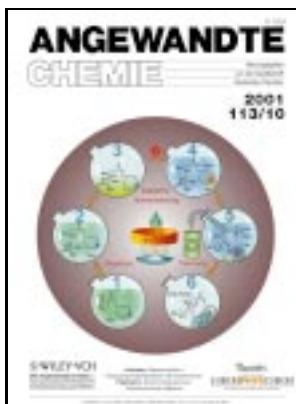


# ANGEWANDTE CHEMIE

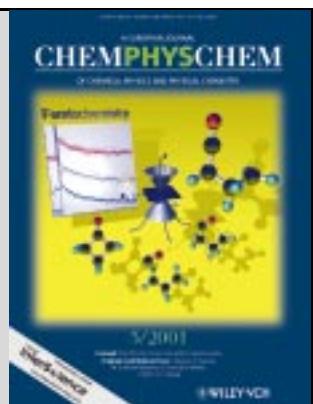
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2001  
113/10

Seite 1839–2034

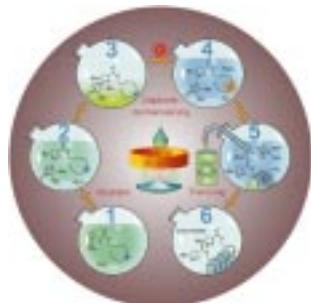


Dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie*  
ist *ChemPhysChem* 5/2001 beigeheftet.



## TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt ein neues Konzept zur Lösung eines der ältesten und wichtigsten Probleme der Chemie: die Isolierung von reinen Substanzen aus komplexen homogenen Lösungen. Ein Produkt kann gezielt für die Isolierung vorbereitet werden, indem das entsprechende Edukt markiert wird. Die verwendeten Marker, so genannte Präzipitonen, sind ausgesprochen löslich in den verwendeten Lösungsmitteln und unterstützen so die homogenen Reaktionsbedingungen (1→2). Nach der Reaktion kann das markierte Produkt von der homogenen Mischung (4) aus Lösungsmittel, überschüssigen Reagentien, Katalysatoren und nichtmarkierten Nebenprodukten durch Aktivierung des Präzipitons getrennt werden (4→5). Die Trennung gelingt, weil die Präzipitonen isomerisieren, mit der Folge, dass das markierte Produkt in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist und nur das reine Produkt ausfällt (5). Das Produkt (6) kann dann durch Filtration oder Zentrifugieren isoliert werden und gegebenenfalls durch Pulverisierung weiter gereinigt werden. Manchmal ist es wünschenswert, unlösliche Katalysatoren oder Nebenprodukte zu entfernen oder das Lösungsmittel der Reaktion durch ein anderes zu ersetzen, bevor die Präzipitonen aktiviert werden (2→4). Diese geschickte Strategie, die auf einer geplanten Isomerisierung beruht, kann für Reaktionen in jedem Maßstab genutzt werden und die Reaktionen können automatisiert werden. Mehr über diese Methode finden Sie in der Zuschrift von Wilcox et al. auf S. 1927 ff.

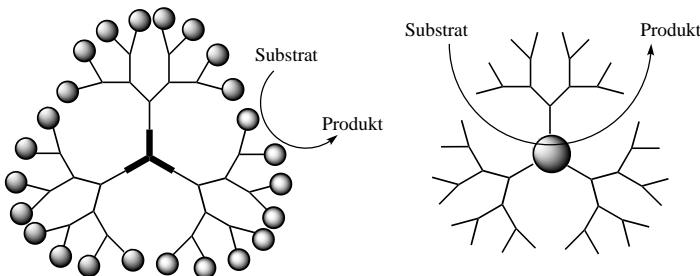


**Die wichtigste und interessanteste Verbindung auf unserem Planeten** ist und bleibt Wasser. Die jüngsten Erfolge bei der quantenchemischen Berechnung und der spektroskopischen Untersuchung von isolierten Wasserclustern haben unser Verständnis der kondensierten Phase erheblich vorangebracht. Die Abbildung zeigt drei experimentell nachgewiesene Wasserhexamere, die in verschiedenen Aggregatzuständen eine wichtige Rolle spielen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1808–1827

**Die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren** können Dendrimere, die mit Übergangsmetallen funktionalisiert sind, in sich vereinen. Die Funktionalisierung an der Oberfläche (links) fördert kooperative Effekte zwischen den Metallzentren, während im Kern funktionalisierte Dendrimere (rechts) – als potentielle Enzymmimetika – von der Abschirmung des aktiven Zentrums profitieren. In beiden Fällen sind die Systeme im Allgemeinen wesentlich größer als die Substrate und Produkte, was eine Lösung für das Trennproblem bei der homogenen Katalyse bietet. Im vergangenen Jahrzehnt wurden bei der Entwicklung neuartiger dendritischer Übergangsmetallkatalysatoren beträchtliche Fortschritte erzielt; diese und die zugrundeliegenden Konzepte werden vorgestellt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1828–1849

# VIPs

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

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

D. Lentz,\* S. Willemsen

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

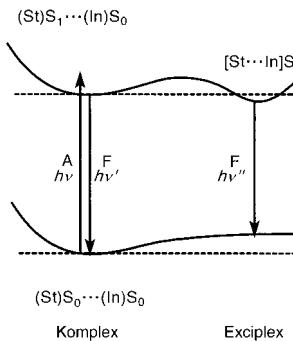
A. Jux, G. Gleixner, W. Boland\* ◆

## Der molekularen Erkennung auf der Spur: die duale Funktion von Pseudoprolinen für das Design von SH3-Liganden

G. Tuchscherer,\* D. Grell,  
Y. Tatsu, P. Durieux,  
J. Fernandez-Carneado,  
B. Hengst, C. Kardinal, S. Feller\*

**Eine spezifische Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute** weisen (*E*)-Stilben-Haptene auf, die in monoklonalen Antikörpern komplexiert sind. Die temperaturabhängige Dynamik dieser Wirt-Gast-Systeme kann insbesondere zur Bildung fluoreszierender Exciplexe aus dem (*E*)-Stilben(St)-Chromophor und einem Indol(In)-Baustein aus der H-Kette des Antikörpers führen (siehe Diagramm). Das „Finetuning“ von Photophysik und Photochemie durch Protein-Ligand-Wechselwirkung verspricht interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1851–1853



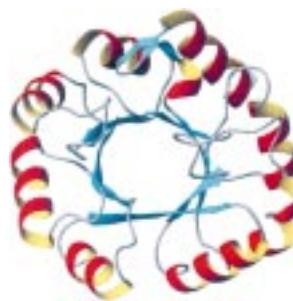
H. Meier\* ..... 1903–1905

Blau fluoreszierende Exciplexe aus *trans*-Stilben und Antikörpern

**Stichwörter:** Antikörper • Exciplex • Fluoreszenz • Photochemie • Stilben

**Für den gezielten Umbau bereits vorhandener Proteingerüste** zur Gewinnung neuer Enzyme mit gewünschten Eigenschaften stellt die molekulare Evolution ein leistungsfähiges Konzept dar. Zwei kürzlich erschienene Arbeiten demonstrieren das erfolgreiche Protein-Engineering des weit verbreiteten  $\beta/\alpha$ -Fass-Enzymgerüstes (siehe Bild). In beiden Fällen wurden neue Katalysatoren mit veränderten Bindungs- und Katalyseeigenschaften erzeugt. Dies sind die ersten Beispiele einer erfolgreichen Transformation von Enzymaktivität mit Hilfe zielgerichteter Evolution.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1854–1856



J. D. Stevenson, S. Lutz,  
S. J. Benkovic\* ..... 1906–1908

Auf der Spur der Evolution von einem als Gerüst in Enzymen dienenden  $(\beta\alpha)_8$ -Fass

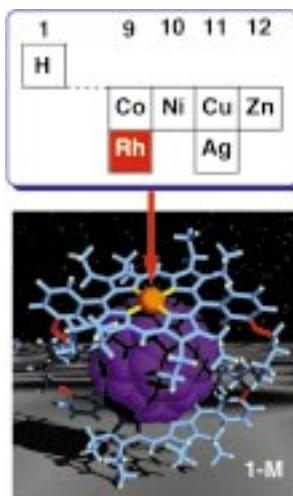
**Stichwörter:** Enzymkatalyse • Molekulare Evolution • Mutagenese • Proteindesign • Proteine

## ZUSCHRIFTEN



**Die supramolekulare Wechselwirkung von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  mit cyclischen Metalloporphyrindimeren **1**–M** hängt sehr vom Metallion M ab, wobei bei **1**–RhMe/Fulleren-Systemen besonders hohe Assoziationskonstanten (ca.  $10^8 \text{ M}^{-1}$ ) und geringe Dissoziationsneigung festgestellt wurden. Sowohl Kristallstrukturanalysen als auch NMR-Untersuchungen sprechen für das gleichzeitige Vorliegen von Charge-Transfer- und van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1857–1861



J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi,  
K. Kinbara, K. Saigo,\* T. Aida,\*  
S. Sakamoto, K. Yamaguchi ..... 1909–1913

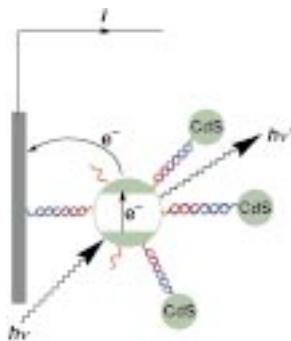
Cyclic Dimers of Metalloporphyrins as Tunable Hosts for Fullerenes: A Remarkable Effect of Rhodium(III)

**Stichwörter:** Einschlusverbindungen • Fullerene • pi-Wechselwirkungen • Porphyrinoide • Rhodium



**Photochemische Nucleinsäuren-Detektion** ist möglich mit einem an einer Elektrode angebrachten Array aus über DNA verknüpften CdS-Nanopartikeln (siehe Bild). Dieses Array-System wird aus dem DNA-Analyten (blau) und CdS-Nanopartikeln erhalten, die zu den 3'- (grün) und 5'-Enden (rot) komplementäre Oligonukleotide enthalten. Der durch Bestrahlung erzeugte Photostrom nimmt mit zunehmender Konzentration des DNA-Analyten zu.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1861–1864

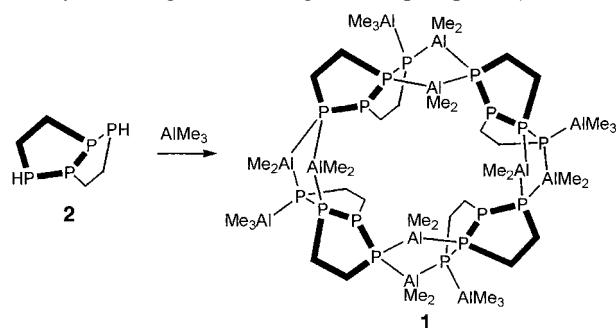


I. Willner,\* F. Patolsky,  
J. Wasserman ..... 1913–1916

Photoelectrochemistry with Controlled  
DNA-Cross-Linked CdS Nanoparticle  
Arrays

**Stichwörter:** Biosensoren • DNA-  
Erkennung • Nanostrukturen •  
Photoelektrochemie

**Vier P<sub>4</sub>-Ketten verbinden acht Aluminiumzentren** in dem [P<sub>16</sub>Al<sub>8</sub>]-Makrocyclus [((PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PAIMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] · 4[AlMe<sub>3</sub>] **1**, der eine einzigartige, nur aus Hauptgruppen-Elementen bestehende Struktur aufweist. **1** wird aus [AlMe<sub>3</sub>] und dem katalytisch hergestellten Organotetraphosphoran (PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub> **2** synthetisiert.



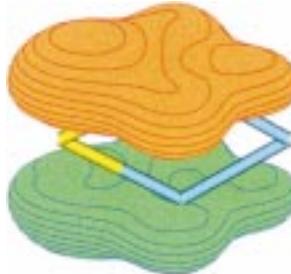
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1865–1867

A. J. Hoskin,  
D. W. Stephan\* ..... 1917–1919

The Main Group Macrocyclic  
[((PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PAIMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] · 4[AlMe<sub>3</sub>]

**Stichwörter:** Aluminium • Makrocyclen •  
P-H-Aktivierung • Phosphane

**Das Konzept der Aromatizität wurde erweitert** auf bimetallische heterocyclische Spezies der allgemeinen Formel XAl<sub>3</sub><sup>-</sup> (X = Si, Ge, Sn, Pb; siehe Bild). Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ist entscheidend für die Stabilität der cyclischen aromatischen Strukturen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1867–1870

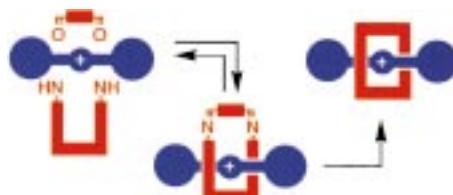
X. Li, H.-F. Zhang, L.-S. Wang,\*  
A. E. Kuznetsov, N. A. Cannon,  
A. I. Boldyrev\* ..... 1919–1922

Experimental and Theoretical  
Observations of Aromaticity in  
Heterocyclic XAl<sub>3</sub><sup>-</sup> (X = Si, Ge, Sn, Pb)  
Systems

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen •  
Aluminium • Aromatizität •  
Kleinringssysteme •  
Photoelektronenspektroskopie

**Das NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentrum eines hantelförmigen Dialkylammoniumions** dient als Templat für die thermodynamisch kontrollierte Bildung eines Kronenether-ähnlichen Makrocyclus aus Dialdehyd- und Diaminvorstufen. Durch Reduktion der beiden Imingruppen wurde ein kinetisch stabiles [2]Rotaxan (siehe Bild) erhalten, das röntgenkristallographisch sowohl in Form der freien Base als auch in Salzform charakterisiert wurde.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1870–1875

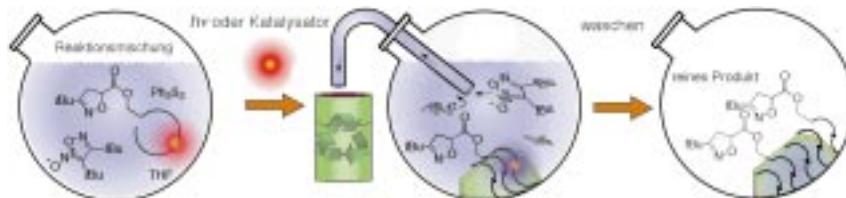


P. T. Glink, A. I. Oliva, J. F. Stoddart,\*  
A. J. P. White,  
D. J. Williams\* ..... 1922–1927

Template-Directed Synthesis of a  
[2]Rotaxane by the Clipping under  
Thermodynamic Control of a Crown  
Ether Like Macrocyclic Around a  
Dialkylammonium Ion

**Stichwörter:** Makrocyclen • Rotaxane •  
Selbstorganisation • Templatssynthesen

**Stellen Sie sich mal vor**, nach einer vollständigen homogenen Reaktion muss man, um das reine Produkt auszufällen, zu der Reaktionsmischung nur noch einen Katalysator geben oder die Mischung mit weichem UV-Licht bestrahlen. Dies gelingt mit Schutzgruppen, die kontrollierbare Löslichkeitszustände aufweisen, so genannten Präzipitonen. Hier werden die ersten Erfolge dieser Strategie beschrieben (siehe Bild).

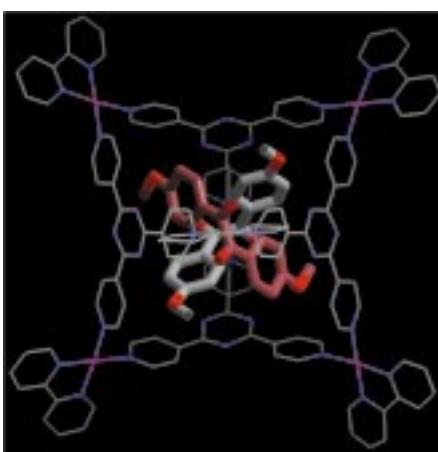


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1875–1879

T. Bosanac, J. Yang,  
C. S. Wilcox\* ..... 1927–1931

Precipitons—Functional Protecting Groups to Facilitate Product Separation: Applications in Isoxazoline Synthesis

**Die hoch symmetrische Struktur** eines käfigartigen Wirtmoleküls ermöglicht die Vorhersage der Geometrie der Gastmoleküle im Komplex durch Analyse des Wirtgerüstes, nicht des Gastes. So wurde auf der Grundlage der NMR-Spektren eine  $S_4$ -symmetrische Anordnung zweier 1,2-Diketon-Gastmoleküle im Komplex vorhergesagt, was dann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (siehe Bild).

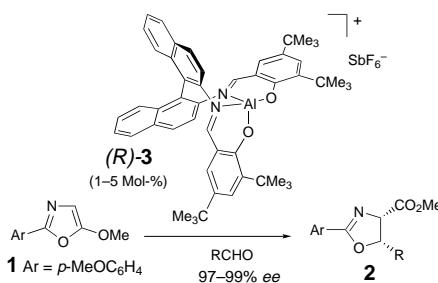


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1879–1884

T. Kusukawa, M. Yoshizawa,  
M. Fujita\* ..... 1931–1936

Probing Guest Geometry and Dynamics through Host–Guest Interactions

**Chirale Aluminiumkomplexe** **3** dienen als Katalysatoren für die stereoselektive Synthese von *cis*-5-substituierten 2-Oxazolin-4-carboxylaten ausgehend vom Oxazol **1** und Aldehyden. Für die 25 eingesetzten aromatischen Aldehyde lag die *cis*-Diastereoselektivität zwischen 3:1 und 50:1, die Enantioselektivität betrug zwischen 92 und 99 %.



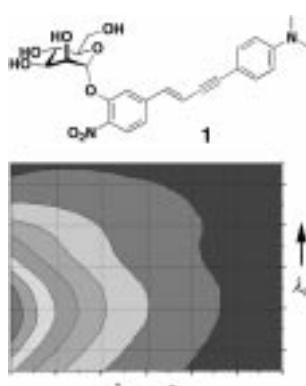
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1884–1888

D. A. Evans,\* J. M. Janey, N. Magomedov,  
J. S. Tedrow ..... 1936–1940

Chiral Salen–Aluminum Complexes as Catalysts for Enantioselective Aldol Reactions of Aldehydes and 5-Alkoxyoxazoles: An Efficient Approach to the Asymmetric Synthesis of *syn* and *anti*  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -amino Acid Derivatives

**Stichwörter:** Aluminium · Asymmetrische Katalyse · Lewis-Säuren · N,O-Liganden · Synthesemethoden

**Über ein Reportermoleköl enthaltende Kohlenhydratkongjugate** wie **1** können niedrigaffine molekulare Wechselwirkungen beispielsweise mit Lectinen durch kreuzweises Abtasten des Anregungs- und Emissionswellenlängenbereichs des Reportermoleküls charakterisiert werden (siehe Bild). Das dreidimensionale Erkennungsmuster und nicht die Affinität ist dabei das Selektionskriterium für das gewünschte Moleköl oder für das molekulare Erkennungereignis.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1889–1892

M. Auer,\* C. Graf,  
J. J. La Clair\* ..... 1941–1944

Durch Fluoreszenz-Fingerprinting zu molekularen Erkennungslandschaften

**Stichwörter:** Biosensoren · Fluoreszenzspektroskopie · Molekulare Erkennung · Wirkstoff-Forschung

**So wurde die Selbstorganisation auf einer Oberfläche noch nicht betrachtet:** Die Kraftmikroskopie (AFM) wurde als „molekulares Lineal“ zur direkten Beobachtung der Selbstorganisation von Koordinationskäfigen in selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) genutzt. Dabei fanden durch Mikrokontakt-Drucken ( $\mu$ CP) modifizierte Substrate Verwendung. Die metallinduzierte Selbstorganisation von Cavitand-Käfigen in den SAMs (siehe Bild) wurde durch elektrochemische, Kontaktwinkel- und Röntgen-photoelektronenspektroskopische Messungen nachgewiesen. Durch AFM-Untersuchungen an individuellen Molekülen konnte der Koordinationsprozess darüber hinaus auf der Ebene der Einzelmoleküle verfolgt werden.



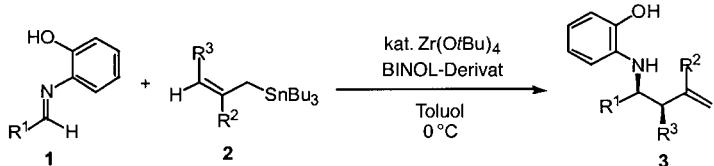
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1892–1896

S. A. Levi, P. Guatteri,  
F. C. J. M. van Veggel, G. J. Vancso,  
E. Dalcanale,\*  
D. N. Reinhoudt \* ..... 1945–1948

Direkte Beobachtung der oberflächenkontrollierten Selbstorganisation von Koordinationskäfigen mittels AFM als „molekulares Lineal“

**Stichwörter:** Käfigverbindungen · Kraftmikroskopie · Palladium · Platin · Selbstorganisation

**Eine neue katalytische enantioselektive Methode** zur Allylierung von Iminen **1** mit substituierten Allylstannanen **2** und chiralen Zirconiumkatalysatoren, die aus Zirconiumalkoxiden und 1,1'-Bi-2-naphthol(BINOL)-Derivaten hergestellt wurden, liefert die allylierten Produkte **3** in hohen Ausbeuten und mit exzellenten Enantiomerenüberschüssen. Das zugrunde liegende Konzept eröffnet einen bequemen Zugang zu verschiedenen chiralen Bausteinen.



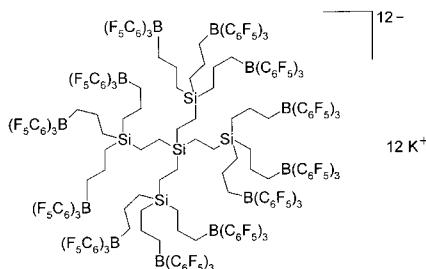
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1896–1898

T. Gastner, H. Ishitani, R. Akiyama,  
S. Kobayashi \* ..... 1949–1951

Hoch enantioselektive Allylierung von Iminen unter Verwendung eines chiralen Zirconiumkatalysators

**Stichwörter:** Allylierungen · Homogene Katalyse · Imine · Lewis-Säuren · Zirconium

**Eine neue Klasse nichtkoordinierender Anionen** sind die Carbosilan-Dendrimere mit Perfluorarylborat-Endgruppen (Beispiel siehe Bild). Sie aktivieren und stabilisieren Metallocene, wodurch Olefine wie Ethen, Propen und 1-Hexen mit hohen Aktivitäten polymerisiert werden können.

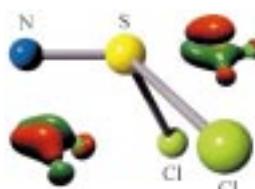


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1898–1902

M. Mager,\* S. Becke, H. Windisch,  
U. Denninger ..... 1951–1955

Die ersten nichtkoordinierenden Dendrimer-Polyanionen – neuartige Cokatalysatoren für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation

**Stichwörter:** Dendrimere · Homogene Katalyse · Metallocene · Polyanionen · Polymerisationen



**Das „nackte“ ternäre Thiazyldichloridanion**  $\text{NSCl}_2^-$  (siehe Bild) ist überraschend stabil und kann in Gegenwart eines großen Kations als Gegenion in makroskopischen Mengen hergestellt werden. Die Struktur wurde durch Röntgenbeugungsexperimente aufgeklärt und mit theoretisch berechneten Daten verglichen. Die zweifelsfreie Identifizierung wurde durch Raman-, IR- und  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen abgesichert. Die Struktur und die Bindungsverhältnisse werden auf der Basis von MO- und NBO-Analysen diskutiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1904–1907

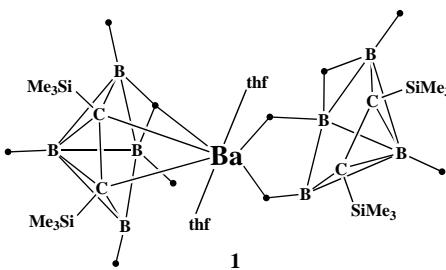
E. Keßenich, F. Kopp, P. Mayer,  
A. Schulz \* ..... 1955–1958

$\text{NSCl}_2^-$ : Thiazyldichlorid – das Aza-Analogon von Thionyldichlorid

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Bindungstheorien · Schwingungsspektroskopie · Strukturaufklärung · Thiazyldichlorid

**Kurze Ba-C-Bindungen** und eine BaH<sub>2</sub>-Vierzentrenbindung charakterisieren das Baracarboran **1**, das durch Metallierung von 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran mit [(thf)<sub>4</sub>Ba{Zn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] erhalten wurde. Das ebenfalls entstehende Dialkylzink reagiert weder mit dem Carboran noch mit **1**.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1902–1904



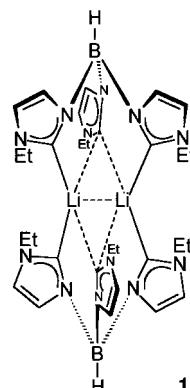
M. Westerhausen,\* C. Gückel,  
S. Schneiderbauer, H. Nöth,  
N. S. Hosmane \* ..... 1959–1961

Der erste Barium-Carborat-Komplex:  
Synthese und strukturelle  
Charakterisierung

**Stichwörter:** Barium · Carborane ·  
Elektronenmangelverbindungen ·  
Metallierungen · Zink

**Seltenheitswert** haben nach wie vor Hauptgruppenmetallkomplexe N-heterocyclischer Carbene. Mit einem zu Tris(pyrazolyl)borat von Trofimenko C-analogen Triscarben-Chelatliganden gelang jetzt die Synthese des solvatfreien, zweikernigen Lithiumkomplexes **1**, dessen Lithiumzentren nur von Carbenkohlenstoffatomen umhüllt sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1907–1910

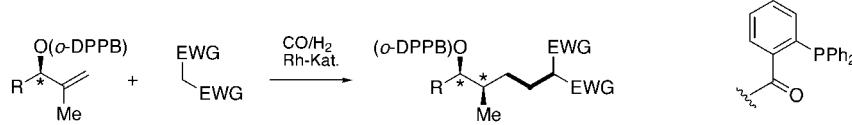


R. Fränkel, C. Birg, U. Kernbach,  
T. Habereder, H. Nöth,  
W. P. Fehlhammer \* ..... 1961–1964

Ein homoleptischer Carben-Lithium-Komplex

**Stichwörter:** Carbenkomplexe ·  
Chelate · Lithium ·  
Stickstoffheterocyclen

**Mit höherer Ausbeute als bei schrittweiser Ausführung** verläuft die Titel-Kaskadenreaktion, bei der ausgehend von acyclischen Olefinsubstraten zwei neue C-C-Bindungen unter exzellenter Regio- und Stereokontrolle geknüpft werden und eine präparativ nützliche  $\beta$ -Dicarbonylfunktion eingeführt wird (siehe Schema, EWG = elektronenziehende Gruppe).



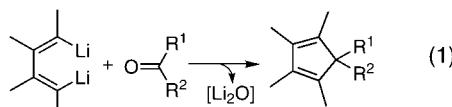
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1910–1913

B. Breit,\* S. K. Zahn ..... 1964–1967

Domino-Hydroformylierungs/  
Knoevenagel/Hydrierungs-Reaktion

**Stichwörter:** Asymmetrische Induktion ·  
C-C-Kupplungen · Dominoreaktionen ·  
Hydroformylierungen ·  
Synthesemethoden

**Die Desoxygenierung der C=O-Funktion** von Aldehyden und Ketonen mit Dialkenyllithiumverbindungen führt, unter Bildung einer neuen C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Bindung, zu hochsubstituierten Derivaten des Cyclopentadiens [Gl. (1)].



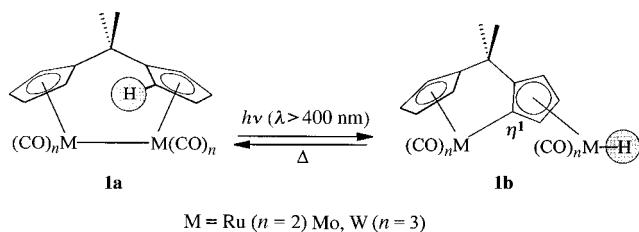
Z. Xi,\* Q. Song, J. Chen, H. Guan,  
P. Li ..... 1967–1970

Dialkenylierung von Carbonylgruppen  
mit Alkenyllithiumverbindungen:  
Bildung von Cyclopentadienderivaten  
durch Reaktion von 1,4-Dilithio-1,3-  
dienen mit Ketonen und Aldehyden

**Stichwörter:** Aldehyde · Alkene ·  
Ketone · Lithium · Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1913–1916

**Einen organometallischen thermooptischen Schalter** stellt das System **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** dar, das auf der reversiblen Spaltung und Neuknüpfung einer M-M- und einer C-H-Bindung beruht. Vorgestellt werden die thermodynamischen und mechanistischen Aspekte dieses Systems.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1917–1919

P. Burger\* ..... 1971–1973

## [Me<sub>2</sub>C(*η*<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]-An Organometallic Thermo-Optical Switch

**Stichwörter:**  
Dichtefunktionalrechnungen ·  
Molekulare Vorrichtungen ·  
Photochromie · Ruthenium

**Die drei klassischen Koordinationsumgebungen** liegen in  $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor: Oktaedrisch (schraffiert) und tetraedrisch koordinierte Co-Zentren (punktiert) wechseln sich ab, an den verbrückenden OH-Gruppen befinden sich trigonal-bipyramidal koordinierte Co-Zentren (gestreift). Diese Verbindung wurde durch Hydrothermalsynthese aus  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  und Benzol-1,2,3-tricarbonsäure erhalten; durch leichte Variation der Bedingungen entstand eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, aber mit ganz anderer Struktur. Beide Verbindungen sind Beispiele für die seltene  $\Delta$ -Kettentopologie und zeigen ungewöhnliche magnetische Eigenschaften.

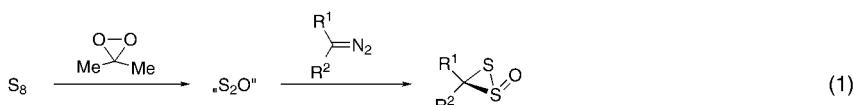
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1920–1923

S. O. H. Gutschke, D. J. Price,  
A. K. Powell, P. T. Wood\* . . . 1974-1977

## Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetism of $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ : Magnetic 4-Chains with Mixed Cobalt Geometries

**Stichwörter:** Cobalt ·  
Hydrothermalsynthesen ·  
Kettenstrukturen · Magnetische  
Eigenschaften

**Ein Dischwefelmonoxid-Äquivalent** („S<sub>2</sub>O“) ist das Ergebnis der Oxidation von elementarem Schwefel (S<sub>8</sub>) mit Dimethyldioxiran (oder wahlweise mit CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H). Die Ausbeute an „S<sub>2</sub>O“ beträgt bei Verwendung äquimolarer Mengen an S<sub>8</sub> und dem Oxidationsmittel 30–40%; mit Diazoalkanen reagiert es zu Dithiiran-1-oxiden [Gl. (1)].



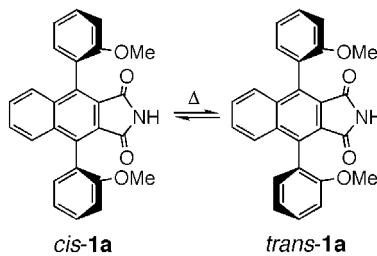
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1924–1926

A. Ishii,\* T. Kawai, K. Tekura, H. Oshida,  
J. Nakayama\* 1978-1980

## A Convenient Method for the Generation of a Disulfur Monoxide Equivalent and Its Reaction with Diazoalkanes to Yield Dithiirane 1-Oxides

**Stichwörter:** Diazoverbindungen •  
Dischwelmonoxid • Oxidationen •  
Schwefel • Schwefelheterocyclen

**Diastereomerenverhältnisse bis zu 99:1** resultierten aus der Isomerisierung einer Mischung von Atropdiastereomeren wie *trans*-1a und *cis*-1a im Kristall, während in Lösung die Gleichgewichtseinstellung zu Verhältnissen nahe 50:50 führte.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1926–1929

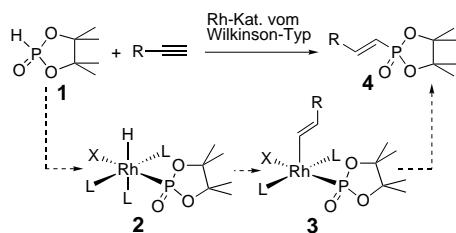
C. Einhorn, A. Durif, M.-T. Averbuch,  
J. Einhorn\* ..... 1980-1983

# Solid-State Isomerization of Atropodiastereomers: Effective Diastereoselection through Polymorphic Transformations

**Stichwörter:** Atropisomerie ·  
Diastereoselektivität ·  
Festkörperreaktionen ·  
Isomerisierungen · Polymorphismus

1

**Das Verständnis des Mechanismus** der Rh-katalysierten Hydrophosphorylierung von Alkinen mit dem cyclischen Phosphonsäureester **1** ermöglichen die isolierbaren Rh<sup>III</sup>-Intermediate **2** und **3**. Die bei Raumtemperatur verlaufende Reaktion liefert in hohen Ausbeuten ausschließlich (*E*)-Alkenylphosphonate **4**, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind. X = Halogenid, L = P-Ligand.



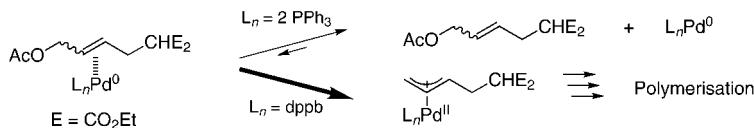
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1929–1932

C.-Q. Zhao, L.-B. Han,\* M. Goto,  
M. Tanaka\* ..... 1983-1986

# Rhodium-Catalyzed Hydrophosphorylation of Terminal Alkynes Leading to Highly Selective Formation of (*E*)-Alkenylphosphonates: Complete Reversal of Regioselectivity to the Palladium-Catalyzed Counterpart

**Stichwörter:** Alkine • Homogene Katalyse • Hydrophosphorylierungen • Phosphonatkomplexe • Rhodium

**Die Reaktion transienter Olefin-L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>-Komplexe** muss gesteuert werden, um erfolgreich über allylische Substitutionen verlaufende Polymerisationen durchzuführen. Dies enthüllt einen neuen Aspekt bei den unter C-C-Bindungsbildung ablaufenden Polykondensationen (siehe Schema).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1932–1935

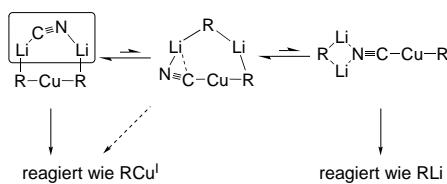
N. Nomura, K. Tsurugi,  
M. Okada\*, 1986-1989

# Mechanistic Rationale of a Palladium-Catalyzed Allylic Substitution Polymerization—Carbon–Carbon Bond-Forming Polycondensation without Stoichiometric Control by Cascade Bidirectional Allylation

**Stichwörter:** Alkenliganden · Allylierungen · C-C-Kupplungen · Palladium · Polymerisationen

Oft reaktiver als Gilman-Reagenzien sind die „Higher-Order-Cyano-cuprate“ – doch warum? Theoretische Untersuchungen ergaben, dass die verbrückende  $[LiCNLi]^+$ -Einheit der Cuprate der Schlüssel zur Lösung dieses Problems ist (siehe Schema).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1935–1938



E. Nakamura,\* M. Yamanaka,  
N. Yoshikai, S. Mori ..... 1989–1992

## Kinetic Reactivity of “Higher Order Cuprates” in S<sub>N</sub>2 Alkylation Reactions

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen  
• Kinetik • Kupfer • Lithium •  
Reaktionsmechanismen

**Blitze und Koronaentladungen bei Gewittern**, die schon lange als wichtige Quellen für atmosphärisches NO erkannt wurden, führen zur Ionisierung von lokal ozonreicher Luft. Genau unter diesen Bedingungen ist die Titelreaktion eine wahrscheinliche Quelle für troposphärisches  $\text{N}_2\text{O}$ , dessen Bedeutung für den Abbau von stratosphärischem  $\text{O}_3$  und als Treibhausgas sicher nachgewiesen ist.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1938–1941



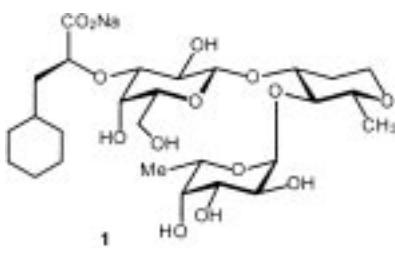
F. Cacace, G. de Petris,\* M. Rosi,  
A. Troiani ..... 1992–1995

## Ionization of O<sub>3</sub> in Excess N<sub>2</sub>: A New Route to N<sub>2</sub>O via Intermediate N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> Complexes

**Stichwörter:** Atmosphärenchemie ·  
Ion-Molekül-Reaktionen ·  
Massenspektrometrie · Ozon ·  
Stickstoffoxide

**Organisation zahlt sich aus:** Die sterische Abstoßung zwischen Fucose und dem Methylsubstituenten am benachbarten Tetrahydropyran reduziert den Abstand zwischen Galactose und Fucose in dem E-Selectin-Antagonisten **1**, verglichen mit dem Abstand in ähnlichen Verbindungen ohne Methylsubstituenten. Die Konformation von **1** in Lösung ähnelt der von **1**, gebunden an E-Selectin, was eine signifikant erhöhte Bioaktivität zur Folge hat.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1941–1945



G. Thoma,\* J. L. Magnani, J. T. Patton, B. Ernst,\* W. Jahnke\* ..... 1995–1999

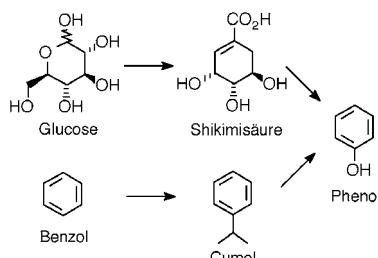
Preorganization of the Bioactive Conformation of Sialyl Lewis<sup>x</sup> Analogue Correlates with Their Affinity to E-Selectin

**Stichwörter:** Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen · Konformationsanalyse · NMR-Spektroskopie · Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Mimetika · Struktur-Aktivitäts-Beziehungen



**Erhitzen von Shikimisäure** in Wasser nahe dem kritischen Punkt liefert Phenol. Da nun Shikimisäure durch mikrobielle Umsetzung aus Glucose zugänglich ist, könnte eine Phenolsynthese unter Verzicht auf Benzol eine Alternative zum industriellen Hock-Verfahren sein, bei dem aus Benzol erhaltenes Cumol oxidiert wird (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1945–1948

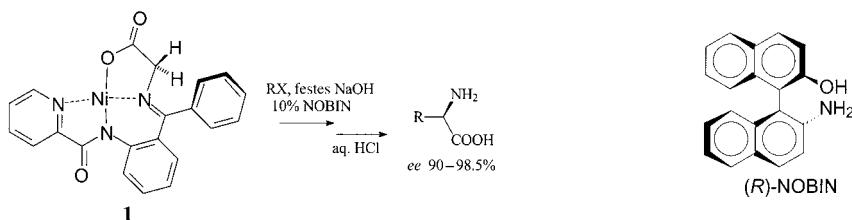


J. M. Gibson, P. S. Thomas, J. D. Thomas, J. L. Barker, S. S. Chandran, M. K. Harrup, K. M. Draths, J. W. Frost\* ..... 1999–2002

Benzene-Free Synthesis of Phenol

**Stichwörter:** Biosynthese · Biotechnologie · Carbocyclen · Homogene Katalyse · Kohlenhydrate

**Eine einfache und schnelle enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren** mit hohen ee-Werten ist die asymmetrische Alkylierung des Glyciderivats **1** unter Phasentransferbedingungen mit (R)- oder (S)-NOBIN als Katalysator (siehe Schema). Selbst ein ee-Wert des Katalysators von nur 40% bewirkt keine Abnahme des Produkt-ee-Werts, was auf einen erheblichen positiven nicht-linearen Effekt bei der Alkylierung zurückzuführen ist.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1948–1951

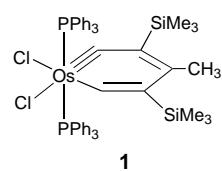
Yu. N. Belokon,\* K. A. Kochetkov, T. D. Churkina, N. S. Ikonnikov, O. V. Larionov, S. R. Harutyunyan, Š. Vyskočil,\* M. North, H. B. Kagan\* ..... 2002–2005

Highly Efficient Catalytic Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acids under Phase-Transfer Conditions with a Novel Catalyst/Substrate Pair

**Stichwörter:** Aminosäuren · Asymmetrische Katalyse · Nickel · Phasentransferkatalyse

**Ein Metallaarin** wurde mit dem cyclischen Osmiumkomplex **1** erstmals hergestellt und charakterisiert. Die Synthese gelang durch Umsetzung von  $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  mit einem Überschuss an  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  in Benzol in Gegenwart von Wasser. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge ist der sechsgliedrige Ring von **1** praktisch planar, die maximale Abweichung von der Ebene beträgt 0.047 Å.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1951–1954

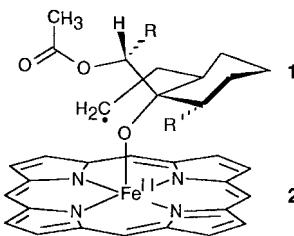


T. B. Wen, Z. Y. Zhou, G. Jia\* ..... 2005–2008

Synthesis and Characterization of a Metallabenzyne

**Stichwörter:** Alkinkomplexe · Carbinkomplexe · Metallacyclen · Osmium · Vinylidenkomplexe

**Das kohlenstoffzentrierte Radikal 1** – es wird aus dem Antimalariawirkstoff Artemisinin nach Aktivierung durch reduziertes Häm 2 gebildet – kann den Häm-Makrocyclus (nur Grundgerüst dargestellt) an den *meso*-Positionen alkylieren, und zwar vorzugsweise in der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\delta$ -Position.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1954–1957

A. Robert, J. Cazelles,  
B. Meunier\* ..... 2008–2011

Characterization of the Alkylation Product of Heme by the Antimalarial Drug Artemisinin

**Stichwörter:** Alkylierungen · Antimalariawirkstoffe · Häm · Peroxide · Strukturaufklärung

**Aus Proligand wird O-Ligand** – die Rede ist von Zitronensäure, die für die Synthese zweier neuer anionischer Ni<sup>II</sup>-Cluster,  $[\text{Ni}_7(\text{cit})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$  und  $[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$ , in basischer wässriger Lösung verwendet wurde. Die erste Verbindung hat einen High-Spin-Grundzustand ( $S=7$ ), bei letzterer (siehe Bild; schwarze Kugeln symbolisieren Ni-Zentren) wurde vornehmlich antiferromagnetischer Austausch festgestellt.



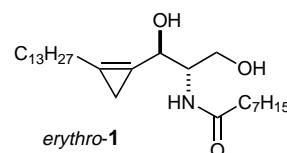
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1957–1960

M. Murrie, H. Stoeckli-Evans,  
H. U. Güdel\* ..... 2011–2014

Assembly of Ni<sub>7</sub> and Ni<sub>21</sub> Molecular Clusters by Using Citric Acid

**Stichwörter:** Carbonsäuren · Koordinationschemie · Magnetische Eigenschaften · Nickel · O-Liganden

**Überbrückung der Doppelbindung** von Ceramid mit einer Methylengruppe führt zu *erythro*-1, dem ersten wirksamen Inhibitor der Dihydroceramid-Desaturase. Diese ist das Schlüsselenzym bei der Biosynthese von Sphingolipiden.



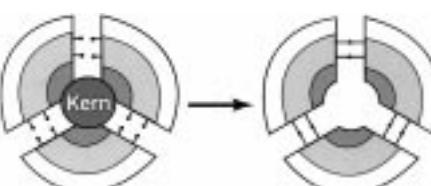
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1960–1962

G. Triola, G. Fabriàs,\*  
A. Llebaria\* ..... 2014–2016

Synthesis of a Cyclopropene Analogue of Ceramide, a Potent Inhibitor of Dihydroceramide Desaturase

**Stichwörter:** Biosynthese · Ceramid · Enzyme · Enzyminhibitoren · Sphingolipide

 **Nach „Entkernung“ von Dendrimeren** durch Hydrolyse und Quervernetzung der verbleibenden Keile durch mehrfache Ringschluss-Metathese entstehen kernlose Dendrimere (siehe Bild), die vom Aufbau her an Kern-Schale-Nanopartikel erinnern. Durch Abschirmung der peripheren Alkenylgruppen gelingt das metathetische „Vernähen“ der Keile selbst bei einer Dendrimerkonzentration von  $10^{-3}\text{ M}$ , bei der sonst eine intermolekulare Reaktion zu erwarten wäre.



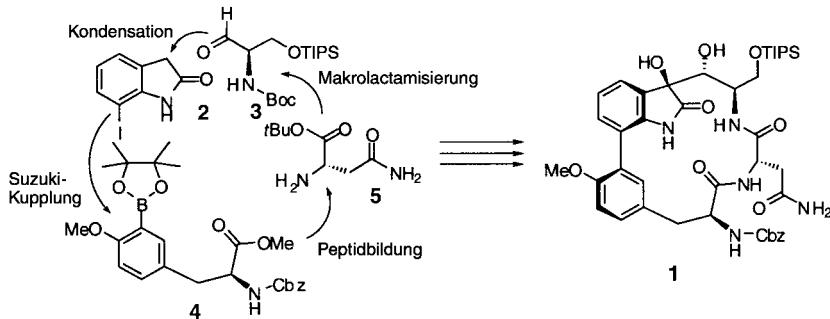
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1962–1966

L. G. Schultz, Y. Zhao,  
S. C. Zimmerman\* ..... 2016–2020

Synthesis of Cored Dendrimers with Internal Cross-Links

**Stichwörter:** Alkene · Dendrimere · Metathese · Oligomerisierungen · Quervernetzung

**Schrittweise aus vier Bausteinen aufgebaut** wurde das Makrolactam **1**, welches das Grundgerüst von TMC-95A und B, zwei hochwirksamen Proteasominhibitoren, enthält (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl, Cbz = Benzyloxycarbonyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1967–1970

S. Lin, S. J. Danishefsky\* ... 2020–2024

Synthesis of the Functionalized  
Macrocyclic Core of Proteasome  
Inhibitors TMC-95A and B

**Stichwörter:** Antibiotika • Biaryle •  
Inhibitoren • Kreuzkupplungen •  
Makrolactamisierung



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

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

### Oxygen

Carl Djerassi, Roald Hoffmann

R. N. Zare ..... 2025

### Wenn Essen krank macht

John Emsley, Peter Fell

H. Steinhart ..... 2026

### Zoff im Elfenbeinturm

Hal Hellman

H. Hopf ..... 2027

### Clean Synthesis using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents

James H. Clark, Christopher N. Rhodes

G. Kaupp ..... 2028

### Lexikon der Chemie

Hans-Dieter Jakubke, Ruth Karcher

H. G. Hauthal ..... 2029



## WEB SITES

[www.questintl.com](http://www.questintl.com)  
[ingredients.givaudan.com](http://ingredients.givaudan.com)  
[olc-eur.firmenich.com](http://olc-eur.firmenich.com)

Dufte durchs Internet: Die  
Parfümerie-Kompendien

P. Kraft ..... 2031

## SERVICE

- |  |      |                     |      |
|--|------|---------------------|------|
| • VIPs   | 1842 | • Stichwortregister | 2032 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i> | 1854 | • Autorenregister   | 2033 |
| • Stellenanzeigen                                | A79  | • Vorschau          | 2034 |

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

Heft 9, 2001 wurde am 3. Mai online veröffentlicht.