl-Schutzgruppen entwickelt (siehe Schema). Sie dienen als ausgezeichnete intrazelluläre Quellen für cAMP und cGMP und ermöglichen die Untersuchung raum- und zeitabhängiger Aspekte der von cyclischen Nucleotiden abhängigen Signaltransduktion.



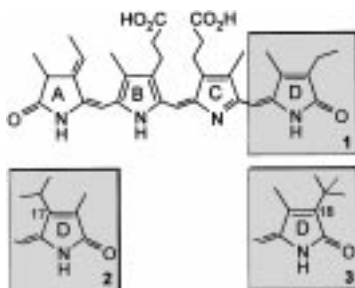
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1046–1048

V. Hagen,* J. Bendig, S. Frings,
T. Eckardt, S. Helm, D. Reuter,
U. B. Kaupp 1078–1080

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

Stichwörter: Ionenkanäle • Nucleotide •
Photolyse • Schutzgruppen •
Signaltransduktion

Die Kinetik des Einbaus von offenkettigen Tetrapyrrolen in rekombinantes Apophytochrom sowie die thermisch initiierte Rückreaktion der P_{fr} - zur P_r -Form von Phytochrom werden in hohem Maße durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Protein und dem Chromophor beeinflusst. Verglichen mit dem Chromoprotein mit einem natürlichen Chromophor (**1**) führen größere Alkylsubstituenten an Ring D zu einer Verzögerung des Einbaus und der Bildung der kovalenten Bindung (wobei C17-Derivate wie insbesondere das 17-CH(CH₃)₂-Derivat **2** größere Effekte aufweisen als C18-Derivate) sowie zu einer Ab-/Zunahme der Stabilität der P_{fr} -Form mit zunehmender Größe des Substituenten an C17/C18 (das 18-C(CH₃)₃-Derivat **3** weist hier den größten Effekt auf).



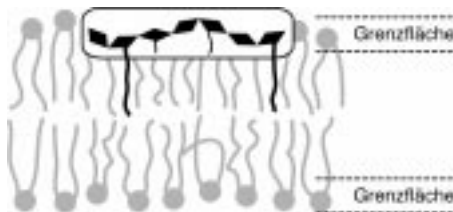
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1048–1050

U. Robben, I. Lindner, W. Gärtner,*
K. Schaffner 1080–1082

Analyse der Topologie der Chromophor-
Bindungstasche von Phytochrom durch
Variation des Chromophor-
Substitutionsmusters

Stichwörter: Chromophore •
Isomerisierungen • Kinetik •
Photochromie • Phytochromie •
Tetrapyrrole

Ein zweifach lipidmodifiziertes Peptid, das den sieben Aminosäuren des C-Terminus des N-Ras-Proteins entspricht, wurde mittels hochauflösender ¹H-NMR-Spektroskopie unter Probenrotation im magischen Winkel untersucht. Die axialsymmetrische Rotationsdiffusion des Peptids in der Doppelschicht verringert die NMR-Linienbreite, wodurch Signalzuordnung und Lokalisation des Peptids in der Membran ermöglicht werden. Das Peptid ist in der Lipid-Wasser-Grenzschicht der Lipidmembranen lokalisiert (siehe schematische Darstellung).



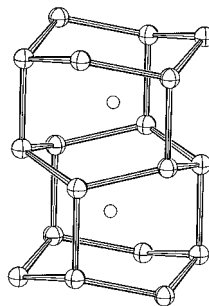
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1056–1058

D. Huster, K. Kuhn, D. Kadereit,
H. Waldmann, K. Arnold* .. 1083–1085

¹H-HR-MAS-NMR-Spektroskopie zur
Untersuchung eines Ras-Lipopeptides in
Lipidmembranen

Stichwörter: Lipide • Membranen •
NMR-Spektroskopie • Peptide

Bei 4 GPa und 900°C wurde mit hexagonalem Hochdruck-LiGe eine Zintl-Phase hergestellt, die ein neuartiges Strukturmotiv aufweist: isolierte hexagonale Kanäle aus dreibindigen Ge⁻-Ionen. Diese Kanäle bestehen aus verzerrten Germanium-Sechseck-Sesseln und -Wannen (siehe Bild). Die Li⁺-Ionen befinden sich in den Kanälen und auf symmetrieäquivalenten Positionen zwischen den Kanälen.



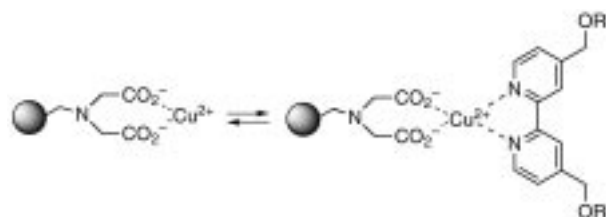
J. Evers,* G. Oehlinger 1085–1088

Isolierte hexagonale Kanäle aus dreibindigen Ge⁻-Ionen in Hochdruck-LiGe

Stichwörter: Germanium • Hochdruckchemie • Lithium • Strukturaufklärung • Zintl-Phasen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1050–1053

Einfach reinigen lassen sich mit einer Bipyridin-Einheit als Label versehene Verbindungen mit Hilfe eines festphasengebundenen Metalls. Die Anwendung dieses Prinzips (siehe Schema) wird an der mehrstufigen Synthese einer kleinen Bibliothek von Hydantoinen und Benzodiazepinen gezeigt.



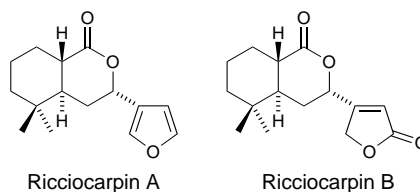
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1053–1055

S. V. Ley,* A. Massi, F. Rodríguez, D. C. Horwell, R. A. Lewthwaite, M. C. Pritchard,* A. M. Reid 1088–1090

Immobilisierung durch festphasengebundene Metalle als neuartige Phasenwechsellmethode für die organische Synthese

Stichwörter: Chelate • Immobilisierung • Kombinatorische Chemie • N-Liganden • Trennmethode

Aus einem Lebermoos isoliert wurde das Furanosesesquiterpenlacton Ricciocarpin A, das hohe molluski-zide (schnecken-tötende) Aktivität aufweist. Durch doppelte Anwendung der katalytischen Ringschluss-metathese konnte ein rascher Zugang zu den enantiomerenreinen Titelverbindungen eröffnet und deren absolute Konfiguration bestimmt werden.



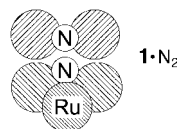
C. Held, R. Fröhlich, P. Metz* 1091–1093

Enantioselektive Synthese der Ricciocarpine A und B

Stichwörter: Metathese • Naturstoffe • Sesquiterpene • Strukturaufklärung • Totalsynthesen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1058–1060

Ein großes Potential zur Energieeinsparung bei der Produktion von Ammoniak bergen neue Rutheniumkatalysatoren in sich, die in einem parallelisierten Screening-Verfahren entwickelt worden sind. Dieser Ansatz beruht auf der Verknüpfung kinetischer und spektroskopischer Befunde unter Einbeziehung der an einkristallinen Oberflächen gewonnenen Erkenntnisse. Die hohe Aktivität dieser Katalysatoren wird durch das B₅-Zentrum **1** maßgeblich bestimmt.



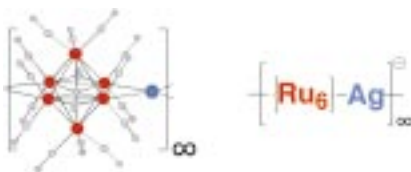
H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler* 1093–1096

Der Ammoniak-katalysator der nächsten Generation: Barium-promotiertes Ruthenium auf oxidischen Trägern

Stichwörter: Ammoniaksynthese • Heterogene Katalyse • Ruthenium • Screening-Methoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1061–1063

Erstaunlich stabil sind die ersten aus Clustereinheiten bestehenden molekularen Drähte, die durch Selbstorganisation von Hexaruthenium-Clustern und Silber-Kationen erhalten wurden. Sie bestehen aus heteroleptischen unendlichen, über Metall-Metall-Bindungen aufgebauten anionischen Ketten (siehe Bild), die durch Stränge aus den Gegenkationen isoliert werden.



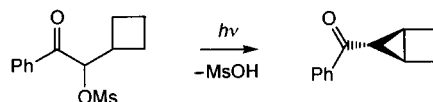
T. Nakajima, A. Ishiguro, Y. Wakatsuki* 1096–1099

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

Stichwörter: Clusterverbindungen • Koordinationspolymere • Ruthenium • Selbstorganisation • Silber

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1066–1068

Insbesondere hochsubstituierte Cyclopropane lassen sich mit einer neuen Methode photochemisch herstellen. Ausgehend von aromatischen Ketonen, die eine Abgangsgruppe an dem zur Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom tragen, werden bei der Photolyse 1,3-Diradikale gebildet, die zu Cyclopropanen cyclisieren (siehe Schema; Ms = MeSO₂).



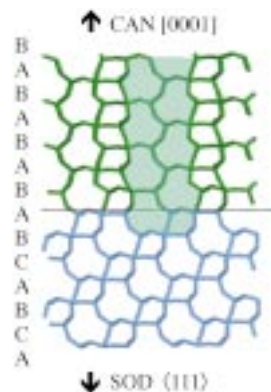
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1064–1065

P. Wessig,* O. Mühling 1099–1101

Ein neuer photochemischer Zugang zu Cyclopropanen

Stichwörter: Bicyclen • Cyclopropane • Diradikale • Norrish-Yang-Reaktion • Photochemie

Parallele hexagonale Prismen von Cancrinit (CAN), deren Kanäle senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind, entstanden beim heteroepitaktischen Aufwachsen auf millimetergroße Sodalit(SOD)-Einkristalle. Das Experiment basiert auf einem Modell, in dem die ABABAB-Stapelfolge entlang der [0001]-Richtung von Cancrinit mit der ABCABC-Folge entlang der (111)-Richtung von Sodalit verknüpft wurde (siehe schematische Darstellung).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1069–1071

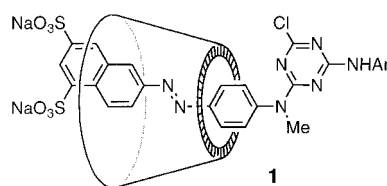
T. Okubo,* T. Wakihara, J. Plévert, S. Nair, M. Tsapatsis, Y. Ogawa, H. Komiyama, M. Yoshimura, M. E. Davis 1103–1105

Heteroepitaxial Growth of a Zeolite

Stichwörter: Kristallwachstum • Mikroporosität • Zeolithe



Drastisch erhöht ein „Cyclodextrin-Mantel“ die Stabilität eines Azofarbstoffs gegen reduktives, oxidatives und Photo-Bleichen, wie das Rotaxan **1** belegt. Diese Verbindung entsteht in Gegenwart des Cyclodextrins in hoher Ausbeute als einziges Isomer aus dem Amin-substituierten Farbstoff und Trichlortriazin in Wasser.



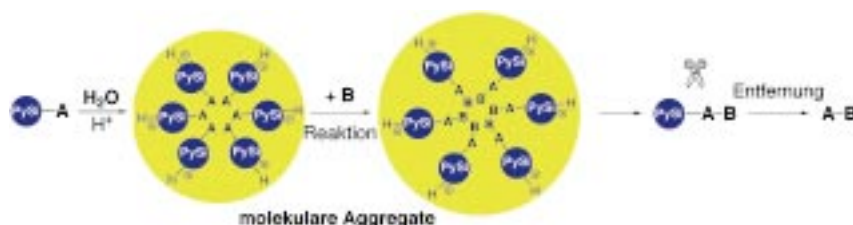
M. R. Craig, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson* 1105–1108

Rotaxane-Encapsulation Enhances the Stability of an Azo Dye, in Solution and when Bonded to Cellulose

Stichwörter: Azoverbindungen • Cyclodextrine • Farbstoffe/Pigmente • Rotaxane • Supramolekulare Chemie



Starke Reaktionsbeschleunigungen treten bei in wässrigem Medium durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen von 2-Pyridyldimethylsilyl(PySi)-substituierten 1,3-Dienen und *p*-Benzochinon in Gegenwart von HCl auf. Die hydrophile PySi-Gruppe bewirkt eine Aggregation in Wasser, sodass organische Reaktionen an hydrophoben reaktiven Stellen in den Aggregaten stattfinden können (siehe Schema).



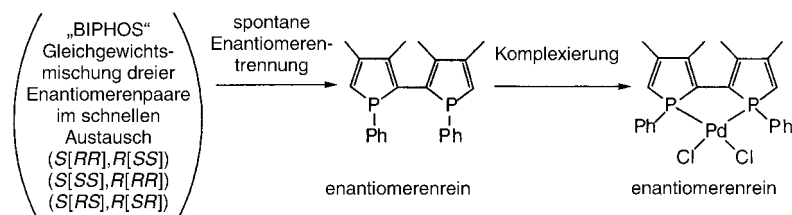
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1074–1076

K. Itami, T. Nokami, J.-i. Yoshida* 1108–1110

2-Pyridyldimethylsilyl as a Removable Hydrophilic Group in Aqueous Diels-Alder Reactions

Stichwörter: Aggregation • Cycloadditionen • Silicium • Solvenseffekte • Tenside

Enantiomerenreines BIPHOS wurde durch spontane Enantiomerentrennung bei der Kristallisation einer racemischen Mischung erhalten – ohne ein chemisches oder physikalisches Hilfsmittel – und bei der Synthese des enantiomerenreinen Komplexes $[\text{PdCl}_2(\text{biphos})]$ eingesetzt (siehe Schema). Dieser katalysiert effizient asymmetrische Allylierungen mit 80 % ee.



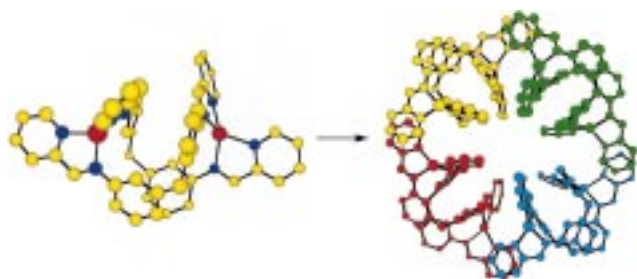
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1076–1078

O. Tissot, M. Gouygou,* F. Dallemer, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine* 1110–1112

The Combination of Spontaneous Resolution and Asymmetric Catalysis: A Model for the Generation of Optical Activity from a Fully Racemic System

Stichwörter: Allylierungen • Asymmetrische Katalyse • Enantiomerentrennung • Palladium • P-Liganden

Bogenförmige Helicat-Einheiten sind aus einfachen Pyridyliminliganden schnell zugänglich. Die gebogene Struktur beeinflusst das Aggregationsverhalten, und anders als bei linearen Helicaten bilden sich aus vier Einheiten cyclische Anordnungen mit einem Durchmesser von 2.5 nm (siehe Schema).



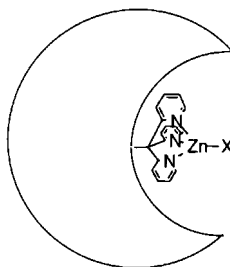
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1079–1081

L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon* 1113–1115

Assembly of Nano-Scale Circular Supramolecular Arrays Through $\pi-\pi$ Aggregation of Arc-Shaped Helicate Units

Stichwörter: Helicale Strukturen • Nanostrukturen • N-Liganden • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

Der Einbau eines dreizähligen N-Liganden in der maßgeschneiderten Aushöhlung eines dendritischen Makromoleküls (siehe Bild) ermöglicht eine Kontrolle des Koordinationsverhaltens des Liganden. Dieses Konzept lässt sich vermutlich auch auf viele andere Koordinationsumgebungen übertragen.



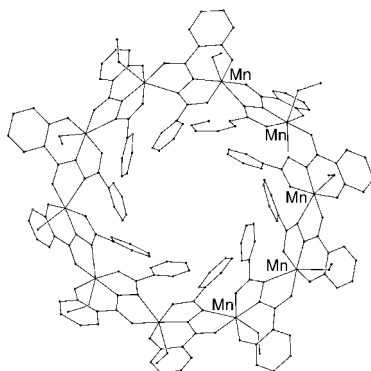
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1081–1084

M. J. Hannon,* P. C. Mayers, P. C. Taylor* 1115–1118

A Dendritic Structure Containing a Designed Cleft which Controls Ligand Coordination Behavior in an Analogous Way to Proteins

Stichwörter: Biomimetische Chemie • Dendrimere • Koordinationschemie • N-Liganden • Zink

30-gliedrig und 10-kernig ist der zentrale Ring der hier beschriebenen [30]Azametallakronen-10 auf Mangan- (siehe Bild) und Eisenbasis, die mit dem fünfzähligen Liganden *N*-Phenylsalicylhydrazidat erhalten wurden. Die Metallzentren haben eine propellerartige Koordinationsumgebung mit alternierender Δ/Δ -Konfiguration.



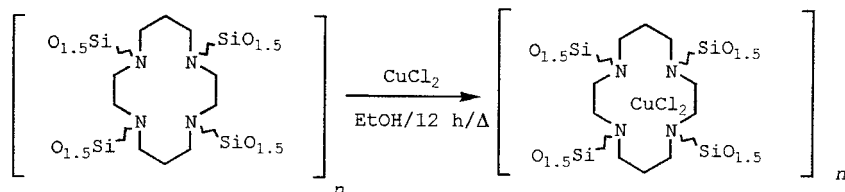
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1084–1087

S.-X. Liu,* S. Lin, B.-Z. Lin, C.-C. Lin, J.-Q. Huang 1118–1121

[30]Metallacrown-10 Compounds:
 $[\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]_{10} \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 16 \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and
 $[\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]_{10} \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 12.5 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Stichwörter: Eisen • Kronenverbindungen • Mangan • Metallamakrocyclen • Supramolekulare Chemie

Unterschiedliche Reihenfolge, unterschiedliche Materialien: Bei der Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien auf Cyclam-Basis wurden zwei Wege beschrieben: entweder zuerst Einbau des Metallsalzes in N-silyliertes Cyclam und dann Polykondensation oder umgekehrt (siehe Schema). Die Reihenfolge ist aber nicht egal, nur im zweiten Fall liegen im Produkt Metall-Metall-Wechselwirkungen vor.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1087–1090

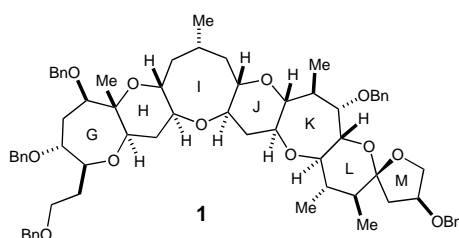
G. Dubois, C. Reyé, R. J. P. Corriu,*
S. Brandès, F. Denat,
R. Guillard* 1121–1124

Coordination Chemistry in the Solid:
Study of the Incorporation of Cu^{II} into
Cyclam-Containing Hybrid Materials

Stichwörter: EPR-Spektroskopie •
Kupfer • Makrocyclen • Metall-Metall-
Wechselwirkungen • Sol-Gel-Verfahren



Polycyclische Polyether sind einfacher zugänglich nach einer Synthesestrategie, bei der zweistufige B-Alkyl-Suzuki-Kupplungen zum stereoselektiven Aufbau des Polyethergerüsts genutzt werden. Dies wurde mit der konvergenten Synthese des heptacyclischen GHIJKLM-Ringsystems **1** von Ciguatoxin gezeigt, einem Gift aus Meeresalgen, dem eine Funktion bei der Ciguatera-Fischvergiftung zugesprochen wird. Bn = Benzyl.



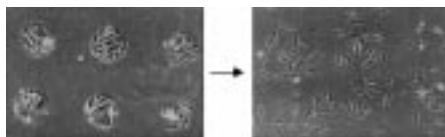
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1090–1093

H. Takakura, K. Noguchi, M. Sasaki,*
K. Tachibana 1124–1127

Synthetic Studies on Ciguatoxin:
A Highly Convergent Synthesis of the
GHIJKLM Ring System Based on
B-Alkyl Suzuki Coupling

Stichwörter: Ciguatoxin •
Kreuzkupplung • Naturstoffe •
Polycyclen • Synthesemethoden

Eine dynamische Oberfläche kann die Migration anhaftender Zellen auslösen: Bei einer selbstorganisierten Monoschicht mit exponierten Hydrochinon-Einheiten wurden diese durch elektrochemische Oxidation in Benzochinon-Einheiten überführt, woran sich eine Diels-Alder-Reaktion mit einem Cyclopentadien-modifizierten Peptidliganden anschloss. Diese In-situ-Modifizierung des Substrats liefert eine Oberfläche, die die Zellmigration fördert (siehe Bilder).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1093–1096

M. N. Yousaf, B. T. Houseman,
M. Mrksich* 1127–1130

Turning On Cell Migration with
Electroactive Substrates

Stichwörter: Bioorganische Chemie •
Diels-Alder-Reaktionen •
Monoschichten • Oxidationen •
Zellmigration

Helicene ohne Heteroatome, die zur koordinativen Bindung dienen könnten, wurden erstmals als chirale Induktoren eingesetzt: Die Addition von Diisopropylzink an einen heterocyclischen Aldehyd verläuft in ihrer Gegenwart hoch enantioselektiv (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1096–1098

I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki,
J. Yamamoto, T. Shibata,
K. Soai* 1130–1132

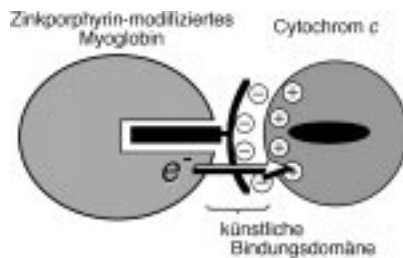
Asymmetric Induction by Helical
Hydrocarbons: [6]- and [5]Helicenes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Asymmetrische Verstärkung •
Autokatalyse • Chiralität • Helicale
Strukturen



Die Protein-Protein-Erkennung

wurde auf molekularer Ebene untersucht und ihre Bedeutung für den Elektronentransfer (ET) zwischen Proteinen bewertet. Hierzu wurde ein synthetisches Modell verwendet, das sich aus Cytochrom c und Zinkporphyrin-modifiziertem Myoglobin zusammensetzt. Die Bindungseigenschaften und ET-Prozesse (siehe Schema) wurden kontrolliert durch die Grenzflächendynamik in diesem Komplex.



Y. Hitomi, T. Hayashi,* K. Wada,
T. Mizutani, Y. Hisaeda,
H. Ogoshi 1132–1135

Interprotein Electron Transfer Reaction
Regulated by an Artificial Interface

Stichwörter: Elektronentransfer •
Hämaproteine • Myoglobin • Protein-
Protein-Erkennung • Zink

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1098–1101

Die Mesoporenbildung in Zeolith Y bei Hydrothermalbehandlung führt zu Hohlräumen innerhalb der Zeolithkristalle und nicht zu zylindrischen Poren, die die äußere Oberfläche mit dem Kristallinneren verbinden. Dies ist das Ergebnis von dreidimensionaler Transmissionselektronenmikroskopie – drei Aufnahmen sind hier zu sehen, die die Entwicklung der Mesoporen erkennen lassen.



A. H. Janssen, A. J. Koster,
K. P. de Jong* 1136–1138

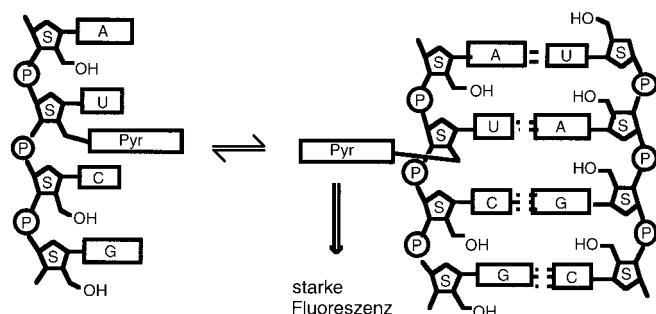
Three-Dimensional Transmission
Electron Microscopic Observations of
Mesopores in Dealuminated Zeolite Y

Stichwörter: Elektronenmikroskopie •
Katalysatoren • Mesoporensität •
Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1102–1104



Durch Markierung der 2'-Hydroxygruppe von RNA mit einer Pyrenylmethylgruppe wurde eine nützliche RNA-Sonde erhalten, die eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweist. Die Bindung an RNA erfolgt mit hoher Affinität, und die dabei beobachtete Fluoreszenz ist stark sequenzspezifisch (siehe schematische Darstellung).



K. Yamana,* H. Zako, K. Asazuma,
R. Iwase, H. Nakano,
A. Murakami 1138–1140

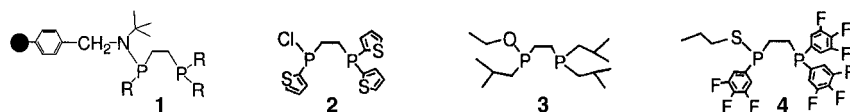
Fluorescence Detection of Specific RNA
Sequences Using 2'-Pyrene Modified
Oligoribonucleotides

Stichwörter: Fluoreszenz •
Oligonucleotide • RNA-Erkennung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1104–1106



Ein einfacher Weg zu neuen Diphosphanliganden: Das Merrifield-Harz wurde verwendet, um Diphosphane der allgemeinen Formel **1** zu synthetisieren, die durch Umsetzung mit PCl_3 , Alkoholen oder Thioalkoholen gespalten werden konnten. Dies lieferte Liganden wie **2–4** in Lösung.



G. Y. Li,* P. J. Fagan,
P. L. Watson 1140–1143

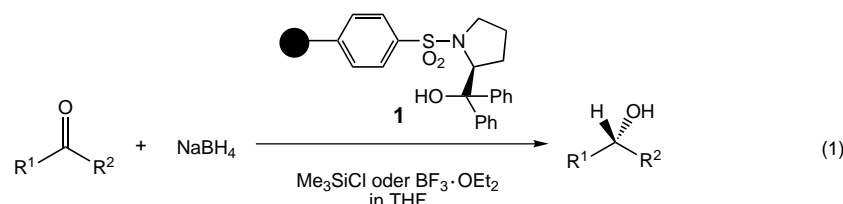
Versatile Approaches to the Polymer-
Supported Synthesis of Bidentate
Phosphorus-Containing Ligands

Stichwörter: Festphasensynthesen •
Homogene Katalyse • Kombinatorische
Chemie • Phosphane • P-Liganden

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1106–1109



Ein polymergebundenes Sulfonamid als chiraler Katalysator und $\text{NaBH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$ (oder $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) als Diboranquelle – diese Kombination erwies sich als geeignet für die Reduktion prochiraler Ketone mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen [Gl. (1)].



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1109–1111

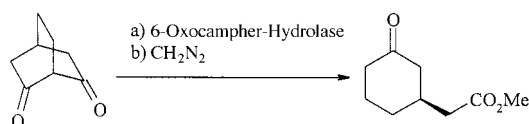
J.-b. Hu, G. Zhao,*

Z.-d. Ding 1143–1145

Enantioselective Reduction of Ketones
Catalyzed by Polymer-Supported
Sulfonamide Using $\text{NaBH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$
(or $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as Reducing Agent

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen •
Heterogene Katalyse • Reduktionen •
Sulfonamide

Durch enzymatische Desymmetrisierung sind unter milden Bedingungen chirale Synthesebausteine in prinzipiell 100% Ausbeute und mit absoluter optischer Reinheit zugänglich. Die Methode wurde erstmals auf bicyclische β -Diketone angewandt, wobei in einer neuartigen enzymatischen Retro-Claisen-Reaktion chirale cyclische Oxosäuren in bis zu 91% Ausbeute und mit bis zu 94% ee erhalten wurden (siehe Schema, Schritt a).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1111–1114

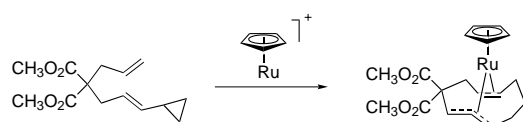
G. Grogan,* J. Graf, A. Jones, S. Parsons,
N. J. Turner,* S. L. Flitsch * . 1145–1148

An Asymmetric Enzyme-Catalyzed
Retro-Claisen Reaction for the
Desymmetrization of Cyclic β -Diketones

Stichwörter: Biotransformationen •
Enzymkatalyse • Hydrolasen •
Hydrolysen



Ein koordinativ ungesättigter Ruthenium(II)-Komplex reagiert mit einem (Alkenylvinyl)cyclopropan zum ersten Cyclodecadienyl-Ruthenium-Komplex (siehe Schema; nicht spezifizierte Koordinationsstellen am Rutheniumzentrum können durch das Solvens (Aceton) oder Acetonitril besetzt sein). Diese beispiellose, mechanistisch interessante Reaktion macht auf präparative Anwendungen neugierig.



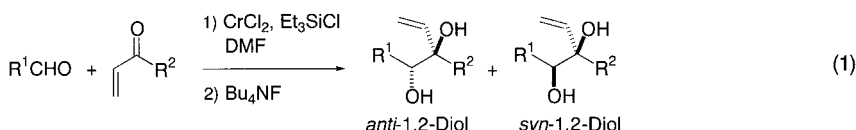
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1114–1116

B. M. Trost,* F. D. Toste ... 1148–1150

Synthesis of the First (1-3:6,7- η -Cyclo-
decadienyl)ruthenium Complex by the
Intramolecular Reaction of an Alkene
and a Vinylcyclopropane

Stichwörter: Allylkomplexe • C-H-
Aktivierung • Cycloisomerisierungen •
Ruthenium • Vinylcyclopropane

Das effiziente Abfangen von Chromenolaten in Gegenwart von Et_3SiCl liefert Silylenolether. Dieses Abfangen ändert den Verlauf der Reaktion von α,β -ungesättigten Ketonen mit Aldehyden von der aufeinander folgenden Bildung eines Aldols und eines Cyclopropanols zu einer der Pinakolkupplung verwandten Kreuzkupplung [Gl. (1); z. B. $\text{R}^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$]. Die *anti/syn*-Verhältnisse bei den 1,2-Diol-Produkten hängen von der Reaktionstemperatur ab.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1116–1119

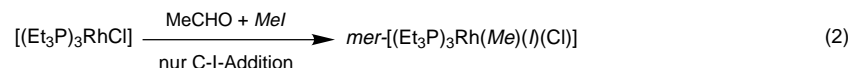
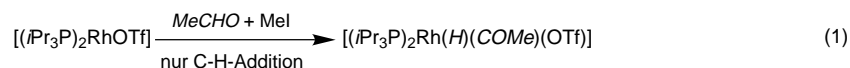
K. Takai,* R. Morita,

C. Toratsu 1150–1153

Stereoselective Cross Pinacol-Type
Coupling between α,β -Unsaturated
Ketones and Aldehydes Mediated by
Chromium(II) and R_3SiCl

Stichwörter: Aldehyde • Chrom •
Diole • Ketone • Pinakolkupplung

Die verblüffend unterschiedliche Reaktivität einfacher Komplexe des Typs $[P_nRhX]$ hängt stark von der Art und der Zahl der Trialkylphosphan-Liganden (P) sowie den anionischen Liganden X ab: In Konkurrenzexperimenten mit Aldehyden und Methyljodid wird bei Verwendung verschiedener Komplexe selektiv eines von beiden addiert [Gl. (1) und (2)].



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1119–1122

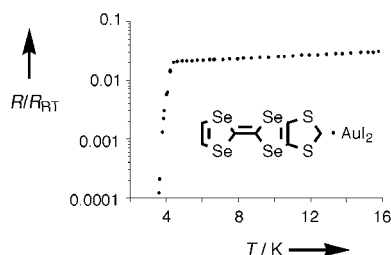
R. Goikhman, D. Milstein* 1153–1156

Ligand-Controlled Chemoselectivity in the Classical Oxidative Addition Reactions of MeI and Aldehydes to Rhodium(I) Complexes

Stichwörter: Aldehyde • Chemoselektivität • Oxidative Additionen • Rhodium



Gerichtete Supraleitung: Das bei der Reaktion von Methylendithiotetraselenafulvalen (MDT-TSF) mit AuI_2^- erhaltene Salz, das das Radikalkation von MDT-TSF enthält, ist unterhalb von 4.5 K bei Normaldruck supraleitend. Im Kristall sind die MDT-TSF-Ionen planar und entlang der *a*-Achse gestapelt; der Betrag des berechneten Überlappungsintegrals ist in Stapelungsrichtung mindestens fünfmal größer als in anderen Richtungen zwischen den Stapeln, was für eine Beschreibung als quasi-eindimensionales Material spricht.



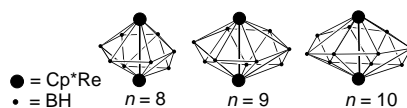
K. Takimiya,* Y. Kataoka, Y. Aso, T. Otsubo,* H. Fukuoka, S. Yamanaka 1156–1159

Quasi One-Dimensional Organic Superconductor MDT-TSF · AuI_2 with $T_c = 4.5$ K at Ambient Pressure

Stichwörter: Leitfähige Materialien • Radikationen • Selen • Supraleiter

Andere Elektronen-Abzählregeln

zur Strukturvorhersage als für Borane und Metallaborane später Übergangsmetalle gelten für die Metallaborane früher Übergangsmetalle, wie durch die Strukturen der homologen Reihe der Rhenaborane $[(Cp^*Re)_2B_nH_n]$ mit $n = 7–10$ bestätigt wurde (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1125–1128

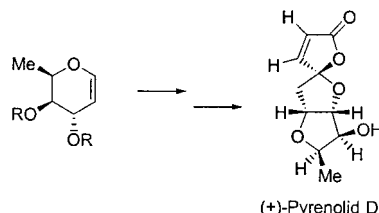
S. Ghosh, M. Shang, Y. Li, T. P. Fehlner* 1159–1162

Synthesis of $[(Cp^*Re)_2B_nH_n]$ $n = 8–10$: Metal Boride Particles that Stretch the Cluster Structure Paradigms

Stichwörter: Bor • Carborane • Clusterverbindungen • Rhenium



Die direkte stereoselektive I^{III} -vermittelte oxidative Ringverengung eines geschützten 6-Desoxy-D-gulals zu einem hochfunktionalisierten Tetrahydrofurfural-Intermediat war der Schlüsselschritt bei der ersten Totalsynthese von (+)-Pyrenolid D ($R = tBuMe_2Si$ -Schutzgruppe).



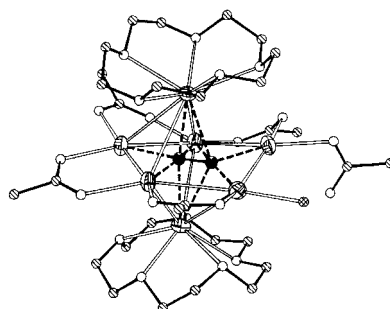
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1128–1130

K. M. Engstrom, M. R. Mendoza, M. Navarro-Villalobos, D. Y. Gin* 1162–1164

Total Synthesis of (+)-Pyrenolid D

Stichwörter: Glycale • Hypervalente Verbindungen • Pyrenolide • Ringkontraktionen • Totalsynthesen

Silberdoppelsalze mit eingeschlossenen Carbidionen wurden mit [15]Krone-5 (15C5) als Strukturdirektor hergestellt. Die Dimensionalität der Verbindungen ist ausgesprochen niedrig; es handelt sich entweder um diskrete Moleküle oder Zickzack-Ketten. Sie enthalten verschiedenartige Silberkäfige, die sandwichartig durch η^5 -gebundene 15C5-Liganden umgeben sind: einen pentagonal-bipyramidalen $C_2@Ag_7$ -Käfig (siehe Bild) oder einen $(C_2)_2@Ag_{13}$ -Doppelkäfig, bei dem zwei quadratisch-antiprismatische Einheiten über eine Dreiecksfläche verknüpft sind).



Q.-M. Wang, T. C. W. Mak* . 1164–1167

Crown-Ether-Directed Assembly of Discrete and One-Dimensional Silver Aggregates Containing Embedded Acetylenediide

Stichwörter: Argentophilie • Carboxylatkomplexe • Clusterverbindungen • Kronenverbindungen • Silber

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1130–1133



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Comprehensive Natural Products Chemistry

Sir Derek Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn

H.-G. Schmalz 1169

Der Rücktritt Richard Willstätters 1924/25 und seine Hintergründe

Freddy Litten

S. J. Wiesen 1170

Chemical Synthesis of Natural Products

Karl J. Hale

J. Jauch 1171

Molecular Descriptors in QSAR/QSPR

Mati Karelson

H. Kubinyi 1172



WEB SITES

bioinfo.math.rpi.edu/~zukerm/

RNA falten

F. Jossinet, E. Westhof 1175

SERVICE

- | | | | |
|---|-------------|----------------------------|-----------------|
| • VIPs | 1000 | • Stellenanzeigen | A42, A43 |
| • Aufsatzvorschau | 1013 | • Stichwortregister | 1176 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i> | 1014 | • Autorenregister | 1177 |
| | | • Vorschau | 1178 |

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

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

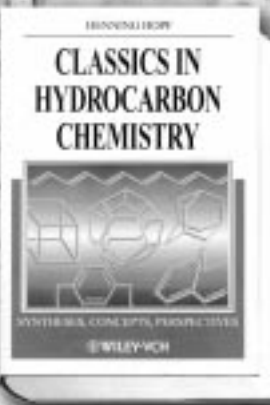
BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift von **S. Bobev** und **S. C. Sevoy** in Heft 22, 2000, S. 4274–4276, wurde versäumt, Arbeiten über die Entdeckung (J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 173 und *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1980) und nähere Charakterisierung von Bi_8^{2+} (B. Krebs et al., *Angew. Chem.* **1982**, 94, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 445 sowie *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1219) zu erwähnen. Das zu Sn_8^{6-} isoelektronische und isostrukturelle Bi_8^{2+} ist also der erste quadratisch-antiprismatische Cluster mit acht Atomen.

Zu der Zuschrift von **G. Siuzdak** und **W. H. Benner** et al. in Heft 3, 2001, S. 560–562, ist der folgende Nachtrag hinzuzufügen: Die erste direkte massenspektrometrische Untersuchung eines Virus wurde mit Tabak-Mosaik-Virus-Ionen mit einer in Berkeley entwickelten Methode (Fuerstenau et al., US-Patent 5770857, 1996) durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden von Fuerstenau und Benner im Rahmen der „44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics“ (Portland, USA, 1996) in Form eines Posterbeitrages mit dem Titel „Weighing Intact Virus Particles with a Charge Detection Mass Spectrometer“ beschrieben. Einige Zeit später untersuchten Siuzdak und Mitarbeiter bei einem Gastaufenthalt in Berkeley das RYM-Virus mit derselben Methode.

Die ISBN des Buches „Chemistry of Fireworks“ von M. S. Russell (Rezension von K. Menke in Heft 1, 2001, S. 265–266) lautet korrekt: 0-85404-598-8.

CLASSICS FROM WILEY-VCH



Hopf, H.
Technical University Braunschweig, Germany
CLASSICS IN HYDROCARBON CHEMISTRY
Syntheses, Concepts, Perspectives
1999. IX, Approx 530 pages with approx 300 figures.
Softcover.
Approx DM 98.- / £ 34.95
ISBN 3-527-29606-9
Publication date: December 1999


Carbon and Hydrogen: the two basic building blocks can be combined in a million different ways to create a plethora of fascinating organic compounds. H. Hopf presents not only the most remarkable structures and properties of hydrocarbon compounds but also illustrates how molecules such as Pagodane or Dehydrobenzene challenge the synthetic skills of every organic chemist. Graduate students and researchers alike will find this book a gold mine of useful information essential for their daily work.

Nicolaou, K. C. / Sorensen, E. J.
University of California, San Diego, USA
CLASSICS IN TOTAL SYNTHESIS
Targets, Strategies, Methods
1996. XXIII, 798 pages with 444 figures. Softcover.
DM 98.- / £ 34.95
ISBN 3-527-29231-4

This book is a must for every synthetic chemist. With didactic skill and clarity, K. C. Nicolaou and E. Sorensen present the most remarkable and ingenious total syntheses from outstanding synthetic organic chemists.

John Wiley & Sons, Ltd. • Baffins Lane
Chichester, West Sussex
PO 19 1UD, UK
Fax: +44 (0)1243-775878

WILEY-VCH • P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Fax: +49 (0) 62 01 - 60 61 84
e-mail: sales-books@wiley-vch.de

**WILEY-VCH**