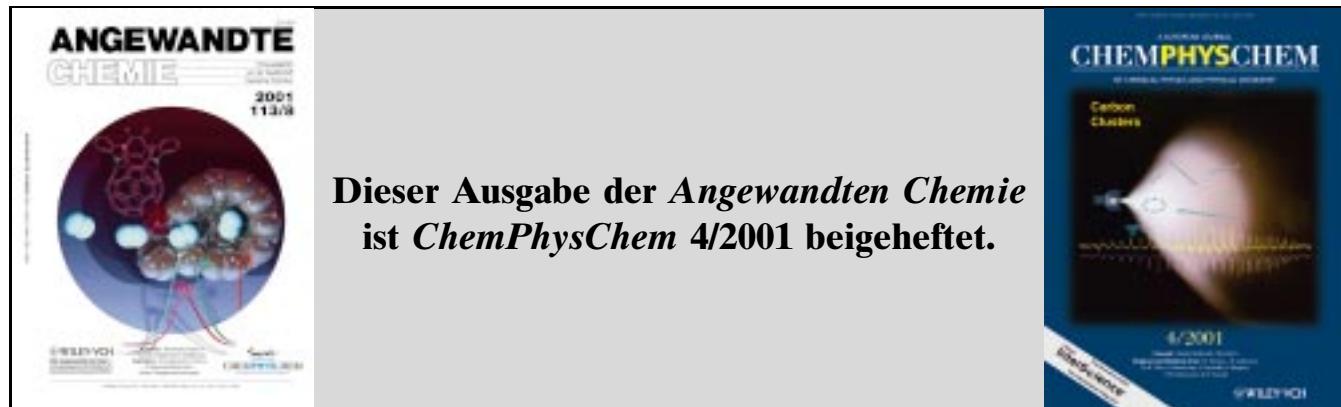


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/8

Seite 1361 – 1604



TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt den Vorgang der Wasserstoff- und Heliuminsertion/abgabe, der erstmals mit einem offenen Fullerenderivat (im Hintergrund angedeutet) gelang. Die experimentelle Aktivierungsbarriere für die Heliumdekomplexierung konnte bestimmt werden; sie ist sehr gut mit dem berechneten Wert (Dichtefunktionaltheorie) in Einklang. Die Barriere für die Komplexierung/Dekomplexierung von H_2 ist interessanterweise fast doppelt so groß wie die bei Helium, wie das Energiediagramm im Vordergrund illustriert. Der Grund für den Unterschied ist die größere, gestreckte Oberfläche von H_2 , das stärkere van-der-Waals-Wechselwirkungen im Übergangszustand eingeht als Helium, obwohl beide Atome denselben Radius haben. Mehr über diesen Prozess erfahren Sie in dem Beitrag von Rubin, Houk, Saunders, Cross et al. auf S. 1591 ff.

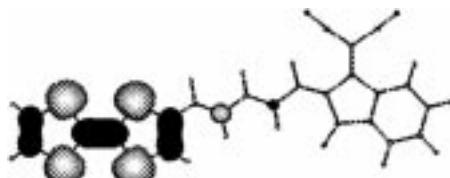


Bessere Vorhersagen der Geschwindigkeitskonstanten von Radikaladditionen an Alkene lassen sich auf der Grundlage neuer, einfacher und physikalisch sinnvoller, allerdings nichtlinearer Gleichungen machen. Ausgehend von repräsentativen Datenserien und dem anschaulichen Zustandskorrelationsdiagramm für Radikaladditionen wurden die steuernden Einflüsse neu und stringenter quantifiziert. Die Ergebnisse führen zu einer teilweisen Revision der zuvor formulierten qualitativen Regeln und zeigen deutlicher, wie Reaktionsenthalpie, Ladungsübertragungen sowie sterische Effekte der Substituenten die Energiebarrieren der Reaktionen verändern.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1340–1371

Modifizierte TTF-Derivate zeigen neben elektrischer Leitfähigkeit auch andere interessante Eigenschaften, z. B. NLO-Eigenschaften im Falle des TTF-Derivats, dessen mit PM3 berechnete Struktur hier gezeigt ist. Die Entwicklung der letzten Jahre zeugt von neuen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1372–1410



H. Fischer,* L. Radom 1380–1414

Was steuert die Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an Alkene? – Antworten auf experimenteller und theoretischer Grundlage

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Additionen · Kinetik · Radikalreaktionen

J. L. Segura, N. Martín* 1416–1455

Neue Konzepte in der Tetrathiafulvalenchemie

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme · Elektronentransfer · Materialwissenschaften · Supramolekulare Chemie · Tetrathiafulvalene

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.

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. Duchaussay, P. Sizun, J.-P. Hérault, J.-M. Herbert, M. Petitou,* P. Sinay*



Cyclic Dimers of Metallocporphyrins 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

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. Dalcanale,* D. N. Reinhoudt*

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

D. Lentz,* S. Willemse

Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions

T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita*

Natürliche $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse erlauben die Zuordnung von Terpenen zur Methylerythritphosphat- oder zur Mevalonat-Route: dynamische Ressourcennutzung in induzierten Pflanzen

A. Jux, G. Gleixner, W. Boland*

Georg Wittig – was weiß man noch über sein Werk? Die Wittig-Reaktion und auch Dehydrobenzol werden genannt, wenn man jüngere Chemiker auf Wittig anspricht. Aber so wegweisende Entdeckungen wie die des Halogen/Metall-Austauschs oder der dirigierten *ortho*-Metallierung und die wichtigen Experimente zur Chemie der Azaenolate oder der komplexen Basen fallen nur noch den „Oldtimern“ ein. Hier sei deswegen noch einmal auf die Bedeutung von Wittigs Beiträgen für die Chemie des 21. Jahrhunderts hingewiesen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1411–1416

R. W. Hoffmann * 1457–1462

Wittig und sein Werk – über den 100. Geburtstag hinaus von Bedeutung

Stichwörter: Arine • Biographien • Metallierungen • Wittig-Reaktionen • Ylide

HIGHLIGHTS

Sulfatreduzierende Bakterien oxidieren Phosphit (P^{III}) zu Phosphat (P^{V}). Dies wurde an Isolaten dieser vielseitigen, in Meeressedimenten vorkommenden Bakterien nachgewiesen. Die Reaktion ist vielleicht Teil eines hypothetischen Phosphatkreislaufs. Möglicherweise wird die Gibbs-Oxidationsenergie über eine urtümliche stufenweise Substratphosphorylierung als energiereiches Acylphosphat konserviert. Im Meeresboden vor der Küste von Oregon wurden weitere sulfatreduzierende Organismen entdeckt, die in Syntrophe mit methanogenen Archaeabakterien Methan unter Bildung von Sulfid anaerob zu CO_2 oxidieren können.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1417–1418

W. Buckel * 1463–1464

Anorganische Chemie in Meeressedimenten

Stichwörter: Archaeabakterien • Bioanorganische Chemie • Phosphitoxidation • Redoxchemie • Sulfatreduktion

Doch kein abgeschlossenes Kapitel: Schwingungsstabile, neutrale Argonverbindungen im Grundzustand sowie neue Meilensteine in der Chemie des Xenons kündigen eine Renaissance der Edelgaschemie an.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1419–1421

K. O. Christe * 1465–1467

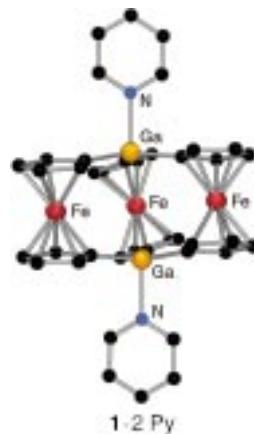
Die Renaissance der Edelgaschemie

Stichwörter: Argon • Edelgase • Fluor • Hypervalente Verbindungen • Xenon

ZUSCHRIFTEN

Einem Karussell ähnelt die Struktur der Titelverbindung $[1 \cdot 2\text{Py}]$ (siehe Bild), der ersten Verbindung eines neuen Strukturtyps, die durch hochselektive Kondensationsreaktionen aus dem ebenfalls neuartigen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]$ hergestellt wurde. Als Zwischenprodukt bildet sich das erste galliumverbrückte $[m.m]$ Ferrocenophan $[(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2)_2\{\text{GaMe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}]$, das sich auch gezielt herstellen und durch Erwärmen in $[1 \cdot 2\text{Py}]$ überführen lässt. Für $[1 \cdot 2\text{Py}]$ und die durch Donoraustausch erhaltenen Komplexe $[1 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]$ und $[1 \cdot 2\text{DMSO}]$ bieten sich interessante Einsatzmöglichkeiten an. So kann $[1 \cdot 2\text{DMSO}]$ beispielsweise reversibel zum Mono-, Di- und Trikation oxidiert werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1424–1427



P. Jutzi,* N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler 1470–1473

$[(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2)_2\{\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2]$ – ein dreikerniges galliumverbrücktes Ferrocenophan mit Karussellstruktur

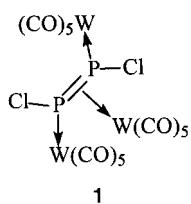
Stichwörter: Elektrochemie • Ferrocenophane • Gallium • Gemischtvalente Verbindungen • Karussellstrukturen

Eine Hilfe beim Sequenzieren des menschlichen Genoms wären Methoden, mit denen einzelne Kopien von DNA entschlüsselt werden können. Diese sollten den Sequenzierungsprozess beschleunigen – wenn alle Basen innerhalb der DNA mit eindeutigen Fluoreszenzmarkierungen versehen werden könnten. Die hier vorgestellte vollständige Markierung der Pyrimidinbasen eines Stranges könnte eine erste Lösung dafür sein.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1427–1429

Im Unterschied zum *cis*-konfigurierten N_2F_2 sind die analogen Phosphorsubhalogenide, P_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), Dichtefunktionaltheorieberechnungen zufolge *trans*-konfiguriert. Es gelang nun erstmals, Dichlordiphosphen in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen in Form des Komplexes **1** zu stabilisieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1443–1445



S. Brakmann,*
S. Löbermann 1473–1476

Hochgradige Markierung von DNA:
Herstellung und Charakterisierung des
Substrats für eine Einzelmolekül-
Sequenzierung

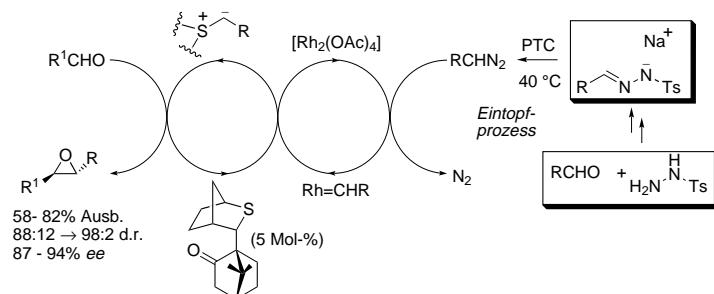
Stichwörter: Fluoreszenz · Nucleotide ·
Polymerasen · Sequenzanalyse

U. Vogel, G. Stößer,
M. Scheer* 1476–1478

Die komplexchemische Stabilisierung von
Dichlordiphosphen

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen
· Phosphene · P-Liganden · Wolfram

Ein praktischer, allgemein anwendbarer und konvergenter Weg zu Epoxiden unter Kontrolle der relativen und der absoluten Konfiguration wurde dadurch erreicht, dass das reaktive Intermediat (die Diazoverbindung) *in situ* aus einem Tosylhydrazon-Salz (siehe Schema, PTC = Phasentransferkatalysator) gebildet wurde. Hohe Ausbeuten, hohe Diastereomerieverhältnisse und hohe Enantioselektivitäten konnten mit nur 5 Mol-% eines neuartigen, stabilen chiralen Sulfids in Verbindung mit 0.5 Mol-% $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ erzielt werden.



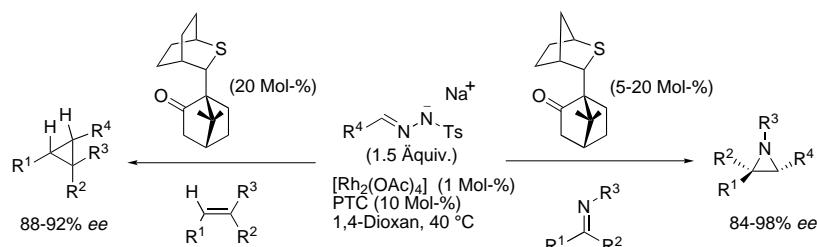
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1430–1433

V. K. Aggarwal,* E. Alonso, G. Hynd,
K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Porcelloni,
J. R. Studley 1479–1482

Katalytische asymmetrische
Epoxidierung von Aldehyden mit
Schwefel-Yliden und *in situ* hergestellten
Diazoverbindungen

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
Diazoverbindungen · Epoxidierungen ·
Schwefel-Ylide

Imine und Alkene können unter Verwendung von Tosylhydrazon-Salzen sowie katalytischen Mengen eines chiralen Sulfids (5–20 Mol-%) und eines Metallkatalysators (1 Mol-%) zu den entsprechenden Aziridinen und Cyclopropanen in guten Ausbeuten sowie mit guten Diastereo- und Enantioselektivitäten umgesetzt werden (siehe Schema, PTC = Phasentransferkatalysator). Dieses Verfahren ist besonders für die Synthese konformativ fixierter Cyclopropylaminosäuren geeignet, die in nur drei Stufen mit 100% ee aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen zugänglich sind.



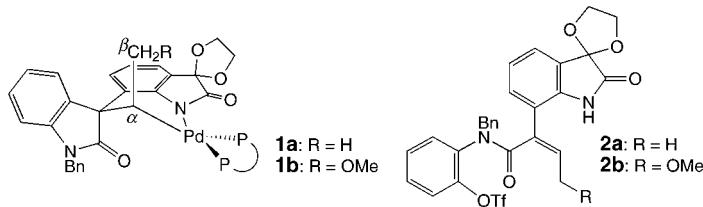
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1433–1436

V. K. Aggarwal,* E. Alonso, G. Fang,
M. Ferrara, G. Hynd,
M. Porcelloni 1482–1485

Verwendung chiraler Sulfide zur
katalytischen asymmetrischen
Aziridinierung und Cyclopropanierung
mit *in situ* gebildeter Diazokomponente

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
Aziridinierungen · Cyclopropanierungen ·
Diazoverbindungen · Schwefel-Ylide

 **Trotz dreier konformativ zugänglicher β -H-Atome** ist der Palladacyclus **1a** eine isolierbare Zwischenstufe der asymmetrischen Heck-Cyclisierung von **2a**. Der Komplex **1a** ist in Gegenwart des Hydrotriflatsalzes von 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin stabil, doch wird er in das Heck-Produkt, ein Oxindol, überführt, wenn er mit dem acideren Hydrotriflatsalz von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin umgesetzt wird. Von der Heck-Cyclisierung von **2b** wird entsprechend angenommen, dass die palladacyclische Zwischenstufe **1b** durchlaufen wird, wobei in diesem Fall eine β -Methoxideliminierung erfolgt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1439–1442

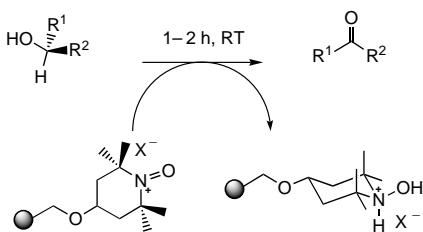
M. Oestreich, P. R. Dennison,
J. J. Kodanko,
L. E. Overman * 1485–1489

Vereitelte β -Hydrideliminierung:
Abfangen der
Alkylpalladiumzwischenstufe einer
asymmetrischen intramolekularen
Heck-Reaktion

Stichwörter: Alkaloide ·
Asymmetrische Katalyse ·
Cyclisierungen · Heck-Reaktionen ·
Palladium

Die festphasenunterstützte Oxidation von Alkoholen wurde sehr effizient mit Oxoammoniumsalzen, den reaktiven Intermediaten bei TEMPO-Oxidationen, durchgeführt (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxyl). Die hochreaktiven Salze (siehe Schema; X = Br, Cl) konnten auf dem polymeren Träger hergestellt und isoliert werden und wurden zur Umsetzung von Einzelverbindungen wie auch von komplexen Alkoholgemischen verwendet.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1436–1439



S. Weik, G. Nicholson, G. Jung,
J. Rademann * 1489–1492

Oxoammoniumharze als metallfreie,
hochreaktive, vielseitige polymere
Oxidationsreagentien

Stichwörter: Aldehyde ·
Festphasensynthesen · Ketone ·
Kombinatorische Chemie · Oxidationen

Und es gibt sie doch – Boridcarbide von Übergangsmetallen, wie Nb₃B₃C, Nb₄B₃C₂, Nb₇B₆C₄ und Nb₇B₆C₃, konnten durch Umsetzung in Cu/Al-Schmelzen erhalten werden. Ihre Kristallstrukturen lassen sich nach einem einfachen Bauprinzip auf die binären Komponenten NbC und Nb₂B₃ bzw. Nb₃B₄ zurückführen.

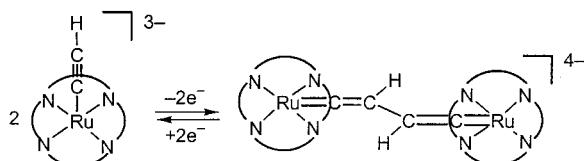
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1445–1448

H. Hillebrecht,*
K. Gebhardt 1492–1495

Kristallstrukturen aus dem Baukasten:
die ersten Boridcarbide des Niobs

Stichwörter: Boridcarbide ·
Festkörperstrukturen · Niob ·
Strukturaufklärung

 **Durch eine Protonen-Transfer-Reaktion** unterstützt ein Porphyrinogen die Transformation von terminalen Acetylenen in Ru-Vinylidene, welche die Ausgangsverbindungen für verschiedene Ru-Carbene und Ru-Cumulene sind. Das Schema mit dem stilisierten Porphyrinogen zeigt die reversible Umwandlung eines Acetylids in eine Divinyliden-Einheit.



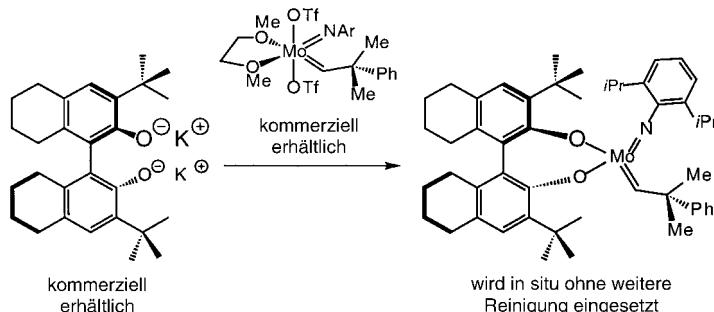
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1449–1452

L. Bonomo, C. Stern, E. Solari,
R. Scopelliti, C. Floriani * .. 1497–1500

Acetylenes Rearranging on Ruthenium –
Porphyryinogen and Leading to
Vinylidene and Carbene Functionalities

Stichwörter: Carbene · Cumulene ·
Porphyryinogene · Ruthenium ·
Vinylidenliganden

Hier braucht man keine Handschuhbox mehr! Aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen kann ein neuer Katalysator für die Olefin-Metathese hergestellt werden, der mindestens so wirkungsvoll und selektiv wie die bisher bekannten ist. Dieser benutzerfreundliche Katalysator wird *in situ* hergestellt (siehe Schema), eine Isolierung ist nicht nötig, es kann ohne Handschuhbox gearbeitet werden, und es werden Reaktivitäten und Enantiomerenüberschüsse erzielt, die bisher nur mit einer mehrfachen Katalyse erreicht werden konnten.



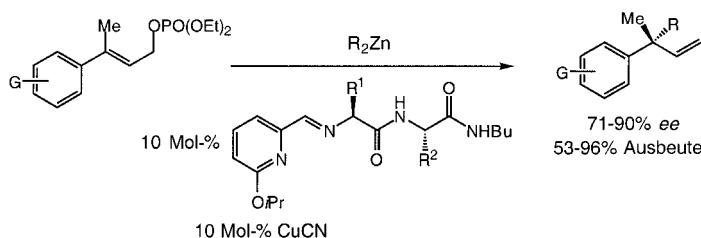
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1452–1456

S. L. Aelts, D. R. Cefalo,
P. J. Bonitatebus, Jr., J. H. Houser,
A. H. Hoveyda,*
R. R. Schrock * 1500–1504

A Readily Available and User-Friendly
Chiral Catalyst for Efficient
Enantioselective Olefin Metathesis

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Chirale Komplexe • Enantioselektivität •
Metathese • Molybdän

Höchste Enantioselektivität mit Dialkylzink: Quartäre Kohlenstoffzentren können enantioselektiv durch Cu-katalysierte allylische Substitution in Gegenwart von Pyridinylpeptid-Liganden und Dialkylzink erzeugt werden (siehe Bild). Das Baukastenprinzip dieser neuen Klasse von chiralen Liganden kann zur Optimierung der Reaktivität und Selektivität genutzt werden.



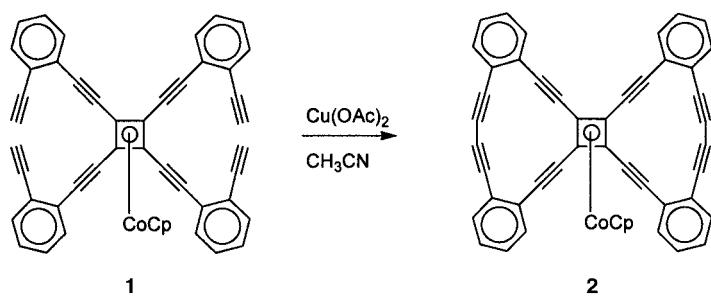
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1456–1460

C. A. Luchaco-Cullis, H. Mizutani,
K. E. Murphy,
A. H. Hoveyda * 1504–1508

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

Stichwörter: Allylische Substitutionen •
Asymmetrische Katalyse •
Chirale Liganden • Kupfer •
Peptid-Liganden

Die Metamorphose der Tetraethinyl-Verbindung **1** durch zweifachen, Cu-katalysierten Ringschluss führt in hoher Ausbeute (94 %) zu dem – an einen Schmetterling erinnernden – Cyclobutadien-Komplex **2**. Durch röntgenkristallographische Untersuchungen am Einkristall konnte gezeigt werden, dass der große organische Ligand nicht planar ist, sondern eine konkav Topologie aufweist.



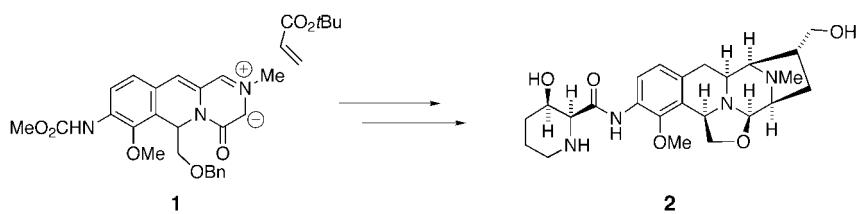
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1460–1463

M. Laskoski, G. Roidl, M. D. Smith,
U. H. F. Bunz * 1508–1511

Concave Butterfly-Shaped
Organometallic Hydrocarbons?

Stichwörter: Alkine • Alkinkomplexe •
C-C-Kupplungen • Cobalt •
Makrocyclen

Der vierte von fünf Ringen im polycyclischen Teil des antitumorwirksamen Antibiotikums (*-*)-Tetrazomin **2** wurde durch eine effiziente 1,3-dipolare Cycloaddition an das Azomethin-Ylid **1** aufgebaut. Im Rahmen der hier beschriebenen ersten Totalsynthese von **2** wurde auch dessen absolute Konfiguration ermittelt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1463–1465

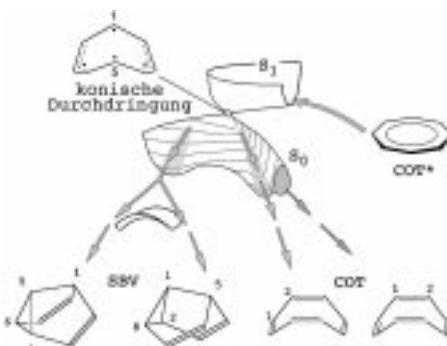
J. D. Scott, R. M. Williams* 1511–1513

Total Synthesis of (*-*)-Tetrazomine and Determination of Its Stereochemistry

Stichwörter: Alkaloide · Cycloadditionen · Naturstoffe · Totalsynthesen · Tumorthерапеutика

Eine mechanistische Sichtweise der Desaktivierung von photochemisch angeregtem Cycloocta-1,3,5,7-tetraen (COT*) über eine konische Durchdringung (siehe Schema) bieten Ab-initio-Untersuchungen. Eine Konsequenz dieser Desaktivierung ist, dass die Bildungen von Semi-bullvalen (SBV) und dem doppel-bindungsverschobenen COT-Isomer miteinander verknüpft sind. Experimentelle Daten sowohl für die Gase als auch für die Flüssigphase werden erklärt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1466–1468

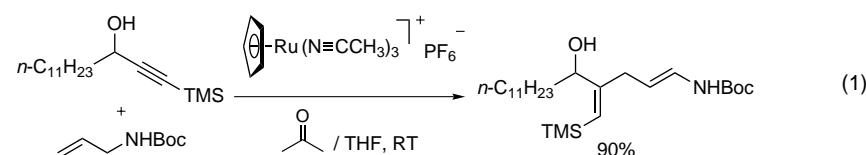


M. Garavelli,* F. Bernardi, V. Moliner, M. Olivucci* 1514–1516

Intrinsically Competitive Photoinduced Polycyclization and Double-Bond Shift through a Boatlike Conical Intersection

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Alkene · Computerchemie · Photochemie · Übergangszustände

Hier wird kein Kohlenstoffatom vergeudet: Di- oder trisubstituierte Alkene mit einer terminalen Enamidgruppe werden rutheniumkatalysiert durch eine atomökonomische Kettenverlängerung eines Alkins mit einem Allylamid mit definierter Konfiguration hergestellt (siehe Gleichung (1) für ein Beispiel; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, TMS = Trimethylsilyl).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1468–1471

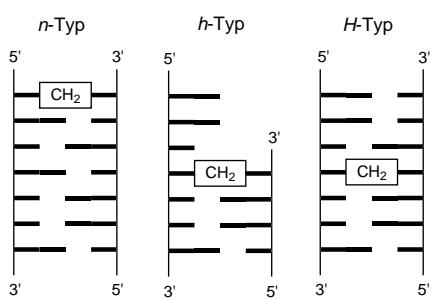
B. M. Trost,* J.-P. Surivet ... 1516–1519

An Atom-Economic Three-Carbon Chain Extension to Give Enamides

Stichwörter: Alkine · Enamide · En-Reaktionen · Homogene Katalyse · Synthesemethoden

Brücken bauen: Antiparallele DNA-Oligomere (*n*-, *h*- und *H*-Typ, siehe Bild) können in einer Festphasensynthese hergestellt werden. Diese Oligomere sind Beispiele für methylenverbrückte Basenpaar-Modelle, deren konformativale Beweglichkeit auch nach der Basenpaarung erhalten bleibt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1471–1475

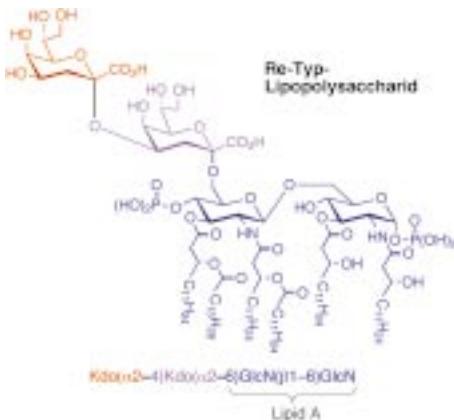


H.-Yu. Li, Y.-L. Qiu, E. Moyroud, Y. Kishi* 1519–1523

Synthesis of DNA Oligomers Possessing a Covalently Cross-Linked Watson–Crick Base Pair Model

Stichwörter: Festphasensynthesen · Nucleoside · Nucleotide · Oligonucleotide · Watson-Crick-Basenpaare

Drei aufeinander folgende effiziente Glycosylierungen ausgehend von D-Glucosamin sind Teil der ersten Totalsynthese des Re-Typ-Lipopolysaccharids aus *Escherichia coli*, eines der einfachsten Lipopolysaccharide, die auf der Oberfläche lebender Bakterien nachgewiesen wurden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1475–1480

H. Yoshizaki, N. Fukuda, K. Sato,
M. Oikawa,* K. Fukase, Y. Suda,
S. Kusumoto* 1523–1528

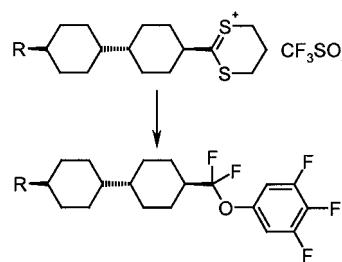
First Total Synthesis of the Re-Type Lipopolysaccharide

Stichwörter: Glycolipide ·
Glycosylierungen · Lipopolysaccharide ·
Naturstoffe · Totalsynthesen



Die Insertion einer Difluoroxymethen-Brücke in die mesogene Kernstruktur einer auf Phenylcyclohexan basierenden Verbindung (siehe Bild) führt zu einer neuen Klasse von Flüssigkristallen, die eine überraschende und bislang beispiellose Verbesserung aller anwendungsrelevanten Eigenchaften aufweist. Eine neue Methode erlaubt die einfache und im großen Maßstab durchführbare Herstellung einer Vielzahl von Substanzen mit einer α,α -Difluoralkylether-Einheit.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480–1484

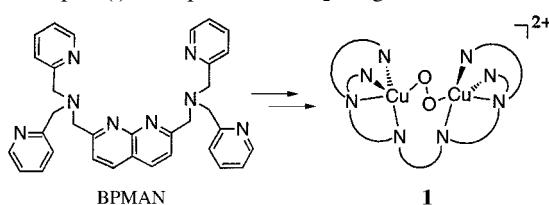


P. Kirsch,* M. Bremer, A. Taugerbeck,
T. Wallmichrath 1528–1532

Difluorooxymethylene-Bridged Liquid Crystals: A Novel Synthesis Based on the Oxidative Alkoxydifluorodesulfuration of Dithianium Salts

Stichwörter: Desulfurierung · Fluor ·
Flüssigkristalle · Mesogene · Schwefel

Nur 2.84 Å beträgt der Kupfer-Kupfer-Abstand in dem (μ -1,2-Peroxo)dikupfer(II)-Komplex **1**, der als zusätzliche verbrückende Einheit nur 1,8-Naphthyridin enthält. Der Cu-Cu-Abstand wurde durch Röntgenabsorptions-Feinstrukturuntersuchungen bestimmt. **1** konnte durch Reaktion des aus BPMAN erhaltenen Dikupfer(I)-Komplexes mit O_2 hergestellt werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1484–1487

C. He, J. L. DuBois, B. Hedman,*
K. O. Hodgson,*
S. J. Lippard* 1532–1535

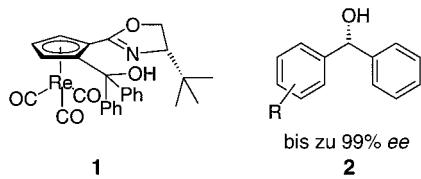
A Short Copper–Copper Distance in a (μ -1,2-Peroxo)dicopper(II) Complex Having a 1,8-Naphthyridine Unit as an Additional Bridge

Stichwörter: EXAFS-Spektroskopie ·
Kupfer · Metall-Metall-Wechselwirkungen · N-Liganden · Peroxide



Das neue planar-chirale Cyathetren **1** wurde als nützliche Vorstufe eines Katalysators identifiziert, der die asymmetrische Synthese von Diarylmethanolen **2** durch Phenyllierung von Aldehyden katalysiert. **1** liefert bessere oder mindestens ebenso hohe Enantioselektivitäten wie das entsprechende Ferrocenderivat, selbst bei Reduzierung der Katalysatormenge auf bis zu 2 Mol-%.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1488–1490



C. Bolm,* M. Kesselgruber, N. Hermanns,
J. P. Hildebrand, G. Raabe .. 1536–1538

Application of a Planar Chiral η^5 -Cyclopentadienylrhodium(I)tricarbonyl Complex in Asymmetric Catalysis: Highly Enantioselective Phenyl Transfer to Aldehydes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse ·
Diarylmethanole · Rhenium · Zink

Die Anodisierung von Aluminium mit H₂SO₄ auf einem Si-Substrat führt zur Bildung individueller Aluminiumoxid-Nanoröhren (ANTS). Das Bild zeigt eine ANT mit einer

Länge von 650 nm sowie Innen- und Außendurchmessern von 12 bzw. 35 nm. Genaue transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die ANTs vollständig abgelöste Zellen des porösen anodisierten Aluminiumfilms sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1490–1493



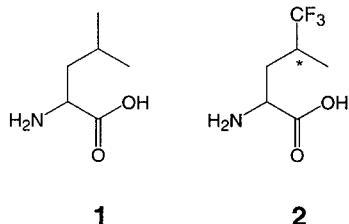
L. Pu,* X. Bao, J. Zou,
D. Feng 1538–1541

Individual Alumina Nanotubes

Stichwörter: Aluminium · Elektrochemie · Nanostrukturen · Oxidationen · Silicium

Das Wildtyp-Protein denaturiert unter Bedingungen, bei denen die Sekundär- und Tertiärstruktur der fluorierten Variante stabil bleiben. Dies ist auf den Einbau von 5',5',5'-Trifluorleucin **2** anstelle von Leucin **1** in ein Leucin-Reißverschluss-Protein bei der Biosynthese von *E. coli* zurückzuführen. Fluorierung des hydrophoben Kerns eines Coiled-Coil-Proteins erhöht die Stabilität gegenüber thermischer und chemischer Denaturierung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1494–1496



Y. Tang, G. Ghirlanda, W. A. Petka,
T. Nakajima, W. F. DeGrado,
D. A. Tirrell * 1542–1544

Fluorinated Coiled-Coil Proteins
Prepared In Vivo Display Enhanced
Thermal and Chemical Stability

Stichwörter: Biosynthese · Circular dichroismus · Fluor · Helicale Strukturen · Proteinstrukturen

Unbewegliche solvatisierte Ionen wie NH₄⁺·NH₃ fungieren als kinetische Fallen, die verhindern, dass der Protonentransfer zwischen H₃O⁺ und NH₃ auf Eisoberflächen bei Temperaturen zwischen 85 und 140 K das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Mit einer Kombination aus der Streuung reaktiver Cs⁺-Ionen und der Massenspektrometrie ließ sich zeigen, dass alle an dieser Reaktion beteiligten Spezies (NH₃, NH₄⁺, H₂O und H₃O⁺) auf Eis koexistieren. Dieser Befund spricht dafür, dass metastabile Spezies auf Eisoberflächen erzeugt und kinetisch stabilisiert werden können und daher möglicherweise auch in der Chemie von Eispartikeln in der Stratosphäre und im interstellaren Raum eine Rolle spielen.

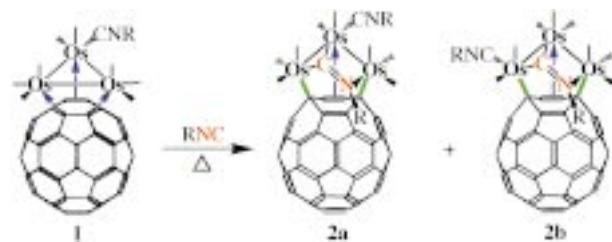
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1497–1500

S.-C. Park, K.-W. Maeng, T. Pradeep,*
H. Kang * 1545–1548

Unique Chemistry at Ice Surfaces:
Incomplete Proton Transfer in the
H₃O⁺–NH₃ System

Stichwörter: Eisoberfläche · Ion-Molekül-Reaktionen · Massenspektrometrie · Protonierungen

Einen 1,4-Cyclohexadien-artigen, bootförmigen Ring weist das C₆₀-Molekül mit der neuartigen $\mu_3\text{-}\eta^1,\eta^2,\eta^1$ -Bindungsweise vom σ -Typ in den Clustern **2a** und **2b** auf. Der Wechsel in der Koordination wurde durch die Insertion eines RNC-Liganden in eine Os-Os-Bindung des π -Typ-C₆₀-Komplexes **1** ausgelöst. R = CH₂C₆H₅.



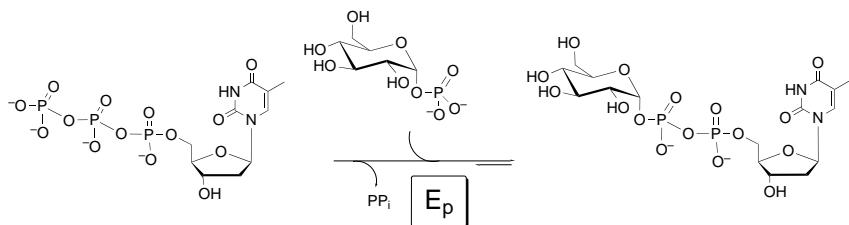
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1500–1502

H. Song, K. Lee, C. H. Lee, J. T. Park,*
H. Y. Chang, M.-G. Choi ... 1548–1550

First Example of the $\mu_3\text{-}\eta^1,\eta^2,\eta^1$ -C₆₀
Bonding Mode: Ligand-Induced
Conversion of π to σ C₆₀-Metal
Complexes

Stichwörter: Clusterverbindungen · Fullerene · Osmium

Mithilfe einer einzigartigen Thymidyltransferase (E_p) lassen sich Thymidin- und Uridin-5'-(aminodesoxy- α -D-hexopyranosyldiphosphate), -5'-(acetamidodesoxy- α -D-hexopyranosyldiphosphate) und sogar -5'-(aminodidesoxy- α -D-hexopyranosyldiphosphate) einfach synthetisieren, bei denen es sich um Aminoanaloga der Produkte der Reaktion von E_p in natürlichen Systemen handelt (siehe Schema).



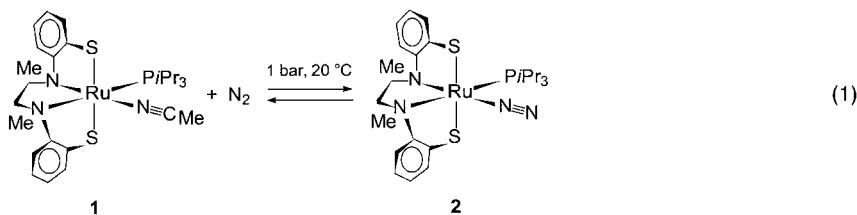
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1502–1505

J. Jiang, J. B. Biggins,
J. S. Thorson * 1550–1553

Expanding the Pyrimidine
Diphosphosugar Repertoire:
The Chemoenzymatic Synthesis of
Amino- and Acetamidoglucopyranosyl
Derivatives

Stichwörter: Enzymkatalyse ·
Glycosylphosphat · Nucleotide ·
Synthesemethoden · Transferasen

Die N_2 -Koordination an die Fe₇MoS₉-Cofaktoren von Nitrogenase wird seit langem als ein Schlüsselschritt der biologischen N_2 -Fixierung betrachtet, aber bisher ist es nie gelungen, diesen Schritt unter milden Bedingungen mit synthetischen Metall-Schwefel-Komplexen zu modellieren. Der Titelkomplex **2** ist ein erstes Beispiel. Er bildet sich aus N_2 und der CH₃CN-Vorstufe **1** unter Normalbedingungen [Gl. (1)].



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1505–1507

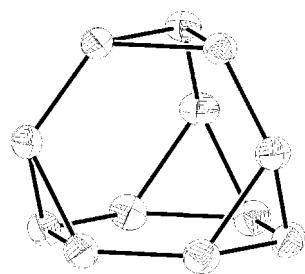
D. Sellmann,* B. Hautsch, A. Rösler,
F. W. Heinemann 1553–1555

[Ru(N_2)($PiPr_3$)('N₂Me₂S₂')]:
Coordination of Molecular N_2 to Metal
Thiolate Cores under Mild Conditions

Stichwörter: Distickstoffkomplexe ·
N-Liganden · Ruthenium ·
S-Liganden · Stickstoff-Fixierung

Kappt man die vier Spitzen eines Tetraeders, so gelangt man zur Struktur von Ge₁₂¹²⁻, dem größten isolierten Cluster eines Elements der 14. Gruppe (siehe Bild). Dieser Cluster liegt in der salzartigen Zintl-Phase RbLi₇Ge₈ vor. Durch Erhitzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis wurde diese Verbindung erhalten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1507–1510



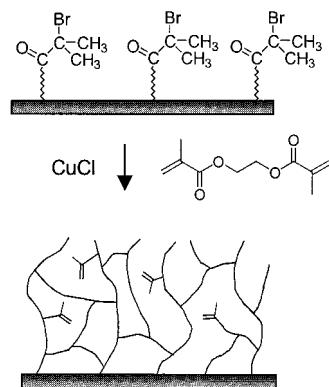
S. Bobev, S. C. Sevov * 1555–1558

Synthesis and Characterization of
RbLi₇Ge₈ with Isolated *closo*-[Li₄Ge₁₂]⁸⁻
Ions, Lithium-Capped Truncated
Tetrahedra of Ge₁₂¹²⁻

Stichwörter: Clusterverbindungen ·
Festkörperstrukturen · Germanium ·
Lithium · Zintl-Phasen

Oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation von Ethylenglycoldimethacrylat bei Raumtemperatur führt zu homogenen quervernetzten Polymerfilmen (siehe Bild). Bei dieser „lebenden“ Reaktion findet keine Polymerisation in der Lösung statt, sodass Physisorption verhindert wird und einheitliche quervernetzte Filme mit kontrollierbaren Filmdicken zwischen 3 und 300 nm entstehen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1510–1512

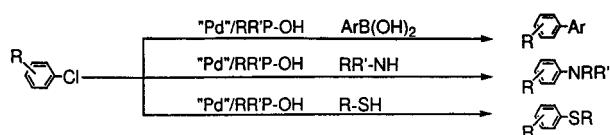


W. Huang, G. L. Baker,*
M. L. Bruening * 1558–1560

Controlled Synthesis of Cross-Linked
Ultrathin Polymer Films by Using
Surface-Initiated Atom Transfer Radical
Polymerization

Stichwörter: Atom-Transfer-Radikal-
Polymerisation · Dünne Filme ·
Oberflächenchemie · Polymerisationen ·
Radikale

Schnell und regioselektiv verläuft die nucleophile Substitution an nicht aktivierten Arylchloriden mit Phosphinigsäure(RR'POH)-Metall-Komplexen (siehe Bild), für die luftstabile Phosphanoxide (RR'P(O)H) sehr geeignete Liganden-Vorstufen sind. Diese Methode kann in leistungsfähigen Katalysecyclen genutzt werden, bei denen C-C-, C-N- und C-S-Bindungen gebildet werden.



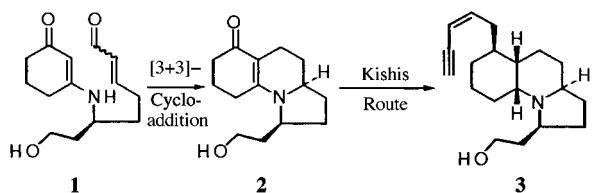
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1513–1516

G. Y. Li* 1561–1564

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

Stichwörter: Homogene Katalyse · Kombinatorische Chemie · Kreuzkupplungen · Palladium · Phosphanoxide

Komplexe Piperidin-Derivate wie **2** wurden durch eine formale intramolekulare [3+3]-Cycloaddition aus vinylogen Amiden mit angeknüpfter Enal-Einheit des Typs **1** erhalten. Der praktische Nutzen dieser Methode wurde anhand einer formalen Totalsynthese von (+)-Gephyrotoxin **3** demonstriert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1516–1518

L.-L. Wei, R. P. Hsung,* H. M. Sklenicka, A. I. Gerasyuto 1564–1566

A Novel and Highly Stereoselective Intramolecular Formal [3+3]Cycloaddition Reaction of Vinylogous Amides Tethered with α,β -Unsaturated Aldehydes: A Formal Total Synthesis of (+)-Gephyrotoxin

Stichwörter: Alkaloide · Amide · Cycloadditionen · Elektrocyclische Reaktionen · Synthesemethoden

Eine dominante ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Zentren des Kagomé-Gitters der Titelverbindung erfolgt über die verbrückenden Hydroxygruppen (siehe Ausschnitt aus der Struktur) – im Unterschied zum antiferromagnetischen Austausch bei Jarosit und seinen Derivaten. Der Ferromagnetismus beruht wahrscheinlich auf der d²-Konfiguration der V^{III}-Zentren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1519–1521

D. Grohol, D. Papoutsakis, D. G. Nocera* 1567–1569

NaV₃(OH)₆(SO₄)₂: A Kagomé-Type Vanadium(III) Compound with Strong Intralayer Ferromagnetic Interactions

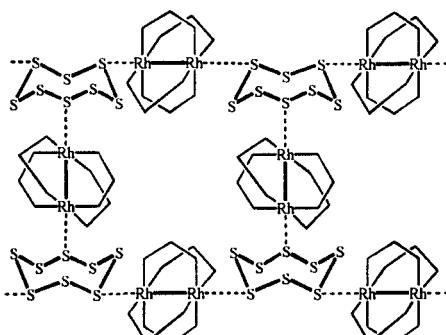
Stichwörter: Ferromagnetismus · Hydrothermalsynthesen · Jarosit · Magnetische Eigenschaften · Vanadium

Neutrale S₈-Ringe koordinieren an Übergangsmetallzentren – dies wurde erstmals strukturell abgesichert. [Rh₂(O₂CCF₃)₄](S₈), das Monoadukt, liegt als eine eindimensionale Polymerkette vor, in der sich Tetraakis(trifluoracetato)dirhodium(II) und zweizählig überbrückend koordinierende S₈-Ringe abwechseln; [Rh₂(O₂CCF₃)₄]₃(S₈)₂ weist dagegen eine pseudo-zweidimensionale bandartige Struktur auf, bei der alle cyclo-S₈-Liganden dreizählig koordinieren (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1521–1523

F. A. Cotton,* E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina 1569–1571

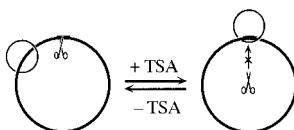
Neutral Cyclooctasulfur as a Polydentate Ligand: Supramolecular Structures of [Rh₂(O₂CCF₃)₄]_n(S₈)_m (*n:m* = 1:1, 3:2)



Stichwörter: Carboxylatliganden · Rhodium · S-Liganden · Strukturaufklärung · Supramolekulare Chemie

Ein molekulares Vorhägeschloss: Durch liganideninduzierte Tripelhelixbildung lässt sich ein ringförmiges Oligonucleotid in hohen Ausbeuten wie ein Kettenglied an ein superspiralisirtes Plasmid anknüpfen. Dabei können die nichtkovalenten Wechselwirkungen in der supramolekularen Struktur durch ein Triplexstabilisierendes Agens (TSA) beeinflusst werden (siehe Bild). Das ringförmige Oligonucleotid dient somit als ein nichtkovalent gebundener Angriffspunkt zur Plasmidfunktionalisierung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1523–1526



T. Roulon, C. Hélène,
C. Escudé* 1571–1574

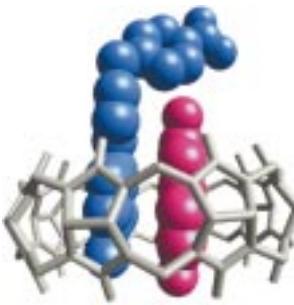
A Ligand-Modulated Padlock
Oligonucleotide for Supercoiled Plasmids

Stichwörter: Catenane ·
DNA-Strukturen · Helicale Strukturen ·
Oligonucleotide ·
Supramolekulare Chemie



Selektiv eingeschlossen werden zwei verschiedene Moleküle in Cucurbit[8]uril, und es entsteht ein stabiler ternärer 1:1:1-Komplex, der durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (siehe Bild). Der Einbau des Hetero-Gast-Paares (blau: Pyridinium-Derivat und pink: 2,6-Dihydroxynaphthalin) in den Wirt wird durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen und dem elektronenarmen Gastmolekül gesteuert und stabilisiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1526–1529



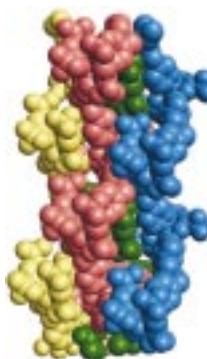
H.-J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon, E. Lee,
J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi,
K. Kim* 1574–1577

Selective Inclusion of a Hetero-Guest Pair
in a Molecular Host: Formation of Stable
Charge-Transfer Complexes in
Cucurbit[8]uril

Stichwörter: Einschlussverbindungen ·
Ladungstransfer · Strukturaufklärung ·
Supramolekulare Chemie ·
Wirt-Gast-Systeme

Eine koordinationsgesteuerte Selbstorganisation von Mangan(II)-Zentren und 1,3-Bis(4-pyridyl)-propan führt im festen Zustand zur Bildung von elektronisch neutralen homochiralen Helices (siehe Bild), die als Templat für sich selbst wirken, sowie zu geschlossenen Ringstrukturen und racemischen Mischungen von Helices, in Abhängigkeit von anwesenden Gastmolekülen wie Benzol und 1,2-Diphenylethan.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1529–1532



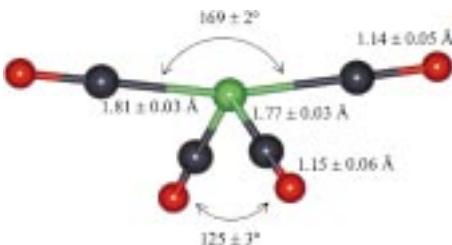
F. M. Tabellion, S. R. Seidel, A. M. Arif,
P. J. Stang* 1577–1580

Template and Guest Effects on the Self-Assembly of a Neutral and Homochiral Helix

Stichwörter: Helicale Strukturen ·
Kristall-Engineering · Mangan ·
Supramolekulare Chemie ·
Wirt-Gast-Systeme

Ultrakurze Elektronenpulse sind die Grundlage für die UED-Methode (*ultrafast electron diffraction*). Sie diente zur Untersuchung der Struktur der transienten Spezies $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (siehe Bild), die durch CO-Eliminierung aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ entsteht. Die Experimente belegen, dass das erzeugte $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, zumindest während der ersten 200 Picosekunden, im ${}^1\text{A}_1$ -Zustand und nicht im ${}^3\text{B}_2$ -Grundzustand vorliegt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1532–1536



H. Ihee, J. Cao,
A. H. Zewail* 1580–1584

Ultrafast Electron Diffraction of
Transient $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$: Determination of
Molecular Structure and Reaction
Pathway

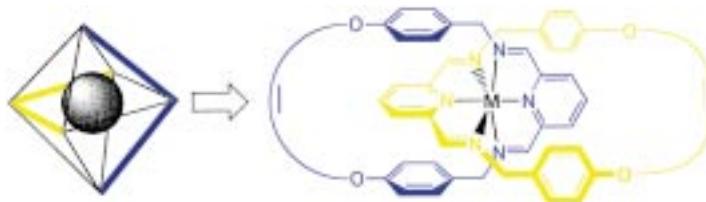
Stichwörter: Carbonylliganden ·
Eisen · Elektronenbeugung ·
Laserspektroskopie ·
Zwischenstufen

Verstärkte Fluoreszenzemission von 2,6-Diarylpyridinen durch konformative Einschränkung in Kombination mit induziertem Charge-Transfer: mithilfe dieser einfachen Fluorophore lässt sich hervorragend durch Helligkeits- und Farbänderung die Bindung an Alkali- und Erdalkalimetallionen nachweisen (siehe Bild; von links nach rechts: kein Metall, Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).



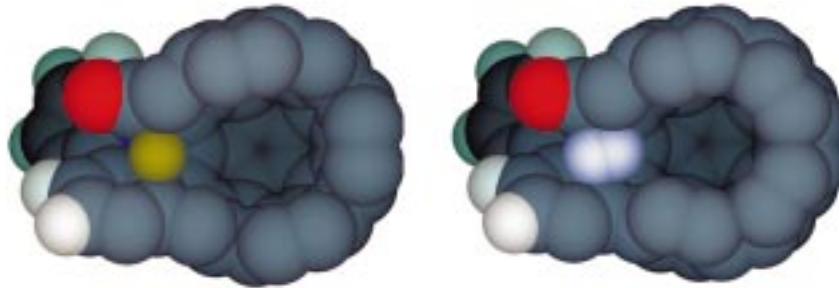
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1536–1538

Die Ringform der Zukunft: Hier werden die ersten Mitglieder einer neuen Familie einfach herzustellender oktaedrischer Analoga der tetraedrischen Catenate von Sauvage vorgestellt (siehe Schema). $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1538–1542

Molekulare Chirurgie könnte man die Methode nennen, mit der ein Fullerengerüst mit einer Öffnung versehen wurde, groß genug, um kleine Moleküle durchwandern zu lassen. Der Ein- und Austritt von He und H_2 in das geöffnete Fullerene (links bzw. rechts im Bild) wurde NMR-spektroskopisch und mit theoretischen Methoden untersucht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1543–1546

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

J. V. Mello, N. S. Finney * 1584–1586

Dual-Signaling Fluorescent Chemosensors Based on Conformational Restriction and Induced Charge Transfer

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie · Koordinationschemie · Molekulare Erkennung · Sensoren

D. A. Leigh,* P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong . 1586–1591

Benzyllic Imine Catenates: Readily Accessible Octahedral Analogues of the Sauvage Catenates

Stichwörter: Catenane · Catenate · Koordinationschemie · Selbstorganisation · Templatssynthesen

Y. Rubin,* T. Jarrosson, M. D. Bartberger, K. N. Houk,* G. Schick, M. Saunders,* R. J. Cross * 1591–1594

Insertion of Helium and Molecular Hydrogen Through the Orifice of an Open Fullerene

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Fullerene · Helium · Wasserstoff · Wirt-Gast-Systeme

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Stimulating Concepts in Chemistry

Fritz Vögtle, J. Fraser Stoddart, Masakatsu Shibasaki

R. Faust 1595

Supramolecular Chemistry

Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood

R. Reichenbach-Klinke, B. König .. 1596

Experimental Organic Chemistry

Daniel R. Palleros

I. Büchner 1597

Bioorganic Chemistry

Ulf Diederichsen, Thisbe K. Lindhorst

D. Gani 1598

Metabolic Pathways of Agrochemicals

Terry R. Roberts, David H. Hutson

A. Trebst 1599



SERVICE

• VIPs	1364	• Stichwortregister	1602
• Inhalt von <i>Chemistry— A European Journal</i>	1378	• Autorenregister	1603
• Stellenanzeigen	A57	• Vorschau	1604
• Veranstaltungen	1379		

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

Heft 7, 2001 wurde am 27. März online veröffentlicht.