


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

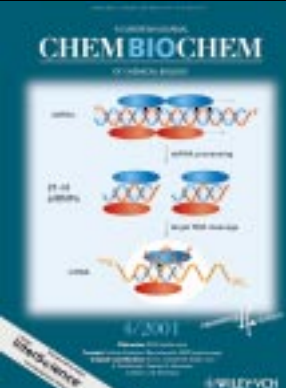
2001
113/7

Seite 1179 – 1360



**ANGEWANDTE
CHEMIE**
2001
113/7

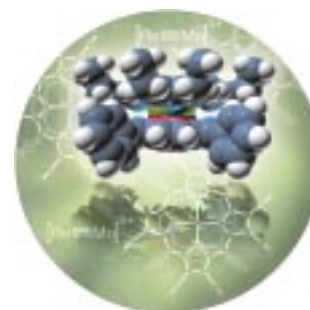
**Dieser Ausgabe der Angewandten Chemie
ist ChemBioChem 4/2001 beigeheftet.**



CHEMBIOCHEM
4/2001

TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Metalloporphyrinheterodimer $[(\text{tpp})\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Re}(\text{oep})]^+$ mit der neuartigen $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Re}]^{5+}$ -Einheit. Es handelt sich hier um die erste Vierfachbindung zwischen Elementen aus verschiedenen Triaden, womit bewiesen ist, dass Vierfachbindungen zwischen unterschiedlichen Metallen nicht auf die Metalle der Gruppe 6 beschränkt sind. Am Kalottenmodell wird deutlich, dass die stabilisierenden Porphyrinliganden nicht wechselwirken. Die ORTEP-Darstellung mit Blick entlang der Re-Mo-Achse unterstreicht die perfekt ekliptische Anordnung der Porphyrinliganden, was zweifelsfrei das Vorliegen der Vierfachbindung im Festkörper belegt. Der Diamagnetismus und die große magnetische Anisotropie des Kations, beide ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen, sprechen dafür, dass die Vierfachbindung auch in Lösung erhalten bleibt. Ein logischer und sauber definierter Syntheseweg führte zu diesem Dimer, und er sollte sich auch zur Synthese anderer Metalloporphyrine mit neuartigen Vierfachbindungen eignen (das Bild wurde von Marina Boulan, St. Petersburg, Russland, gestaltet). Einzelheiten finden sich im Beitrag von J. P. Collman et al. auf S. 1311 ff.



Eine atomistische Sicht der Elektrochemie? Moderne Methoden der Oberflächenphysik, angewandt auf Einkristallelektroden mit strukturell definierten Oberflächen, ermöglichen es Elektrochemikern, die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche und einfache elektrochemische Reaktionen mit einem hohen Grad an Expertise zu untersuchen, an den man vor 20 Jahren kaum zu glauben gewagt hätte.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1162–1181

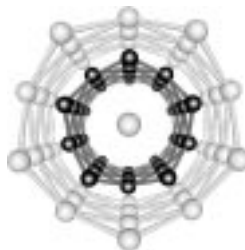
D. M. Kolb* 1198–1220

Elektrochemische Oberflächenphysik

Stichwörter: Elektrochemie • Oberflächenanalyse • Oberflächenstrukturen • Rastersondenverfahren

Vielfalt und Individualität kennzeichnen die Kristallstrukturen der Subhalogenide, die durch partielle Oxidation intermetallischer Phasen aus Bismut und einem elektronenreichen Übergangsmetall zugänglich sind. Dabei bestimmt der Oxidationsgrad maßgeblich die räumliche Ausdehnung der intermetallischen Strukturbereiche. Das Resultat sind „poröse“ und niederdimensionale Metalle (siehe Bild) sowie ionische und molekulare Clusterverbindungen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1182–1193



M. Ruck* 1222–1234

Vom Metall zum Molekül – ternäre Subhalogenide des Bismuts

Stichwörter: Bismut • Clusterverbindungen • Intermetallische Phasen • Niederdimensionale Metalle • Niedervalente Verbindungen

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.

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* ♦

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* ♦

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

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. Sinay*

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

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

Fluorierte Bis(enyl)-Liganden durch metallinduzierte Dimerisierung fluoriertter Allene

D. Lentz,* S. Willemsen

Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions

T. Kusakawa, M. Yoshizawa, M. Fujita*

Minifullerene, bizarre Käfige und hochreaktive Gäste sorgen im Augenblick in der Fullerenchemie für Aufsehen. Ein Beispiel ist das kürzlich in der Gasphase erzeugte C_{20} – konzeptionell das kleinste klassische Fulleren.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1195–1197



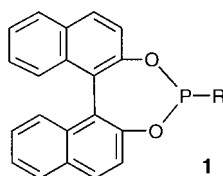
A. Hirsch* 1235–1237

Neue Käfige und ungewöhnliche Gäste:
Die Fullerenchemie bleibt spannend

Stichwörter: Aromatizität • Fullerene • Käfigverbindungen

Wesentlich besser als ihr Ruf sind Rhodium(i)-Komplexe von Monophosphorliganden, die als ungeeignet für die hochenantioselektive Hydrierung galten und 30 Jahre in einem Dornröschenschlaf lagen. Bei der Hydrierung von Standardsubstraten wurden, vor allem mit Binaphtholderivaten **1** als Liganden, nun bis >99% *ee* erzielt. Da die Synthese dieser einzähligen Liganden oftmals einfacher ist als die der üblichen Diphosphorliganden, eröffnet sich somit ein neues und viel versprechendes Anwendungsgebiet.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1197–1200



I. V. Komarov, A. Börner* .. 1237–1240

Hochenantioselektiv oder nicht? –
Chirale einzählige
Monophosphorliganden in der
asymmetrischen Hydrierung

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Chelatkomplexe • Hydrierungen • Phosphane • P-Liganden

KORRESPONDENZ

„*Das Wesen der Welt, ... [in jeder möglichen Beziehung, und von jedem Gesichtspunkt aus] zur deutlichen, abstrakten Erkenntniß der Vernunft bringen.*“

– Dies ist nach Arthur Schopenhauer Aufgabe der Philosophie, und genau dies leistet nach der Auffassung von Wallau die von Karl Popper begründete Wissenschaftslogik für den Bereich der empirischen Wissenschaften. Daher erachtet er ihre Ablehnung durch Jerome Berson in seinem Essay *Kekulé reüssiert* – trotz Popper für unbegründet, was Berson in seiner Erwiderung jedoch nicht akzeptiert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1201–1203

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1204–1205

W. M. Wallau* 1241–1243

Kekulé reüssiert – Popper auch

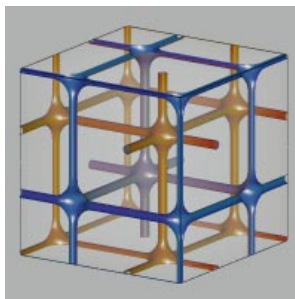
J. A. Berson* 1244–1245

Reply

Stichwörter: Falsifizierbarkeitskriterium • Kekulé, August • Korrespondenz • Popper, Karl • Wissenschaftsphilosophie

ZUSCHRIFTEN

Der Albtraum des Klempners – so wird eine regelmäßige Anordnung vollständig miteinander verbundener Rohre bezeichnet, und hieran erinnern die beiden Kanalsysteme, die im vorgestellten Nanokomposit-Material vorliegen (siehe Bild). Die Calcinierung bei hohen Temperaturen führt zu einem metalloxidhaltigen, mesoporösen, kieselgelartigen Material mit Eigenschaften, die es interessant machen für Anwendungen in der Katalyse und der Stofftrennung.



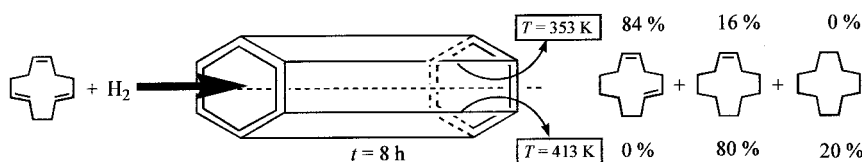
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1208–1211

A. C. Finnefrock, R. Ulrich,
A. Du Chesne, C. C. Honeker,
K. Schumacher, K. K. Unger,
S. M. Gruner, U. Wiesner* .. 1248–1251

Metal Oxide Containing Mesoporous
Silica with Bicontinuous „Plumber’s
Nightmare“ Morphology from a Block
Copolymer–Hybrid Mesophase

Stichwörter: Blockcopolymere • Mesophasen • Mesoporöse Materialien • Nanostrukturen • Organisch-anorganische Hybridverbindungen

Sowohl In-situ- als auch Ex-situ-Messungen an dimetallischen Ru₆Sn-Teilchen ergeben, dass das Zinnatom als Verknüpfungspunkt mit den Porenwänden von hochdisperssem, mesoporösem Siliciumdioxid, an die sie gebunden sind, fungiert. Dieses System weist eine hohe katalytische Aktivität bei der lösungsmittelfreien Hydrierung cyclischer Polyene bei tiefen Temperaturen auf (siehe Schema).



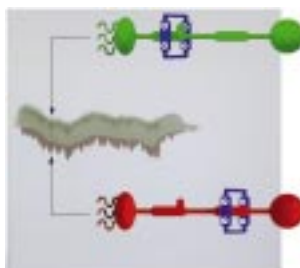
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1211–1215

S. Hermans, R. Raja, J. M. Thomas,*
B. F. G. Johnson,* G. Sankar,
D. Gleeson 1251–1255

Solvent-Free, Low-Temperature,
Selective Hydrogenation of Polyenes
using a Bimetallic Nanoparticle Ru–Sn
Catalyst

Stichwörter: Cycloalkene • Hydrie-
rungen • Mesoporöse Materialien •
Ruthenium • Trägerkatalysatoren

Die Trennung der beiden Translationsisomere durch präparative Dünnschichtchromatographie (siehe Bild) und die Untersuchung der Kinetik ihrer gegenseitigen Umwandlung sind möglich, wenn auf der Achse eines [2]Rotaxans zwischen zwei Radpositionen eine Barriere errichtet wird. Ein solches schaltbares [2]Rotaxan wird beschrieben, das ein vierfach positiv geladenes Cyclobis-(paraquat-*p*-phenylen) als Rad enthält und auf der Achse eine Monopyrrolotetrathiafulvalen- und eine 1,5-Dioxynaphthalin-Einheit aufweist.

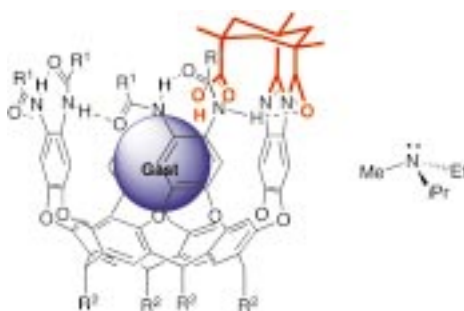


J. O. Jeppesen, J. Perkins, J. Becher,*
J. F. Stoddart* 1256–1261

Slow Shuttling in an Amphiphilic Bistable
[2]Rotaxane Incorporating a
Tetrathiafulvalene Unit

Stichwörter: Isomerisierungen •
Rotaxane • Selbstorganisation •
Supramolekulare Chemie •
Tetrathiafulvalen

Eine nach innen gerichtete Carboxygruppe des hier gezeigten Cavitanden verändert die Dynamik der Stickstoffinversion von Gast-Aminen sowie die Bindung über H-Brücken und die Bewegung im Hohlraum. NMR-Experimente belegen z.B., dass die Inversion von Ethylmethyloisopropylamin nach Einschluss im Cavitanden um mehrere Größenordnungen langsamer ist als in Lösung.



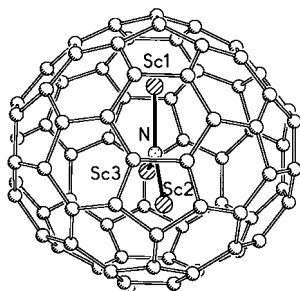
P. L. Wash, A. R. Renslo,
J. Rebek, Jr.* 1261–1262

Isolation of an Acid/Base Complex in
Solution Puts the Brakes on Nitrogen
Inversion

Stichwörter: Amine • Cavitanden •
Kinetik • Stickstoffinversion •
Wirt-Gast-Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1221–1222

Das an sich nicht begünstigte D_{3h}-Isomer des C₇₈-Fullerenkäfigs liegt in Sc₃N@C₇₈ vor, einem endohedralen Fulleren, das nach dem Trimetallnitrid-Templat-Verfahren hergestellt wurde. Die Kristallstruktur des Fulleren-Porphyrin-Addukts Sc₃N@C₇₈ · [Co(oep)] · 1.5 C₆H₆ · 0.3 CHCl₃ (oep = Octaethylporphyrin) zeigt, dass sich die Scandiumatome über den Mitten der [6,6]-Bindungen der Pyracylenbereiche an der Fulleren-Innenoberfläche befinden (siehe Bild).



M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias,
J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu,
H. C. Dorn,* A. L. Balch* .. 1263–1265

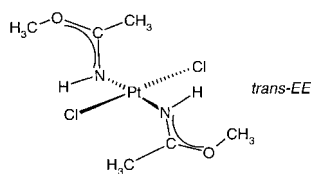
Isolierung und strukturelle
Charakterisierung des endohedralen
Fullerens Sc₃N@C₇₈

Stichwörter: Fullerene • Nitride •
Scandium • Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1223–1225



1,2-Intrastrang-Verknüpfungen sind keineswegs auf Cisplatin-Nucleinsäure-Addukte beschränkt, sondern können auch bei Pt-Komplexen mit *trans*-Konfiguration auftreten. Dies belegt die unerwartete Bildung eines A-N3,G-N7-Chelatkomplexes des r(ApG)-Dinucleotids mit dem *trans*-Pt-Iminoether-Komplex *trans-EE*.



Y. Liu, C. Pacifico, G. Natile,
E. Sletten* 1266–1268

Cytostatisch wirkende *trans*-Platinkomplexe können Querverknüpfungen zu angrenzenden Purinresten bilden

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Koordinationschemie • NMR-Spektroskopie • Nucleotide • Tumorthherapie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1226–1228

Cycloalkane, die leicht aus überschüssigen, in der Petrochemie als Koppelprodukte anfallenden Arenen hergestellt werden können, lassen sich unter Wasserstoffdruck zu *n*-Alkanen für den Einsatz im Steamcracker umsetzen. Die höchsten Ausbeuten werden an Zeolith H-ZSM-5 mit verschwindend geringen Edelmetallmengen, einem Katalysator mit neuartigem Crackverhalten, erzielt.

A. Raichle, Y. Traa, F. Fuder, M. Rupp,
J. Weitkamp* 1268–1272

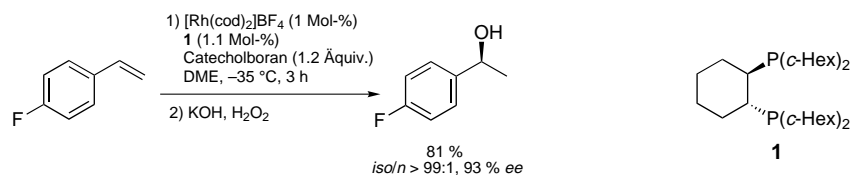
Haag-Dessau-Katalysatoren zur Ringöffnung von Cycloalkanen

Stichwörter: Cycloalkane • Haag-Dessau-Katalysatoren • Heterogene Katalyse • Petrochemie • Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1243–1246

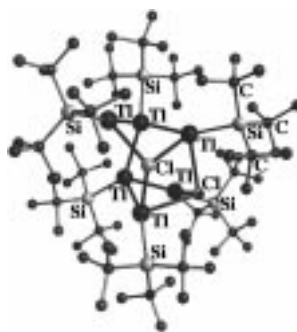


Durch doppelte [2,3]-sigmatrope Umwandlung können neue C_2 -symmetrische 1,2-Diphosphane rasch und in guten Ausbeuten hergestellt werden. Diese Phosphane (z. B. **1**; *c*-Hex = Cyclohexyl) sind hocheffiziente Liganden für die rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydroborierung vielfältigster Styrole (siehe Schema). cod = 1,5-Cyclooctadien; DME = 1,2-Dimethoxyethan.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1235–1238

Die bisher größten Tl-Cluster mit kovalent verknüpften Tl-Atomen enthalten die aus $TlCl_3$ und der doppelten molaren Menge $NaSiBu_3$ in THF bei $-78^\circ C$ erhältlichen Titelverbindungen. Die Struktur der zweiten, die zwei über die mittleren Tl-Atome und die Cl-Atome miteinander verknüpfte Tl_3Cl -Vierringe enthält, ist im Bild dargestellt.



N. Wiberg,* T. Blank, H.-W. Lerner,
D. Fenske, G. Linti 1275–1278

$R_4^*Tl_3Cl$ und $R_6^*Tl_6Cl_2$ ($R^* = SiBu_3$) – die ersten Verbindungen mit größeren Clustern aus kovalent verknüpften Thalliumatomen

Stichwörter: Clusterverbindungen • Silicium • Strukturaufklärung • Thallium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1232–1235

Gefaltete Kohlenwasserstoffketten und kleinere Micellen resultieren, wenn die Zahl der Kopfgruppen (*h*) an den neuen einkettigen kationischen Tensiden von $h=1$ auf 2 und 3 (siehe Bild) erhöht wird. Die Aggregationszahl nimmt mit zunehmender Ladung der Kopfgruppe drastisch ab, die Ladung der Micelle pro Tensidmolekül zu.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1228–1232

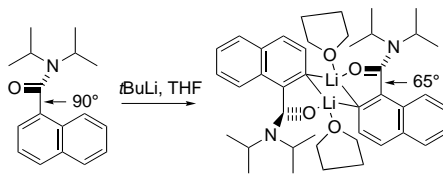
J. Haldar, V. K. Aswal, P. S. Goyal,
S. Bhattacharya* 1278–1282

Molekulare Modulation der Aggregation von Tensiden in Wasser: Einfluss des Einbaus mehrerer Kopfgruppen auf die Micelleneigenschaften

Stichwörter: Kettenstrukturen • Micellen • Neutronenkleinwinkelstreuung • Tenside • Viskoelastizität

Trotz beinahe senkrechter Orientierung

von Amidgruppe und aromatischem Ring in vielen tertiären aromatischen Amiden ist eine Ortholithierung problemlos möglich. Die ersten aufgeklärten Kristallstrukturen ortholithierter Amide zeigen, warum: Der Winkel wird bis zu einem gewissen Grad verkleinert, und das Lithiumion liegt weit außerhalb der Ebene des aromatischen Ringes. Stabilisiert wird diese gespannte Struktur durch Dimerisierung (siehe Schema).



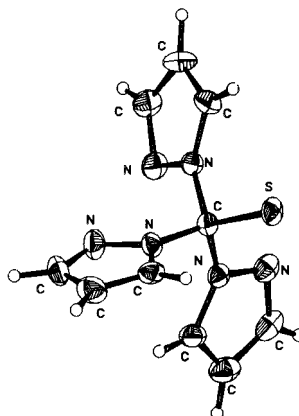
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1238–1240

J. Clayden,* R. P. Davies, M. A. Hendy,
R. Snaith†,
A. E. H. Wheatley* 1282–1285

Kristallographische Befunde zur Struktur
ortholithierter aromatischer tertiärer
Amide

Stichwörter: Amide •
Festkörperstrukturen • Lithierungen •
Orthometallierungen

Nicht nur als Nucleophil kann Trifluormethylthiolat $[\text{CF}_3\text{S}]^-$ reagieren: Die im Anion aktivierten C-F-Bindungen werden durch $\text{Me}_3\text{Si-Az}$ ($\text{Az} = \text{Pyrazolyl}$, 1,2,4-Triazolyl, Imidazolyl) nucleophil substituiert unter Bildung der entsprechenden Tris(azolyl)methylthiolate $[(\text{Az})_3\text{CS}]^-$ (die Struktur des Anions mit $\text{Az} = \text{Pyrazolyl}$ ist im Bild gezeigt), einer potentiellen neuen Klasse von Scorpionaten. Aus der Umsetzung mit Trimethylsilylpyrrol wurde Tetrapyrrolmethan isoliert.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1247–1249

M. Müller, E. Lork,
R. Mews* 1285–1287

Tris(azolyl)methylthiolate:
eine weitere neue Scorpionatklasse?

Stichwörter: C-F-Aktivierung •
N-Liganden • Scorpionate •
S-Nucleophile • Thiolate

Atome – Bindungen – Cluster: Die Reaktion einer metastabilen GaBr -Lösung mit Trisyllithium ($\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$) führt zu einer einzigartigen Cluster-einheit: Zwei tetraederförmige Ga_4R_3 -Einheiten werden über eine Ga-Ga-Bindung zum Ga_8R_6 -Cluster ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; siehe Bild; Ga: dunkelblau, C: hellblau, SiMe_3 : nicht dargestellt) verknüpft, wodurch der Prototyp einer lokalisierten Metall-Metall-Bindung entsteht.



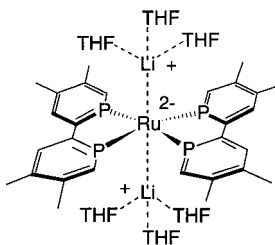
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1241–1243

A. Schnepf, R. Köppe,
H. Schnöckel* 1287–1290

Ein Ga_8R_6 -Cluster als Idealmodell für
eine Metall-Metall-Bindung?

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Clusterverbindungen • Gallium •
Metall-Metall-Wechselwirkungen

Zwei partiell reduzierte Liganden und ein d^8 -konfiguriertes Ru^0 -Zentrum liegen MO-Rechnungen zufolge in dem Rutheniumkomplex vor, der ansonsten, wie hier dargestellt, als ein durch die 2,2'-Biphosphinin-Liganden stabilisierter Ru^{2+} -Komplex aufgefasst werden kann. Er hat, wie auch sein Eisenanalogon, eine quadratisch-planare Struktur, was für einen formal d^{10} -konfigurierten ML_4 -Komplex recht ungewöhnlich ist.



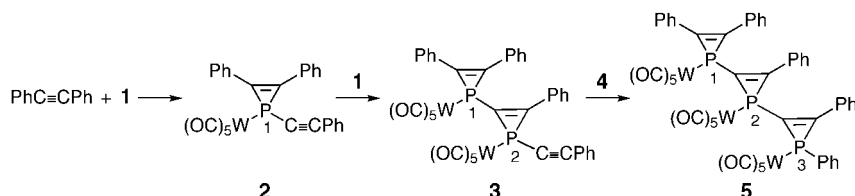
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1251–1253

P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard,
F. Mathey, P. Le Floch,*
Y. Jean 1291–1293

Dianionic Iron and Ruthenium(2 –)
Biphosphine Complexes: A Formal d^{10}
Ruthenium Complex with a Square
Planar Geometry

Stichwörter: Eisen • Elektronenstruktur
• Phosphinine • P-Liganden •
Ruthenium

Noch kein Ende in Sicht: Die Mono-, Bi- und Triphosphirene **2**, **3** bzw. **5** wurden durch eine einfache iterative Methode synthetisiert (siehe Schema; **1** = [Ph≡CPW(CO)₅], **4** = [PhPW(CO)₅]); diese Oligomere bieten etliche koordinationschemische Möglichkeiten, auch im Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse. Durch Ringöffnung oder -erweiterung können sie zudem als Ausgangsverbindungen für viele weitere phosphororganische Kettenverbindungen dienen.



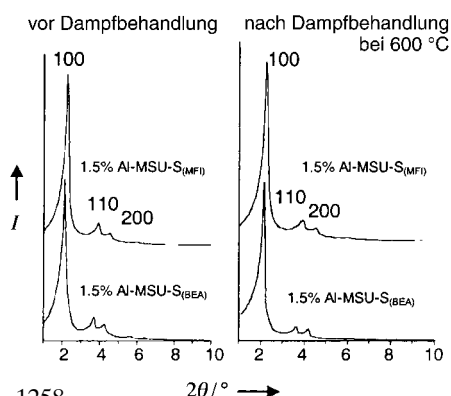
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1253–1255

N. H. Tran Huy,* L. Ricard,
F. Mathey* 1293–1295

Stepwise Building of Polyphosphirene
Chains

Stichwörter: Kleinringsysteme •
Oligomere • Phosphirene • P-Liganden
• Wolfram

„Zeolith-Impfkristalle“ oder protozeolithische Nanocluster, die durch quartäre Ammoniumionen gebildet werden, sind geeignete Vorstufen für eine verbesserte Klasse von Alumosilicat-Mesostrukturen. Diese Alumosilicate, die als MSU-S bezeichnet werden, zeigen auch nach einer Dampfbehandlung bei 600 °C klare hexagonale Beugungsmuster (siehe Bild) und offene Mesoporen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1255–1258

Y. Liu, W. Zhang,
T. J. Pinnavaia* 1295–1298

Steam-Stable MSU-S Alumosilicate
Mesostructures Assembled from Zeolite
ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds

Stichwörter: Alumosilicate • Heterogene
Katalyse • Mesophasen •
Supramolekulare Chemie • Zeolithe

Die Selbstorganisation vorgebildeter Alumosilicat-Nanocluster in Gegenwart von Micellen als Template ermöglicht es, stark saure, unter hydrothermalen Bedingungen stabile mesoporöse Alumosilicate mit geordneten hexagonalen Strukturen herzustellen (MAS-5). Dieses Beta-Zeolith-ähnliche Material zeigt eine hohe katalytische Aktivität beim Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol.

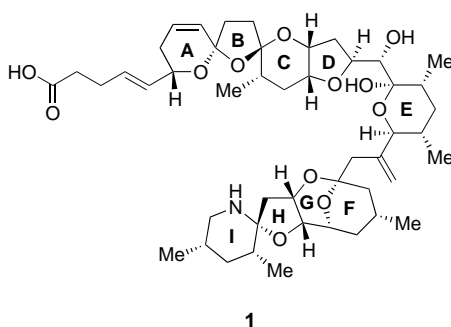
Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang,
Y. Yu, S. Qiu,* D. Zhao,
F.-S. Xiao* 1298–1302

Strongly Acidic and High-Temperature
Hydrothermally Stable Mesoporous
Alumosilicates with Ordered
Hexagonal Structure

Stichwörter: Alumosilicate • Heterogene
Katalyse • Mesophasen • Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1258–1262

Lebensmittelvergiftungen verursacht Azaspiracid **1**, ein kürzlich aus der Miesmuschel *Mytilus edulis* isoliertes Toxin, doch der Wirkmechanismus ist noch unklar. Grund genug, **1** für biologische Untersuchungen durch chemische Synthese zur Verfügung zu stellen. Vorgestellt wird der diastereoselektive Aufbau der FGHI-Einheit; dabei wurde der HI-Spirocyclus durch BF₃·Et₂O-katalysierten Ringschluss erhalten und der G-Ring durch Ketalisierung mittels Hg(OAc)₂.



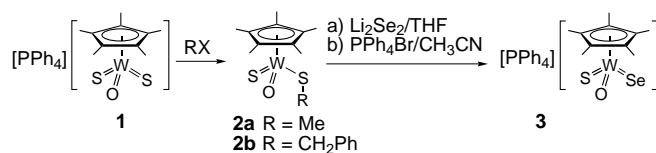
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1262–1265

K. C. Nicolaou,* P. M. Pihko, N. Diedrichs,
N. Zou, F. Bernal 1302–1305

Synthesis of the FGHI Ring System of
Azaspiracid

Stichwörter: Cyclisierungen •
Naturstoffe • Spiroverbindungen •
Syntheseplanung

Die drei leichtesten Chalkogene sind als Liganden im Wolframkomplex $[\text{PPh}_4][\text{Cp}^*\text{W}(\text{O})(\text{S})(\text{Se})]$ **3** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) vertreten, der aus dem Monosauerstoff-Dischwefel-Analogon **1** über **2a** oder **2b** zugänglich ist (siehe Schema). **3** ist thermodynamisch stabil, und in Lösung treten keine Chalkogenaustausch-Reaktionen auf.



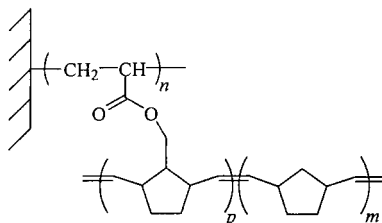
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1266–1268

H. Kawaguchi, K. Tatsumi* 1306–1308

Synthesis of a Cp^* Complex of Tungsten with Three Different Chalcogenido (O^{2-} , S^{2-} , and Se^{2-}) Ligands

Stichwörter: Chalkogene • Chirale Komplexe • Schwefel • Selen • Wolfram

Eine Kontrolle der Adhäsion, Dicke und chemischen Eigenschaften organischer Beschichtungen wird ermöglicht durch eine neue Strategie, bei der die Elektropfropfpolymerisation mit der herkömmlicheren Pfropfcopolymerisation kombiniert wird. Dabei wird zunächst eine Poly(norbornenylmethacrylat)-Beschichtung auf verschiedenen leitenden Substraten aufgebracht. Anschließend werden die freien Norbornenylgruppen mit dem Grubbs-Katalysator umgesetzt. Die nachfolgende Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) mit Norbornen liefert eine stark haftende Beschichtung (siehe Bild).



C. Detrembleur, C. Jérôme, M. Claes, P. Louette, R. Jérôme* 1308–1311

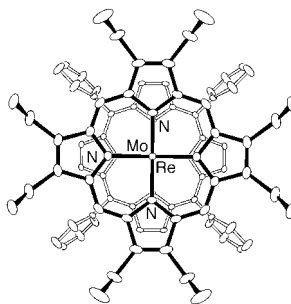
Combination of Electrografting and Ring Opening Metathesis Polymerization: An Efficient Way to Prepare Polynorbornene Brushes on Conducting Substrates

Stichwörter: Beschichtungen • Elektrochemie • Metathese • Polymerfilme • Polymerisationen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1268–1271



Vierfachbindungen zwischen unterschiedlichen Metallen sind sehr selten, und obwohl die erste bereits 1974 beschrieben wurde, waren sie bisher auf die $\text{Cr}^4\text{-Mo}$ - und die $\text{Mo}^4\text{-W}$ -Einheit beschränkt. Hier werden nun die Synthese und die Struktur eines Mo-Re -Heterodimers mit Vierfachbindung, $[(\text{tetraphenylporphyrin})\text{Mo}^4\text{Re}(\text{octaethylporphyrin})]\text{PF}_6$, beschrieben (siehe Bild). Dieser Komplex belegt, dass auch zwischen Elementen aus verschiedenen Triaden Vierfachbindungen möglich sind.



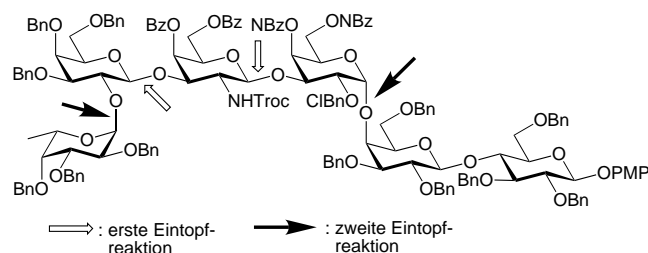
J. P. Collman,* R. Boulatov, G. B. Jameson 1311–1314

The First Quadruple Bond Between Elements of Different Groups

Stichwörter: Metall-Metall-Wechselwirkungen • Metalloporphyrine • Molybdän • Rhenium • Vierfachbindungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1271–1274

Designerzucker: Das Tumorantigen Globo-H-Hexasaccharid wurde aus sorgfältig ausgewählten Synthesebausteinen schnell, stereoselektiv und in hoher Ausbeute synthetisiert, wobei Eintopfmethoden zum Einsatz kamen, die mit Hilfe des Computerprogramms OptiMer gewählt wurden. Bn = Benzyl, Bz = Benzoyl, ClBn = *ortho*-Chlorbenzyl, NBz = *para*-Nitrobenzoyl, NHTroc = 2,2,2-Trichlor-ethylcarbamate, PMP = *para*-Methoxyphenyl.



F. Burkhardt, Z. Zhang, S. Wacowich-Sgarbi, C.-H. Wong* 1314–1317

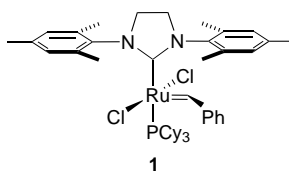
Synthesis of the Globo H Hexasaccharide Using the Programmable Reactivity-Based One-Pot Strategy

Stichwörter: Antigene • Eintopfsynthesen • Kombinatorische Chemie • Oligosaccharide • Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1274–1277



Elektronische und sterische Eigenschaften der Substituenten am Amidstickstoffatom bestimmen Ausbeute und Geschwindigkeit der Kreuzmetathese zwischen einer Vielzahl α,β -ungesättigter Amide und Olefinen mit **1** als Katalysator. Dies ist auf die Desaktivierung des Katalysators durch Chelatbildung zwischen der Carbonylgruppe und dem Metallzentrum zurückzuführen. Mit einer höheren Katalysatorbeladung jedoch lässt sich der Chelateffekt kompensieren.



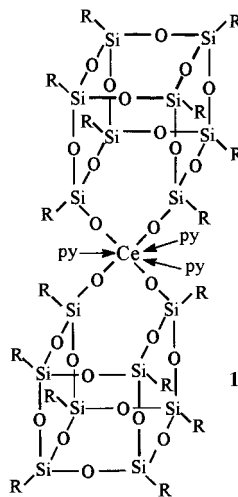
T.-L. Choi, A. K. Chatterjee,
R. H. Grubbs* 1317–1319

Synthesis of α,β -Unsaturated Amides by Olefin Cross-Metathesis

Stichwörter: Amide • Chelate • Kreuzkupplungen • Metathese • Ruthenium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1277–1279

Der diamagnetische Ce^{IV}-Komplex 1 ist das Hauptprodukt der Umsetzungen der Ce^{III}-Verbindungen [Ce{N(SiMe₃)₂}]₃ und CeCl₃ in Gegenwart von Pyridin (py) mit zwei Äquivalenten des polyedrischen Silsesquioxans (c-C₆H₁₁)₈Si₈O₁₁(OH)₂. **1** ist ein potentiell homogenes Analogon der Kieselgel-getragerten Seltenerdmetall-Katalysatoren, und seine neuartige Synthese könnte einen Weg auch zu anderen Metallasilsesquioxanen weisen. R = Cyclohexyl.



Y. K. Gun'ko,* R. Reilly,
F. T. Edelmann,*
H.-G. Schmidt 1319–1321

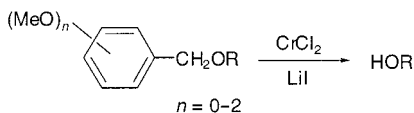
The First Ce^{IV} Metallasilsesquioxane Complex: [Ce{(c-C₆H₁₁)₈Si₈O₁₃}]₂(py)₃

Stichwörter: Cer • Katalysatoren • O-Liganden • Silicium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1279–1281



CrCl₂/LiI spaltet selektiv Benzylether und methoxysubstituierte Benzylether (siehe Schema), wobei deren Reaktivität in der Reihe C₆H₅CH₂OR < 4-MeOC₆H₄CH₂OR < 3,4-(MeO)₂C₆H₃CH₂OR < 2,6-(MeO)₂C₆H₃CH₂OR zunimmt. Bei der katalytischen Hydrierung wird dagegen C₆H₅CH₂OR leichter als 2,6-(MeO)₂C₆H₃CH₂OR gespalten, und bei der oxidativen Spaltung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) reagiert 3,4-(MeO)₂C₆H₃CH₂OR schneller als 2,6-(MeO)₂C₆H₃CH₂OR.



J. R. Falck,* D. K. Barma, R. Baati,
C. Mioskowski 1321–1323

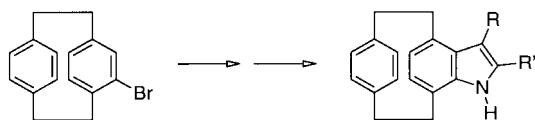
Differential Cleavage of Arylmethyl Ethers: Reactivity of 2,6-Dimethoxybenzyl Ethers

Stichwörter: Chemoselektivität • Chrom • Reduktionen • Schutzgruppen • Spaltungsreaktionen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1281–1283



Ausgefallene Wirkstoffkandidaten: Mit der Buchwald-Variante der Fischer-Indolsynthese gelang erstmals die Synthese von Indoloparacyclophanen (siehe Schema). Rezeptorbindungsstudien ergaben eindeutig, dass das doppellagige Molekülgerüst als effektives Aryl-Bioisoster fungieren kann.



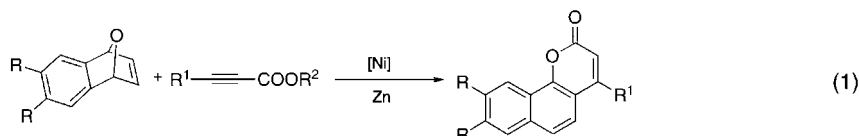
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1283–1285

B. Ortner, R. Waibel,
P. Gmeiner* 1323–1325

Indoloparacyclophanes: Synthesis and Dopamine Receptor Binding of a Novel Arylbioisostere

Stichwörter: Bioisostere • Cyclophane • Fischer-Indolisierung • Indole • Rezeptoren

7-Oxabenzonorbornadiene mit einer Reihe von Substituenten reagieren mit Propiolaten in Gegenwart von $[\text{NiBr}_2(\text{dppe})]$ (dppe = Bis(diphenylphosphanyl)-ethan) als Katalysatorvorstufe und Zinkpulver zu Benzocumarinderivaten [Gl. (1)]. Die Eintopfreaktionen werden bei 80°C in Acetonitril durchgeführt, und die Produkte entstehen in hoher Ausbeute und mit guter Regio- und Stereoselektivität.



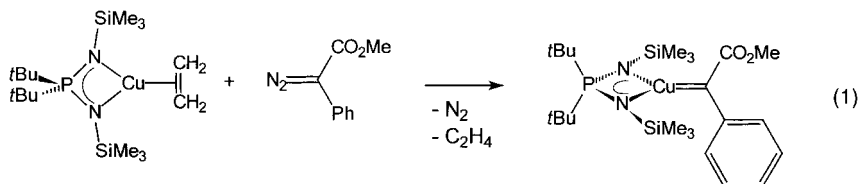
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1286–1288

D. K. Rayabarapu, T. Sambaiah,
C.-H. Cheng* 1326–1328

Nickel-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Cyclization of Oxanorbornenes with Alkyl Propiolates: A Novel Method for the Synthesis of Benzocoumarin Derivatives

Stichwörter: Alkene • Cumarine • Cyclisierungen • Nickel

Aus einem maßgeschneiderten Kupfer-Ethylenkomplex lassen sich in Lösung hochreaktive, in Cyclopropanierungen von Olefinen katalytisch aktive $\text{d}^{10}\text{-ML}_3$ -Kupfer(I)-Carbenkomplexe synthetisieren [Gl. (1)], die in situ eindeutig charakterisiert wurden. Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser neuartigen Substanzklasse ließen sich NMR-spektroskopisch ableiten.



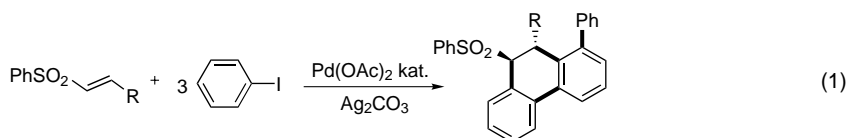
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1288–1290

B. F. Straub, P. Hofmann* .. 1328–1330

Copper(I) Carbenes: The Synthesis of Active Intermediates in Copper-Catalyzed Cyclopropanation

Stichwörter: Carbenkomplexe • Cyclopropanierungen • Diazoverbindungen • Kupfer • N-Liganden

Vier C-C-Bindungen werden in einem Schritt geknüpft bei einer Vier-Komponenten-Kaskadenreaktion. 1-Phenyl-9-phenylsulfonyl-9,10-dihydrophenanthrene entstehen bei dieser palladiumkatalysierten Heck-artigen Reaktion von α,β -ungesättigten Phenylsulfonen mit drei Äquivalenten Iodobenzol in Gegenwart von Ag_2CO_3 [Gl. (1)].



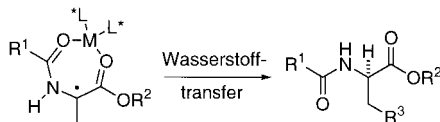
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1291–1293

P. Mauleón, I. Alonso,
J. C. Carretero* 1331–1333

Unusual Palladium-Catalyzed Cascade Arylation of α,β -Unsaturated Phenyl Sulfones under Heck Reaction Conditions

Stichwörter: Heck-Reaktion • Metallacyklen • Palladium • Phenanthrene • Sulfone

Glycinradikale gehen aus der 1,4-Addition von Radikalen an Dehydroalaninderivate hervor, die durch chirale Lewis-Säuren (L^*) komplexiert werden. Nach anschließendem enantioselectivem Wasserstofftransfer werden α -Aminosäuren mit ee -Werten zwischen 27 und 85 % erhalten (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1293–1296

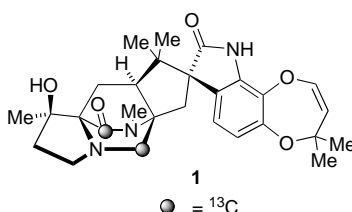
M. P. Sibi,* Y. Asano,
J. B. Sausker 1333–1336

Enantioselective Hydrogen Atom Transfer Reactions: Synthesis of N -Acyl- α -Amino Acid Esters

Stichwörter: Aminosäuren • Asymmetrische Synthesen • Lewis-Säuren • Radikalreaktionen • Wasserstofftransfer

**„Das ist mein Weg, welches ist Dein Weg?“**

– dieses Nietzsche-Zitat klingt fast wie ein Motto bei der Aufklärung von Biosynthesewegen, wenn es darum geht, einen gemeinsamen biogenetischen Ursprung zweier Naturstoffe zu ermitteln. Ein doppelt ^{13}C -markiertes Isotopomer eines Metaboliten der Biosynthese des starken Anthelminthikums Paraherquamid **1** wurde durch *Penicillium fellutanum* in dieses eingebaut. Dieses Ergebnis wird im Hinblick auf einen einheitlichen Biosynthesepfad der Paraherquamide und VM55599 diskutiert.



E. M. Stocking, J. F. Sanz-Cervera,
R. M. Williams* 1336–1338

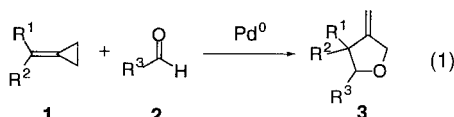
Studies on the Biosynthesis of
Paraherquamide: Synthesis and
Incorporation of a Hexacyclic Indole
Derivative as an Advanced Metabolite

Stichwörter: Biosynthese • Diels-Alder-Reaktion • Isotopenmarkierung • Metaboliten • Naturstoffe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1296–1298

**Mehrfach substituierte Tetrahydrofurane**

entstehen bei der [3+2]-Cycloaddition von Alkyliden-cyclopropanen **1** mit Aldehyden **2** [Gl. (1)]. Bei dieser Reaktion wird die $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -Bindung des Cyclopropanrings gespalten, und die 3-Methylentetrahydrofuran-Derivate **3** werden in guten Ausbeuten erhalten.



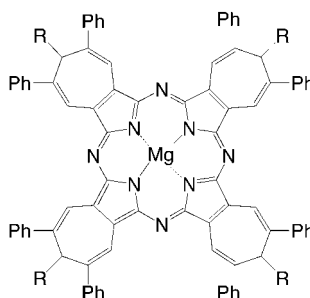
I. Nakamura, B. H. Oh, S. Saito,
Y. Yamamoto* 1338–1340

Novel [3+2] Cycloaddition of
Alkylidenecyclopropanes with Aldehydes
Catalyzed by Palladium

Stichwörter: Aldehyde • Cycloadditionen • Heterocyclen • Palladium • Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1298–1300

Größe und Symmetrie des π -Elektronensystems von Phthalocyanin-Analoga mit vier anellierten Cycloheptatrien- statt Benzolringen (siehe Bild, $\text{R}=\text{H}$ oder Ph) ändern sich bei (wiederholter) Dehydrierung und Hydrierung.



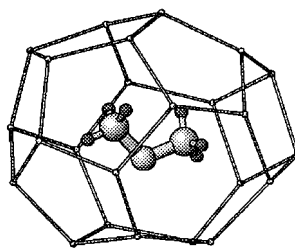
N. Kobayashi,* T. Nonomura,
K. Nakai 1340–1343

A Seven-Membered Carbon-Ring-Fused
Phthalocyanine Analogue in which the
 π System Changes during
Dehydrogenation/Hydrogenation Cycles

Stichwörter: Dehydrierungen • Hydrierungen • Phthalocyanine • Redoxchemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1300–1303

Ausschließlich hydrophobe Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und Wasser liegen im hier vorgestellten Clathrathydrat vor, das Dimethylether in drei verschiedenen Käfigen enthält. Bei einem der Käfige (siehe Bild) handelt es sich um ein zuvor noch nicht beschriebenes Tetrakaidekaeder ($4^15^106^3$).



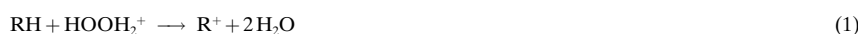
K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe,
J. A. Ripmeester* 1343–1345

A Dense and Efficient Clathrate Hydrate
Structure with Unusual Cages

Stichwörter: Clathrate • Hydrate • Supramolekulare Chemie • Wasser • Wirt-Gast-Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1303–1305

Ein einfacher Hydridtransfer, bei dem Alkylkationen entstehen, erfolgt, wenn isoliertes protoniertes Wasserstoffperoxid (HOOH_2^+) die C-H-Bindungen von Alkanen (außer Methan) angreift [Gl. (1)]. Die chemischen Eigenschaften von HOOH_2^+ , das im Übrigen Modellcharakter für biologische Systeme haben könnte, wurden erstmals untersucht.



Å. M. Leere Øiestad, A. C. Petersen,
V. Bakken, J. Vedde,
E. Uggerud* 1345–1349

The Oxidative Power of Protonated
Hydrogen Peroxide

Stichwörter: C-H-Aktivierung • Ionen-Molekül-Reaktionen • Oxidationen • Peroxide • Protonierungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1305–1309



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Inhalt

A Chemical History Tour	Arthur Greenberg	<i>P. Laszlo</i> 1351
Design and Analysis in Chemical Research	Roy L. Tranter	<i>H. Kubinyi</i> 1352
Handbook of Molecular Descriptors	Roberto Todeschini, Viviana Consonni	<i>M. Wiese</i> 1353
Partical Capillary Electrophoresis	Robert Weinberger	<i>H. Engelhardt</i> 1353
Automated Synthetic Methods for Speciality Chemicals	W. Hoyle	<i>H.-U. Blaser, M. Studer</i> 1354
Catalysis and Zeolites	Jens Weitkamp, Lothar Puppe	<i>A. Corma</i> 1354
Modern Amination Methods	Alfredo Ricci	<i>G. Boche</i> 1355
Chemical Topology	Daniel Bonchev, Dennis H. Rouvray	<i>P. Fowler</i> 1356



WEB SITES

http://www.h2fc.com und http://www.fuelcells.org	Brennstoffzellen: Grundlagen, Anwendung und Markt	<i>L. Carrette</i> 1157
--	--	-------------------------------

BERICHTIGUNG

In der Beschreibung des Titelbildes von Heft 4 auf S. 657 muss es statt $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ heißen: $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

SERVICE

• VIPs	1183	• Stichwortregister	1358
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	1195	• Autorenregister	1359
• Wer? Was? Wo?	A47	• Vorschau	1360
• Stellenanzeigen	A53		

Heft 6, 2001 wurde am 14. März online veröffentlicht.

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