

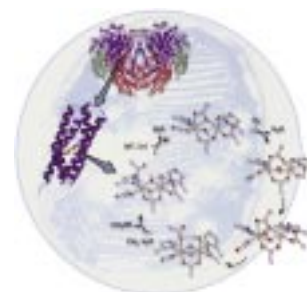
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/15
Seite 2799–3020

TITELBILD

Das Titelbild zeigt im Hintergrund die vollständige Zelle eines methanotrophen Bakteriums und davor Elemente der Methan-Monooxygenase – oben die Struktur der Hydroxylase-Komponente, links eines der beiden Vier-Helix-Bündel, die die katalytisch aktiven Dieisen-Zentren enthalten – sowie eine schematische Darstellung des Katalysezyklus, durch den das Enzym Disauerstoff und Methan in Methanol und Wasser überführt. Mehr über dieses außergewöhnliche Enzymsystem findet man im Beitrag von Lippard et al. auf den Seiten 2860 ff.

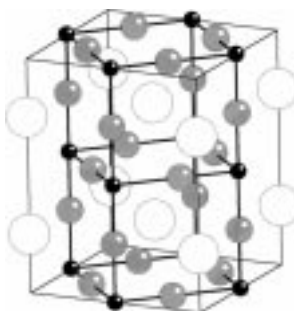


AUFSÄTZE

Inhalt

Auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen und chemischer Argumente wird behauptet, dass die Ag-F-Bindung in Ag^{III} - und auch in Ag^{II} -Fluoriden einen bedeutenden kovalenten Anteil aufweist und in dieser Hinsicht der Cu-O-Bindung in Cu^{II} - und Cu^{III} -Oxiden ähnelt. So könnten geeignet modifizierte Silberfluoride in hohen Oxidationsstufen (wie das hier gezeigte, von Hoppe et al. hergestellte CsAgF_3) supraleitend sein.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2742–2781



W. Grochala, R. Hoffmann* 2816–2859

Existierende und hypothetische intermediärvalente $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride als potentielle Supraleiter

Stichwörter: Elektronenstruktur • Fluoride • Leitfähige Materialien • Silber • Supraleitung

Ein außergewöhnliches Enzymsystem für Untersuchungen zur Chemie der O_2 - und C-H-Aktivierung sowie für die Analyse der Regulierung bei einer Mehrkomponenten-Oxygenase ist die lösliche Methan-Monooxygenase, die aus drei Proteinkomponenten besteht (siehe Bild). Disauerstoff wird an einem carboxylatverbrückten Nicht-häm-Dieisen-Zentrum in der α -Untereinheit des Hydroxylase-Proteins MMOH aktiviert, wobei spektroskopisch charakterisierte, hochvalente Zwischenstufen entstehen, die eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffsubstraten oxidieren können. MMOR stellt die Elektronen für diese Reaktion nach Oxidation von NADH zu NAD^+ zur Verfügung, während ein drittes Protein, MMOB, mehrere regulatorische Funktionen hat.



M. Merkx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky,
J. L. Blazyk, J. Müller,
S. J. Lippard* 2860–2888

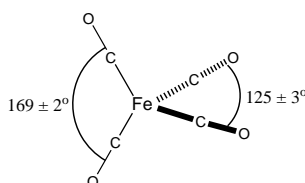
Aktivierung von Disauerstoff und
Hydroxylierung von Methan durch
lösliche Methan-Monooxygenase: eine
Geschichte von zwei Eisenatomen und
drei Proteinen

Stichwörter: Bioanorganische Chemie •
C-H-Aktivierung • O-O-Aktivierung •
Oxidoreduktasen • Oxygenierungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2782–2807

HIGHLIGHTS

Die Struktur von Singulett(1A_1)-[Fe(CO) $_4$] in der Gasphase (siehe Bild) wurde durch Kombination der Laser-Photolyse von [Fe(CO) $_5$] mit einem Elektronenbeugungsverfahren bestimmt. Der Grundzustand von [Fe(CO) $_4$] ist bekanntermaßen ein Triplettzustand (3B_2), wie in zeitaufgelösten Picosekunden-IR-Messungen an [Fe(CO) $_5$] in Lösung nachgewiesen wurde. Ein guter Zeitpunkt, sich beginnend mit den ersten Tieftemperatur-Matrixisoliationsversuchen einen Überblick über den Kenntnisstand bezüglich [Fe(CO) $_4$] zu verschaffen.



M. Poliakoff,* J. J. Turner* .. 2889–2892

Die Struktur von [Fe(CO) $_4$] – ein neues
Kapitel einer langen Geschichte

Stichwörter: Eisentetracarbonyl •
Femtochemie • IR-Spektroskopie •
Laserspektroskopie • Matrixisolation •
Photochemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2809–2812

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft 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 des C1-C13-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer C-Aryl-glycosidischen Bindung

H. J. Martin, M. Drescher,
H. Kählig, S. Schneider,
J. Mulzer*

[NdI $_2$ (thf) $_5$], der erste röntgenographisch nachgewiesene Neodymin(II)-Komplex

M. N. Bochkarev*,
I. L. Fedushkin, S. Dechert,
A. A. Fagin, H. Schumann*

From Split-Pool Libraries to Spatially Addressable Microarrays and Its Application to Functional Proteomic Profiling

N. Winssinger, J. L. Harris,
B. J. Backes, P. G. Schultz*

High Turnover Numbers for Catalytic Selective Epoxidation of Alkenes with 1 atm Molecular Oxygen

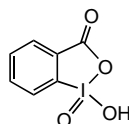
Y. Nishiyama, Y. Nakagawa,
N. Mizuno*

Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell

J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim,
B. Park*

Ein Ein-Elektronen-Transfer (SET) ist der Schlüsselschritt in neuen Reaktionen mit der hypervalenten Iodverbindung 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) **1** als Reagens. Effiziente Oxidationen von Alkoholen, Oxidationen von Benzylpositionen oder die Einführung von α,β -Doppelbindungen in Carbonylverbindungen sind Anwendungen dieses Reagens.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2812–2814



1 (IBX)

T. Wirth* 2893–2895

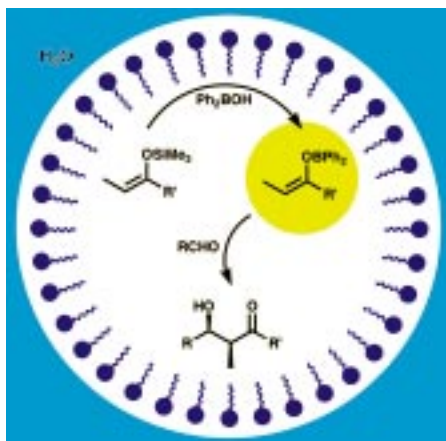
IBX – neue Reaktionen mit einem alten Reagens

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen • Iodreagentien • Oxidationen • Radikale

ZUSCHRIFTEN



Reaktionen mit Borenolaten in Wasser sind möglich: Sie können mithilfe katalytischer Mengen an Ph_2BOH in Wasser gebildet und dann für Aldolreaktionen eingesetzt werden (siehe Schema). Dies ist das erste Beispiel für die katalytische Verwendung einer Borquelle in einer Borenolat-vermittelten stereoselektiven Aldolreaktion. Der Mechanismus der Reaktion wird ausführlich besprochen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2815–2818

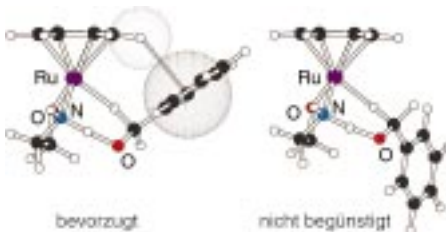
Y. Mori, K. Manabe,
S. Kobayashi* 2897–2900

Catalytic Use of a Boron Source for Boron Enolate Mediated Stereoselective Aldol Reactions in Water

Stichwörter: Aldehyde • Aldolreaktionen • Bor • Diastereoselektivität



Die CH/ π -Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem η^6 -gebundenen Arenliganden am Ru-Zentrum und dem Carbonylsubstituenten (siehe Übergangszustände im Bild) ist entscheidend für die enantioselective Transferhydrierung aromatischer Carbonylverbindungen mit 2-Propanol oder Ameisensäure, die durch chirale η^6 -Aren-Ru^{II}-Komplexe katalysiert wird.



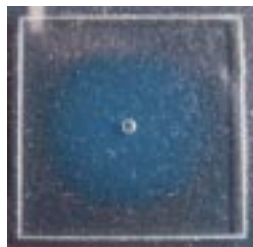
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2818–2821

M. Yamakawa, I. Yamada,
R. Noyori* 2900–2903

CH/ π Attraction: The Origin of Enantioselectivity in Transfer Hydrogenation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral η^6 -Arene-Ruthenium(II) Complexes

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • CH/ π -Wechselwirkungen • Dichtefunktionalrechnungen • Hydrierungen • Ruthenium

Durch Pfropfpolymerisation von photofunktionellen Kern/Schale-Mikrokügelchen aus Polystyrol-Block-Poly(4-vinylpyridin) in Methylmethacrylat werden diese in einer kubisch-innenzentrierten Anordnung fixiert. Dabei entsteht eine Überstruktur, die sich durch einen blauen Farbton auszeichnet (siehe Bild). Ähnliche optische Eigenschaften wurden auch bei einem Diblockpolymer mit lamellarer Morphologie beobachtet.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2821–2824

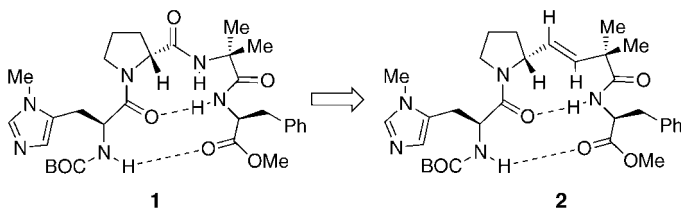
K. Ishizu,* S. Shiratori,*
T. Hosokawa* 2903–2906

Architecture of Polymeric Superstructures: Self-Color Tone Films Constructed by Mesoscopically Ordered Cubic Lattices

Stichwörter: Dünne Filme • Polymere • Polymerisationen • Strukturaufklärung



Olefinische Analoga von Katalysatoren auf Peptidbasis wurden für die kinetische Racematspaltung von funktionalisierten sekundären Alkoholen eingesetzt. Der Austausch der Peptidbindung gegen eine (*E*)-Olefineinheit (z.B. **1** → **2**) ermöglichte die Untersuchung des Einflusses bestimmter Amidgruppen bei diesen Peptidkatalysatoren.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2824–2827

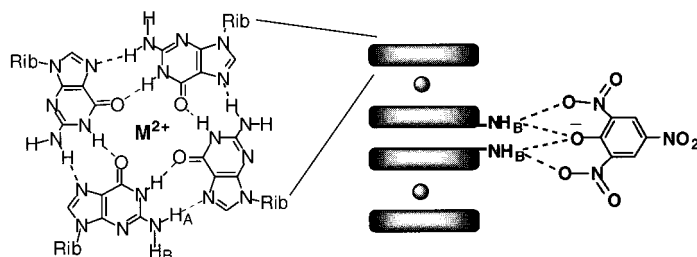
M. M. Vashbinder, E. R. Jarvo,
S. J. Miller* 2906–2909

Incorporation of Peptide Isosteres into
Enantioselective Peptide-Based Catalysts
as Mechanistic Probes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Kinetische Racematspaltung •
Peptidmimetika •
Reaktionsmechanismen



G-Quartette binden sowohl Anionen als auch Kationen: Untersuchungen am Feststoff und an Lösungen ergaben, dass sich 16 Guanosin-Moleküle, 2 zweiwertige Kationen und 4 Pikrat-Ionen selbstorganisiert zu einem Ionenpaar-Rezeptor anordnen. Die Kombination aus H-Brücken-, Ion-Dipol- und Stapel-Wechselwirkungen führt zu einem röhrenartigen Gebilde, in dem sich die Kationen befinden; die H-Brücken-Donoren auf der Außenseite ermöglichen die Bindung der Anionen (siehe schematische Darstellung; Rechtecke = G-Quartette, Kreise = Kationen).



G-Quartett

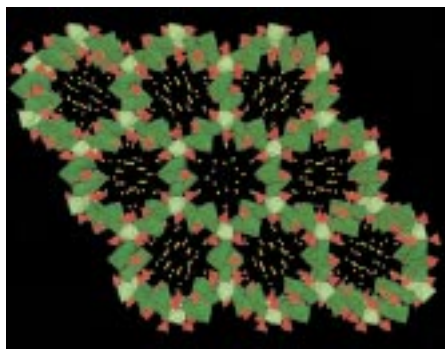
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2827–2831

X. Shi, J. C. Fettingner,
J. T. Davis* 2909–2913

Ion-Pair Recognition by Nucleoside Self-
Assembly: Guanosine Hexadecamers
Bind Cations and Anions

Stichwörter: Ionenpaare • Nucleoside •
Rezeptoren • Selbstorganisation •
Supramolekulare Chemie

Nanoporosität und hohe thermische Stabilität, dazu antiferromagnetische Ordnung und gute katalytische Eigenschaften bei Hydrierungen sind vier wesentliche Eigenschaften des großporigen (24MR), zeolithischen Nickel(II)-phosphats VSB-5 ($\text{Ni}_{20}[(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{HPO}_4)_8(\text{PO}_4)_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), das unter alkalischen Bedingungen durch Hydrothermalsynthese erhalten wurde (siehe Struktur; grün: NiO_6 -Oktaeder, rot: PO_4 -Tetraeder).



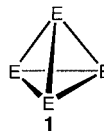
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2831–2834

N. Guillou, Q. Gao, P. M. Forster,
J.-S. Chang, M. Noguès, S.-E. Park,*
G. Férey,* A. K. Cheetham* 2913–2916

Nickel(II) Phosphate VSB-5: A Magnetic
Nanoporous Hydrogenation Catalyst with
24-Ring Tunnels

Stichwörter: Heterogene Katalyse •
Hydrierungen • Mikroporöse
Materialien • Nickel • P-Liganden •
Zeolithe

Nicht nur bei Fullerenen, sondern auch bei anorganischen Käfigverbindungen gibt es sphärische Aromatizität. Die Allotropen **1** ($E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$) der Elemente der 5. Hauptgruppe und etliche Zintl-Anionen sind sogar doppelt sphärisch aromatisch und gehorchen der $2(N+1)^2$ -Regel, da sowohl ihre σ - als auch ihre π -Schalen vollständig besetzt sind. Dies äußert sich in einem starken diatropen Ringstrom.



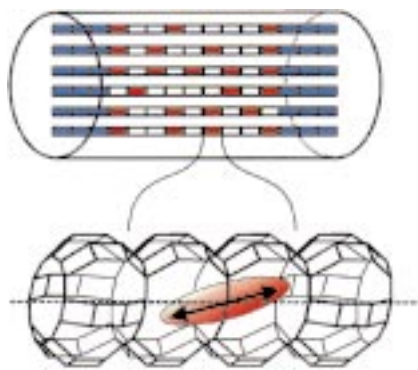
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2834–2838

A. Hirsch,* Z. Chen, H. Jiao 2916–2920

Spherical Aromaticity of Inorganic Cage
Molecules

Stichwörter: Aromatizität •
Clusterverbindungen •
Elektronenstruktur • Ringstrom • Zintl-
Anionen

Strahlungslos wird von beiden Enden zur Mitte von 2 μm langen zylindrischen Zeolith-L-Kristallen elektronische Anregungsenergie in der hier vorgestellten photonischen Antenne transportiert. Sie entsteht wie schematisch gezeigt durch supramolekulare Organisation von kationischen und neutralen Farbstoffen in den parallelen Kanälen des Kristalls. Die Rechtecke symbolisieren Adsorptionsstellen, die Farbe das vom adsorbierten Farbstoffmolekül emittierte Licht.




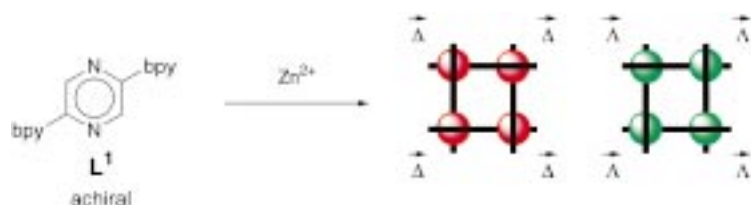
M. Pauchard, S. Huber,
R. Méallet-Renault, H. Maas, R. Pansu,
G. Calzaferri* 2921–2924

Zeit- und orts aufgelöste Lumineszenz
einer photonischen Farbstoff-Zeolith-
Antenne

Stichwörter: Energietransfer • Farbstoffe/
Pigmente • Fluoreszenzspektroskopie •
Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2839–2842

 **Die Quadratur des Kreises:** Ausgehend vom Liganden L^1 wurden chirale molekulare Quadrate hergestellt (siehe Schema, $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin-6-yl), die man auch als Circularhelicate betrachten kann. Durch Verwendung eines chiral modifizierten Liganden anstelle von L^1 kann man selektiv eine der beiden Formen erhalten.



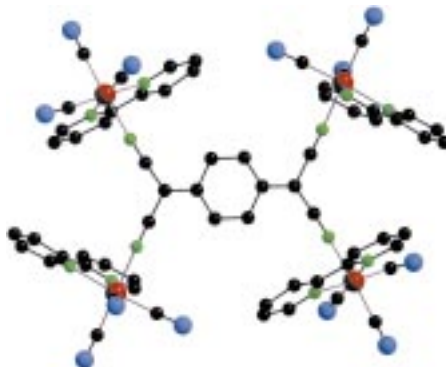
T. Bark, M. Düggeli, H. Stoeckli-Evans,
A. von Zelewsky* 2924–2927

Maßgeschneiderte Moleküle für
Selbstorganisationsreaktionen: gezielte
Herstellung zweier chiraler,
selbstorganisierter Spezies mit
vorherbestimmter Konfiguration

Stichwörter: Diastereoselektivität •
Ligandendesign • Pyrazin •
Selbstorganisation • Zink

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2848–2851

„Unschuldiges“ Verhalten eines typischen „nichtunschuldigen“ Liganden wurde für den ersten strukturell charakterisierten diskreten Metallkomplex mit vierfach verbrückendem TCNQ festgestellt. Die Koordination von vier $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ -Einheiten (siehe Bild; C: schwarz, N: grün, O: blau, Re: rot) erleichtert die Reduktion des an sich bereits exzellenten π -Acceptors TCNQ um 0.74 V! TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan, $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin.



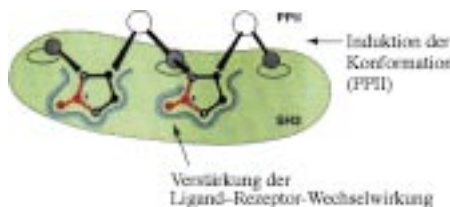
H. Hartmann, W. Kaim,* I. Hartenbach,
T. Schleid, M. Wanner,
J. Fiedler 2927–2930

Ein vollständig charakterisiertes
Komplexion mit nichtreduziertem TCNQ
als vierfach verbrückendem Liganden:
 $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\}_4]^{4+}$

Stichwörter: Elektrochemie •
N-Liganden • Rhenium •
Vierkernkomplexe

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2842–2844

Pseudoprolin (ΨPro) dienen als vielseitige Bausteine, die in der Lage sind, die bioaktive Konformation eines Peptidliganden sowie die für eine Protein-Protein-Wechselwirkung komplementäre Oberflächenstruktur zu induzieren. Diese duale Funktion von ΨPro wurde an prolinreichen Peptiden als effizienten Liganden für SH3-Domänen aufgezeigt (siehe Bild).



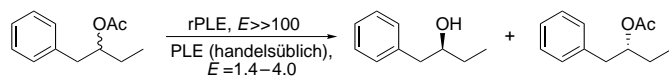
G. Tuchscherer,* D. Grell, Y. Tatsu,
P. Durieux, J. Fernandez-Carneado,
B. Hengst, C. Kardinal,
S. Feller* 2930–2934

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

Stichwörter: Helicale Strukturen •
Ligandendesign • Molekulare
Erkennung • Protein-Ligand-
Wechselwirkungen • Pseudoprolin

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2844–2848

In gleich bleibender Produktqualität und ohne störende Einflüsse weiterer Isoenzyme oder anderer Hydrolasen lässt sich rekombinante Schweineleber-Esterase (rPLE) herstellen, nachdem ihre funktionelle Expression nun erstmals gelungen ist. Bei der Hydrolyse von (1-Phenylbut-2-yl)acetat führt rPLE zu wesentlich höheren Enantioselektivitäten E als kommerzielle PLE-Präparate (siehe Schema).



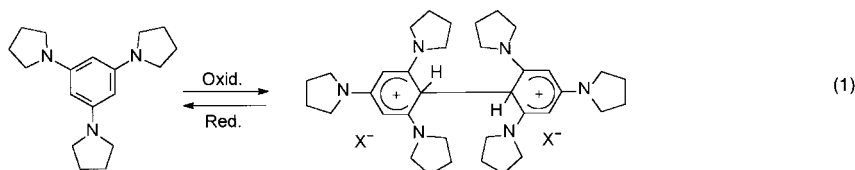
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2851–2853

A. Musidlowska, S. Lange,
U. T. Bornscheuer* 2934–2936

Durch Überexpression in der Hefe *Pichia pastoris* zu erhöhter Enantioselektivität: neue Aspekte bei der Anwendung von Schweineleber-Esterase

Stichwörter: Enzymkatalyse • Genexpression • Hydrolasen • Kinetische Racematspaltung • Schweineleber-Esterase

1,3,5-Tripyrrolidinobenzol ist das erste aromatische Amin, das in Oxidations-/Reduktionscyclen reversibel σ -Dimere bildet [Gl. (1); $X^- = ClO_4^-$] und sich damit als ein effektiver molekularer Schalter erweist. Ganz offensichtlich sind die bisher wenig beachteten σ -Dimere relativ stabile Zwischenstufen bei der Bildung von konjugierten Oligomeren und Polymeren.



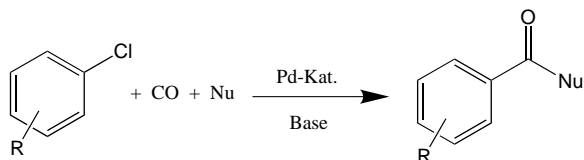
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2861–2864

J. Heinze,* C. Willmann,
P. Bächer 2936–2940

Reversible σ -Dimerisierung bei der Redoxumschaltung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol – ein neuer molekularer Schalter

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Dimerisierungen • Elektrochemie • Molekulare Maschinen • Radikationen

Der richtige Ligand erlaubt die effiziente Carbonylierung von nichtaktivierten Chlorarenen. Mit Palladium-Ferrocenylphosphan-Katalysatoren gelingt so die Synthese von Benzoesäurederivaten in allgemeiner Weise (siehe Schema).



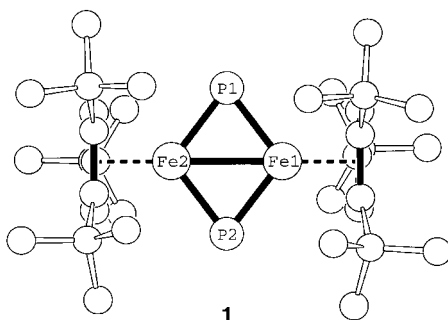
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2856–2859

W. Mägerlein, A. F. Indolese,
M. Beller* 2940–2943

Ein effizienter Katalysator für die Carbonylierung von Chlorarenen

Stichwörter: Chlorarene • Carbonylierungen • C-C-Kupplungen • Homogene Katalyse • Palladium

Die Kurzzeitthermolyse des Schmetterlingsmoleküls $[(Cp''Fe)(OC)_2Fe_2P_4]$ liefert neben $[Cp''FeP_5]$ und $[Cp''Fe_2P_4]$ in 18% Ausbeute das Diphosphadiferrate-tetraeder $[(Cp''Fe)_2(\mu-CO)(\mu-\eta^2-\eta^2-P_2)]$ mit einer Fe-Fe-Doppelbindung. Bei dessen Photolyse wird unter CO-Eliminierung der P_2 -Baustein in zwei μ -P-Liganden gespalten. Im gebildeten Zweikernkomplex **1**, dessen ^{31}P -NMR-Signal extrem tieffeldverschoben ist ($\delta = 1406.9$), steht der rautenförmige Fe_2P_2 -Vierring nahezu orthogonal zu den ekliptisch angeordneten Cp'' -Fünfringen (siehe Bild). $Cp'' = tBu_3C_5H_2$.

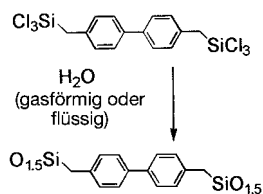


C. Eichhorn, O. J. Scherer,* T. Söding,
G. Wolmershäuser 2944–2945

Synthese, Struktur und Reaktivität eines Diphosphadiferrate-tetraeders mit einer Fe-Fe-Doppelbindung

Stichwörter: Eisen • Phosphor • P-Liganden

Mit milden Fest/Gas- oder Fest/Flüssig-Reaktionen können kristalline Organosilicate, Hybrid-Materialien auf Silicatbasis, aus den entsprechenden festen Chlorsilanen hergestellt werden (siehe Bild). Die Hydrolyse und Polykondensation im festen Zustand führt dabei zur Bildung von Organosilicaten mit hoher Anisotropie.



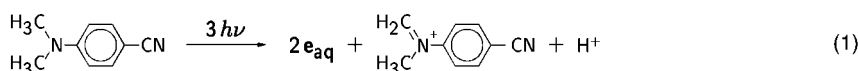
B. Boury,* F. Ben,
R. J. P. Corriu 2946–2948

Hydrolytische Polykondensation von Festkörpern zur Herstellung von kristallinen Hybrid-Materialien auf Silicatbasis

Stichwörter: Anisotropie • Festkörperreaktionen • Hybrid-Materialien • Materialwissenschaften • Silicate

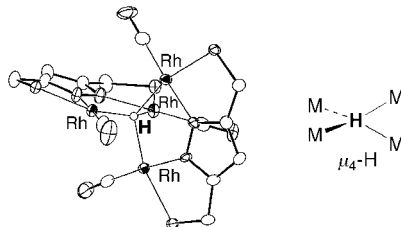
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2853–2856

Verblüffende Tatsachen werden oft bei der quantitativen Untersuchung einer als bekannt angenommenen Reaktion enthüllt. Für die bisher als biphotonisch angesehene Photoionisation von Dimethylaminobenzonitril wurde festgestellt, dass sie durch die sukzessive Absorption von *drei* Photonen abläuft und *zwei* Elektronen pro Ausgangsmolekül liefert [Gl. (1)]. Die Erklärung ist eine zwischengeschaltete schnelle Reaktionsfolge aus Deprotonierung und intramolekularem Ladungstransfer.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2867–2869

Metall-Metall-Bindungen sind keine Voraussetzung für eine mehrfache Verbrückung durch einen Hydridliganden. Im vierkernigen μ_4 -Hydridkomplex $[(\mu_4\text{-H})\text{Rh}_4(\text{PNNP})_2(\text{CO})_4]^+$ (PNNP = 3,5-Bis-(diphenylphosphanylmethyl)pyrazolat) hält der vierfach verbrückende Hydridligand die vier isolierten Metallzentren in tetraedrischer Anordnung zusammen, wie spektroskopische und kristallstrukturanalytische Befunde belegen (siehe Bild).



M. Goetz,* V. Zubarev 2948–2951

Doppelte Photoionisation von Dimethylaminobenzonitril in Lösung: ein Dreiquantenprozess mit chemischem Zwischenschritt

Stichwörter: Kinetik • Ladungstransfer • Laserchemie • Photochemie • Solvatisierte Elektronen

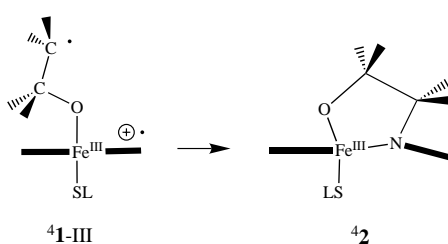
S. Tanaka, M. Akita * 2951–2953

$[(\mu_4\text{-H})\text{Rh}_4(\text{PNNP})_2(\text{CO})_4]^+$: eine neuartige Hydrid-Verbrückung

Stichwörter: Clusterverbindungen • Hydridliganden • N,P-Liganden • Rhodium • Silane

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2865–2867

Der „Selbstmordkomplex“ $^4\mathbf{2}$, der Cytochrom P450 bei der Epoxidierung von Alkenen inaktiviert, entsteht Dichtefunktionalrechnungen zufolge aus demselben High-Spin-Intermediat, $^4\mathbf{1\text{-III}}$, das auch für die nichtstereoselektive Bildung von *cis/trans*-Mischungen bei den Epoxiden verantwortlich ist.



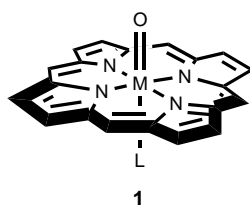
S. P. de Visser, F. Ogliaro,
S. Shaik * 2955–2958

How Does Ethene Inactivate Cytochrome P450 En Route to Its Epoxidation? A Density Functional Study

Stichwörter: Cytochrome • Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenstruktur • Enzyme

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2871–2874

Chamäleon-Zustände: Die Ruthenium- und Eisenanaloga der Verbindung I des Cytochrom-P450-Systems (**1**; L = Thiolat) weisen energetisch niedrige Zustände auf, deren Elektronenstruktur von der Lösungsmittelpolarität abhängt. Der Grundzustand des Rutheniumkomplexes ist ein elektrophiler Low-Spin-Zustand, der des Eisenkomplexes dagegen hat Triradikalcharakter.



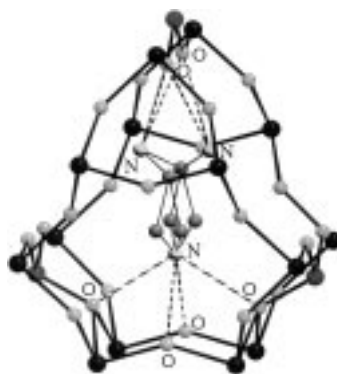
F. Ogliaro, S. P. de Visser, J. T. Groves,*
S. Shaik * 2958–2962

Chameleon States: High-Valent Metal–Oxo Species of Cytochrome P450 and its Ruthenium Analogue

Stichwörter: Cytochrome • Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenstruktur • Metalloporphyrine • Ruthenium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2874–2878

Achter- und Sechsering-Kanäle, die von NbO_6 -Oktaedern und SiO_4 - bzw. GeO_4 -Tetraedern begrenzt werden, zeichnen die ersten mithilfe organischer Template synthetisierten Niobsilicate und -germanate mit offenem Gerüst aus. Das organische Templat, Piperazin, besetzt eine definierte Position an der Kreuzung der Kanäle (siehe Bild).



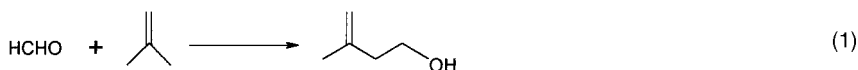
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2879–2881

R. J. Francis,*
A. J. Jacobson 2963–2965

The First Organically Templated Open-Framework Niobium Silicate and Germanate Phases: Low-Temperature Hydrothermal Syntheses of $[(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})\text{Nb}_3\text{SiO}_{10}]$ (NSH-1) and $[(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})\text{Nb}_3\text{GeO}_{10}]$ (NGH-1)

Stichwörter: Germanium • Hydrothermalsynthesen • Niob • Silicate • Templatsynthesen

Auswaschbeständig und wiederverwertbar ist der hier beschriebene heterogene Lewis-Säure-Katalysator, der durch Verankerung von Zinn(IV)-chlorid an Tetraalkylammonium- oder Pyridiniumchlorid-funktionalisiertem SiO_2 erhalten wurde. Der Katalysator ist sehr aktiv und zugleich selektiv bei der Prins-Reaktion von Isobuten und Formaldehyd zu 3-Methyl-3-buten-1-ol [Gl. (1)].



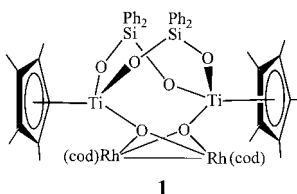
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2881–2884

T. M. Jyothi, M. L. Kaliya,
M. V. Landau* 2965–2968

A Lewis Acid Catalyst Anchored on Silica Grafted with Quaternary Alkylammonium Chloride Moieties

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Prins-Reaktion • Trägerkatalysatoren • Zinn

Rhodium auf einem Titanoxid/Siliciumoxid-Träger wird durch **1** modelliert, das aus $[(\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O}_2\text{SiPh}_2)_2)_2]$ **2** und $[(\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod}))_2]$ hergestellt werden konnte. **2** und sein dreifach verbrücktes Derivat $[(\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-O}_2\text{SiPh}_2)_3\text{TiCp}^*)]$ **3** können als molekulare Modelle des Titanoxid/Siliciumoxid-Systems angesehen werden. Die Verbindungen **1–3** könnten daher Einblicke in die Natur der katalytisch aktiven Zentren in diesem System gewähren. cod = 1,5-Cyclooctadien, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.




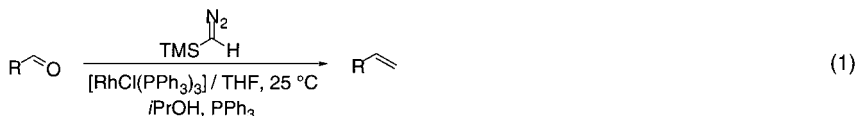
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2884–2887

R. Fandos,* A. Otero,* A. Rodríguez,
M. J. Ruiz, P. Terreros 2968–2971

Molecular Models of Titania–Silica Systems and a Late Transition Metal Complex Grafted Thereon

Stichwörter: Brückenliganden • O-Liganden • Rhodium • Titan

 **Terminale Alkene** entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Rhodium(I)-katalysierten Methylenierung von Aldehyden mit TMSCHN_2 und PPh_3 [Gl. (1)]. Die Reaktionsbedingungen sind mild genug, dass enolisierbare Substrate umgesetzt werden können, und Aldehyde werden chemoselektiv vor Ketonen methyliert. TMS = Trimethylsilyl.



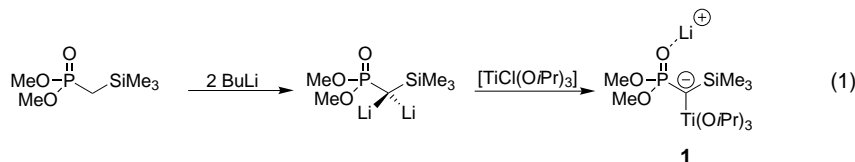
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2887–2890

H. Lebel,* V. Paquet,
C. Proulx 2971–2974

Methylenation of Aldehydes: Transition Metal Catalyzed Formation of Salt-Free Phosphorus Ylides

Stichwörter: Aldehyde • Alkene • Diazoverbindungen • Olefinierungen • Rhodium

Das Titan-stabilisierte Lithium-Carbanion **1** gehört zu einer neuen Klasse von Organodimetallverbindungen, die durch eine Dilithiierungs-Transmetallierungs-Sequenz einfach zugänglich sind [Gl. (1)]. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** ergab ein Aggregat aus zwei titanierten Lithiumphosphonat-Einheiten und zwei LiCl-Molekülen als Aggregationskeim. Dichtefunktionalrechnungen an einem Modellsystem belegten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und lieferten eine konfigurative Stabilität, die der von Lithiumphosphonaten ähnelt.



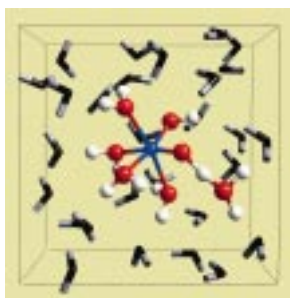
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2890–2893

J. F. K. Müller,* K. J. Kulicke,
M. Neuburger,
M. Spichy 2974–2977

Carbanions Substituted by Transition
Metals: Synthesis, Structure, and
Configurational Restrictions of a Lithium
Titanium Phosphonate

Stichwörter: Anionen •
Dichtefunktionalrechnungen • Lithium •
Phosphonatliganden • Titan

Das umstrittene Ferryl-Ion bildet sich spontan in wässriger Lösung aus dem Fenton-Reagens ($\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$) – so das Ergebnis von Ab-initio-Moleküldynamik-Rechnungen. Das Ferryl-Ion und nicht das Hydroxylradikal scheint demnach bei der Fenton-Reaktion die aktive oxidierende Spezies zu sein, wobei Solvensmoleküle eine entscheidende Rolle beim Mechanismus spielen. Das Bild zeigt die untersuchte kubische Zelle mit dem von Wassermolekülen umgebenen Eisenkomplex 1.8 ps nach Beginn der Simulation während der Entstehung des Ferryl-Ions (blau: Eisen, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff).



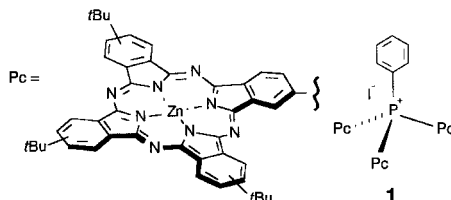
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2893–2895

B. Ensing, F. Buda, P. Blöchl,
E. J. Baerends* 2977–2979

Chemical Involvement of Solvent Water
Molecules in Elementary Steps of the
Fenton Oxidation Reaction

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Fenton-Reaktion • Oxidationen •
Peroxide • Solvenseffekte

Mindestens drei Phthalocyaninylreste können Phosphoniumionen enthalten, wie es z.B. im Salz **1** der Fall ist. Solche Phosphoniumionen sind durch eine Pd-katalysierte Reaktion zugänglich, bei der Phenylgegen Phthalocyaninylreste ausgetauscht werden. Erste Untersuchungen an **1** und verwandten Salzen bezüglich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften wurden durchgeführt.



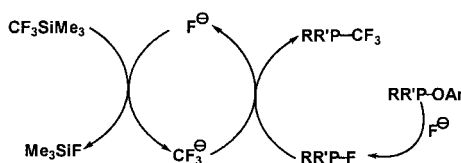
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2895–2898

G. de la Torre, A. Gouloumis, P. Vázquez,
T. Torres* 2979–2982

Insights into the Aryl–Aryl Exchange
between Palladium and Phosphane
Ligands in Pd^{II} Complexes: Preparation of
Phthalocyanine-Containing Phosphonium
Salts

Stichwörter: Aryl-Aryl-Austausch •
Nichtlineare optische Eigenschaften •
Palladium • Phthalocyanine •
P-Liganden

Ein neuer Zugang zu P-C-Bindungen: Katalytische Mengen an F^- -Ionen erleichtern die Umsetzung von $\text{P}^{III}\text{-F}$ -Verbindungen mit CF_3SiMe_3 zu $\text{P}^{III}\text{-CF}_3$ -Verbindungen (siehe Schema). Alternativ sind diese Verbindungen in einer Eintopfsynthese ausgehend von $\text{P}^{III}\text{-OAr}$ -Vorläuferverbindungen zugänglich (ebenfalls gezeigt).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2898–2900

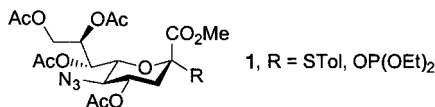
I. Tworowska, W. Dąbkowski,
J. Michalski* 2982–2984

Synthesis of Tri- and Tetracoordinate
Phosphorus Compounds Containing a
 PCF_3 Group by Nucleophilic
Trifluoromethylation of the
Corresponding PF Compounds

Stichwörter: Fluor • Nucleophile
Substitutionen • Phosphor •
Trifluormethylierung



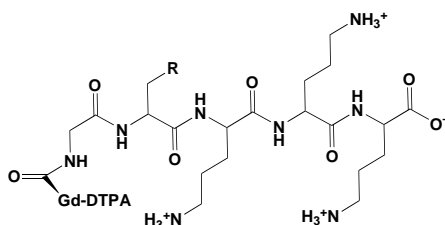
5-Azidosialyl-Donoren mit *O*-Acetyl-Schutzgruppen sind besonders gute Reagentien für die α -selektive Glycosylierung primärer Hydroxygruppen als Aczeptoren. Dies belegt eine Vielzahl von Reaktionen mit **1** als Sialyldonor. Es gelang auch, NeuAc α (2 \rightarrow 9)NeuAc als Thioglycosid-Donor für den Einsatz in weiteren Glycosylierungen zu synthetisieren.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2900–2903

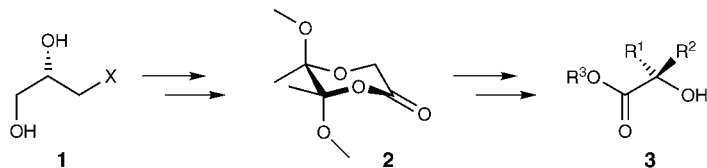
Eine klinisch bedeutsame Erhöhung

der **Relaxivität** eines Kontrastmittels für NMR-Bildgebungsverfahren (MRI) gelang durch Verwendung von Präwirkstoff-Gd³⁺-Komplexen (siehe Bild, DTPA = Diethylen-triamin-pentaacetat). Die enzymatische Abspaltung von Lysinresten vom Präwirkstoff setzt eine Gruppe mit hoher Affinität für humanes Serumalbumin frei und führt zu erhöhter Relaxivität, was den Nachweis der Zielsubstanz bei submikromolaren Konzentrationen ermöglicht.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2903–2906

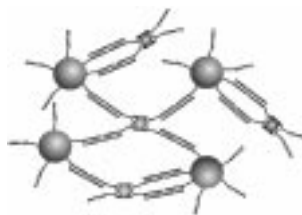
Unter Nutzung eines Chiralitätsgedächtnis-Effekts wurde ein chirales Glycolsäuräquivalent, das geschützte Glycolat **2**, aus chiralen 3-Halogenpropan-1,2-diolen **1** erhalten. **2** ist ein neuer und effektiv nutzbarer Synthesebaustein für die Herstellung von mono- oder dialkylierten α -Hydroxycarbonsäuren **3**, einem biologisch und pharmakologisch bedeutenden Strukturmotiv.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2906–2909



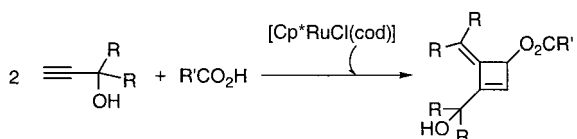
DNA-Hybridisierung ermöglicht die dreidimensionale Anordnung von Au-Nanopartikeln und Streptavidin (siehe Bild). Die hochverdichteten DNA-modifizierten Au-Nanopartikel sind auch nach der nichtspezifischen Bindung an Streptavidin stabil, und ihre Bildung ist reversibel, was sich bei Untersuchungen der Struktur und der Denaturierung zeigt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2909–2912



Der Präkatalysator [Cp*₂RuCl(cod)] initiiert die Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung von Propargylalkoholen. Durch die Addition von Carbonsäuren an die Ru(η^4 -Cyclobutadien)-Intermediate und eine anschließende Dehydrierung bilden sich Alkyldicyclobutenes (siehe Schema; Cp* = C₅Me₅, cod = 1,5-Cyclooctadien).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2912–2915

C.-S. Yu, K. Niikura, C.-C. Lin,*
C.-H. Wong* 2984–2987

The Thioglycoside and Glycosyl Phosphite of 5-Azido Sialic Acid: Excellent Donors for the α -Glycosylation of Primary Hydroxyl Groups

Stichwörter: Glycosylierungen • Sialinsäuren • α -Sialylierungen • Sialylphosphite • Thiosialoside

A. L. Nivorozhkin, A. F. Kolodziej, P. Caravan, M. T. Greenfield, R. B. Lauffer, T. J. McMurphy* 2987–2990

Enzyme-Activated Gd³⁺ Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents with a Prominent Receptor-Induced Magnetization Enhancement

Stichwörter: Chelate • Inhibitoren • Lanthanoide • MRI • Peptide

E. Díez, D. J. Dixon, S. V. Ley* 2990–2993

Butane-2,3-Diacetal-Desymmetrized Glycolic Acid—A New Building Block for the Stereoselective Synthesis of Enantiopure α -Hydroxy Acids

Stichwörter: Alkylierungen • Asymmetrische Synthesen • Chiralitätsgedächtnis • Diastereoselektivität • α -Hydroxycarbonsäuren

S.-J. Park, A. A. Lazarides, C. A. Mirkin,* R. L. Letsinger* 2993–2996

Directed Assembly of Periodic Materials from Protein and Oligonucleotide-Modified Nanoparticle Building Blocks

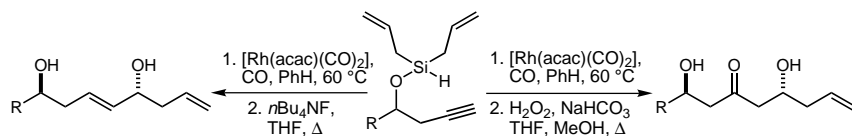
Stichwörter: DNA-Strukturen • Nanostrukturen • Oligonucleotide • Proteine • Röntgenkleinwinkelstreuung

J. Le Paih, S. Dérien, C. Bruneau, B. Demerseman, L. Toupet, P. H. Dixneuf* 2996–2999

Ruthenium-Catalyzed One-Step Transformation of Propargylic Alcohols into Alkyldene Cyclobutenes: X-ray Characterization of an Ru(η^3 -cyclobutenyl) Intermediate

Stichwörter: Alkine • Cyclobutene • Homogene Katalyse • Ruthenium

Zwei neue C-C-Bindungen und ein neues Stereozentrum in ε -Position werden bei der Titelreaktion gebildet. Diese Reaktion liefert in bemerkenswert effizienter Weise über asymmetrische 1,5-Induktion *anti*-1,5-Diole, die nützliche Synthesebausteine für Polyolsynthesen sind (siehe Schema; Hacac = Acetylaceton).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2915–2917

S. J. O'Malley,
J. L. Leighton* 2999–3001

Tandem Intramolecular Alkyne
Silylformylation–Allylsilylation: A Case
of Remote 1,5-Asymmetric Induction

Stichwörter: Allylierungen •
Asymmetrische Induktion •
Carbonylierungen • Dominoreaktionen •
Silylformylierungen

Fluoratome im Liganden sorgen für Effektivität: Der hier gezeigte Titan-Salicyliden-Komplex ist ein aktiver Katalysator (maximale Umsatzfrequenz $24\,300\text{ min}^{-1}\text{ atm}^{-1}$) für die lebende Polymerisation von Ethylen. Das gebildete Polyethylen mit hohem Molekulargewicht ($M_n > 400\,000$) zeigt eine sehr geringe Polydispersität ($M_w/M_n < 1.20$), und die Polymerisation kann bei für diesen Prozess sehr hohen Temperaturen, d. h. $25\text{--}50^\circ\text{C}$, durchgeführt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2918–2920

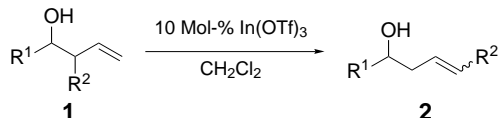


J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida,
S. Matsui, S. Ishii, S. Kojoh, N. Kashiwa,
T. Fujita* 3002–3004

Living Polymerization of Ethylene with a
Titanium Complex Containing Two
Phenoxy-Imine Chelate Ligands

Stichwörter: Fluor • Homogene
Katalyse • Polymere •
Polymerisationen • Titan

Eine Retro-En-Reaktion, die den Ausgangsaldehyd liefert, und eine sigmatrope Umlagerung spielen bei der $\text{In}(\text{OTf})_3$ -katalysierten Umwandlung der Homoallylalkohole **1** in die thermodynamisch begünstigten Regioisomere **2** eine Rolle. Auf diesem Weg ist die stereokontrollierte Synthese von linearen homoallylischen 22α -Sterinen aus ihren einfach zugänglichen verzweigten 22β -Isomeren möglich.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2921–2922

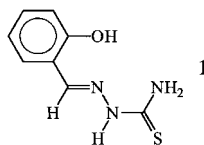
T.-P. Loh,* K.-T. Tan,
Q.-Y. Hu 3005–3006

The First $\text{In}(\text{OTf})_3$ -Catalyzed Conversion
of Kinetically Formed Homoallylic
Alcohols into the Thermodynamically
Preferred Regioisomers: Application to
the Synthesis of 22α -Sterols

Stichwörter: En-Reaktionen • Indium •
Retro-Reaktionen • Sigmatrope
Umlagerungen

Von zwei zu fünf: Aus einem einkernigen Ru-Komplex mit Salicylaldehyd-thiosemicarbazon (H_3saltsc **1**), in dem nur zwei der Koordinationsstellen von **1** an der Bindung beteiligt sind ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{saltsc})]\text{ClO}_4$), ließ sich das cyclische Komplexkation $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{saltsc})\}_4\text{Ni}_4]^{4+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) herstellen. Dies belegt, dass der Ru-Komplex als N,N,O-Donorligand für den Aufbau mehrkerniger Komplexe genutzt werden kann.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2923–2925

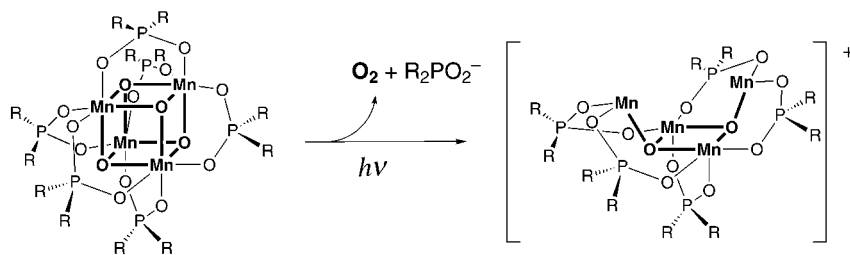


I. Pal, F. Basuli, T. C. W. Mak,
S. Bhattacharya* 3007–3009

Synthesis, Structure, and Properties of a
Novel Heterooctametallic Complex
Containing a Cyclic Ru_4Ni_4 Core

Stichwörter: Nickel • N,O-Liganden •
Ruthenium • S-Liganden

Der neue $L_6Mn_4O_4$ -Komplex mit einem würfelförmigen $[Mn_4O_4]^{6+}$ -Kern und sechs flächenverknüpften Phosphinat-Chelatliganden ($L^- = (MePh)_2PO_2^-$) lagert bei Photoanregung selektiv zu einem schmetterlingsförmigen $[Mn_4O_2]^{6+}$ -Kern um (siehe Schema). Dabei werden zwei Kern-Sauerstoffatome intramolekular zu molekularem Sauerstoff verknüpft. Der würfelförmige Mn_4O_4 -Kern weist somit eine einzigartige Reaktivität im Hinblick auf die Sauerstoffbildung auf, die auch sein Vorkommen im Photosynthese-Enzym erklären könnte.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2925–2928



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

M. Yagi, K. V. Wolf, P. J. Baesjou,
S. L. Bernasek,
G. C. Dismukes* 3009–3012

Selective Photoproduction of O_2 from the Mn_4O_4 Cubane Core: A Structural and Functional Model for the Photosynthetic Water-Oxidizing Complex

Stichwörter: Clusterverbindungen • Mangan • Photosynthese • Sauerstoff • Wasseroxidation

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Instrumentelle analytische Chemie	Karl Cammann	<i>F. F. Bier, E. Ehrentreich-Förster</i> .. 3013
Analytical Instrumentation	Craham Currell	<i>U. Karst</i> 3013
Handbuch Validierung in der Analytik	Stavros Kromidas	<i>U. H. Engelhardt</i> 3014
Alkaloide – Fluch oder Segen der Natur?	Manfred Hesse	<i>S. Blechert</i> 3015
The Science of Chocolate	Stephen T. Beckett	<i>G. Ziegler</i> 3016



WEB SITES

http://www.vsv.slu.se/cec/h.htm	Was zappelt da? Insekten im Netz	<i>M. Steffensky</i> 3017
---	----------------------------------	---------------------------------

SERVICE

• VIPs	2802	• Stichwortregister	3018
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	2814	• Autorenregister	3019
• Veranstaltungen	A116, 2896	• Vorschau	3020
• Stellenanzeigen	A117		

Heft 14, 2001 wurde am 10. Juli online veröffentlicht.

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