

# 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.

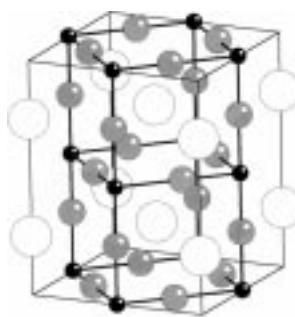


## AUFSÄTZE

Inhalt

**Auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen und chemischer Argumente** wird behauptet, dass die Ag-F-Bindung in  $\text{Ag}^{\text{III}}$ - und auch in  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -Fluoriden einen bedeutenden kovalenten Anteil aufweist und in dieser Hinsicht der Cu-O-Bindung in  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -Oxiden ähnelt. So könnten geeignet modifizierte Silberfluoride in hohen Oxidationsstufen (wie das hier gezeigte, von Hoppe et al. hergestellte  $\text{CsAgF}_3$ ) supraleitend sein.

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



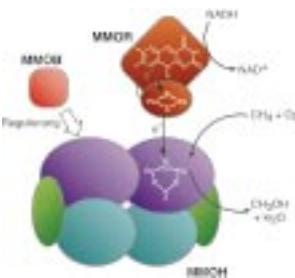
W. Gochala, R. Hoffmann\* 2816–2859

Existierende und hypothetische intermediärvalerente  $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - 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<sub>2</sub>- und C-H-Aktivierung sowie für die Analyse der Regulierung bei einer Mehrkomponenten-Oxygenase ist die lösliche Methan-Monoxygenase, die aus drei Proteinkomponenten besteht (siehe Bild). Disauerstoff wird an einem carboxylatverbrückten Nicht-häm-Dieisen-Zentrum in der  $\alpha$ -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<sup>+</sup> zur Verfügung, während ein drittes Protein, MMOB, mehrere regulatorische Funktionen hat.

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



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

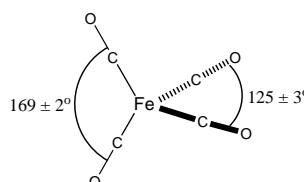
Aktivierung von Disauerstoff und Hydroxylierung von Methan durch lösliche Methan-Monoxygenase: eine Geschichte von zwei Eisenatomen und drei Proteinen

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · C-H-Aktivierung · O-O-Aktivierung · Oxidoreduktasen · Oxygenierungen

## HIGHLIGHTS

Die Struktur von Singulett(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)-[Fe(CO)<sub>4</sub>] in der Gasphase (siehe Bild) wurde durch Kombination der Laser-Photolyse von [Fe(CO)<sub>5</sub>] mit einem Elektronenbeugungsverfahren bestimmt. Der Grundzustand von [Fe(CO)<sub>4</sub>] ist bekanntermaßen ein Tripletzustand (<sup>3</sup>B<sub>2</sub>), wie in zeitaufgelösten Picosekunden-IR-Messungen an [Fe(CO)<sub>5</sub>] in Lösung nachgewiesen wurde. Ein guter Zeitpunkt, sich beginnend mit den ersten Tieftemperatur-Matrixisolationsversuchen einen Überblick über den Kenntnisstand bezüglich [Fe(CO)<sub>4</sub>] zu verschaffen.

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



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

Die Struktur von [Fe(CO)<sub>4</sub>] – ein neues Kapitel einer langen Geschichte

**Stichwörter:** Eisentetracarbonyl · Femtochemie · IR-Spektroskopie · Laserspektroskopie · Matrixisolierung · Photochemie

## 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](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-glycosischen Bindung

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

[NdI<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>], 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

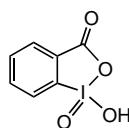
Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, N. Mizuno\*

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 Schlüsselelement in neuen Reaktionen mit der hypervalenten Iodverbindung 2-Iodoxybenzoësäure (IBX) **1** als Reagens. Effiziente Oxidationen von Alkoholen, Oxidationen von Benzylpositionen oder die Einführung von  $\alpha,\beta$ -Doppelbindungen in Carbonylverbindungen sind Anwendungen dieses Reagens.

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



**1** (IBX)

T. Wirth\* ..... 2893–2895

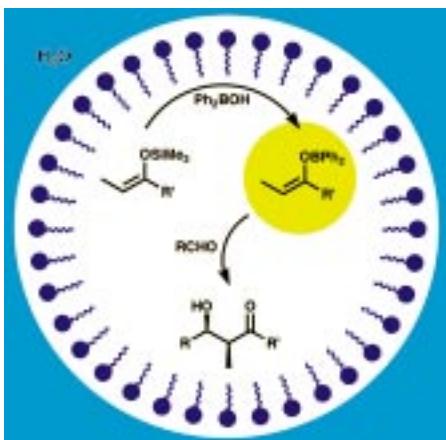
IBX – neue Reaktionen mit einem alten Reagens

**Stichwörter:** Hypervalente Verbindungen · Iodreagentien · Oxidationen · Radikale

## ZUSCHRIFTEN



**Reaktionen mit Borenolaten in Wasser** sind möglich: Sie können mithilfe katalytischer Mengen an  $\text{Ph}_2\text{BOH}$  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

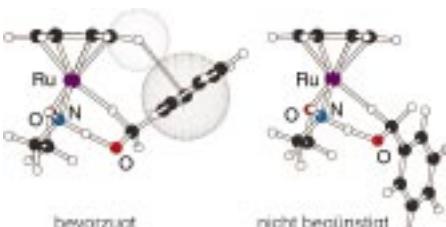
Y. Mori, K. Manabe, S. Kobayashi\* ..... 2897–2900

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  $\eta^6$ -gebundenen Arenliganden am Ru-Zentrum und dem Carbonylsubstituenten (siehe Übergangszustände im Bild) ist entscheidend für die enantioselektive Transferhydrierung aromatischer Carbonylverbindungen mit 2-Propanol oder Ameisensäure, die durch chirale  $\eta^6$ -Aren-Ru<sup>II</sup>-Komplexe katalysiert wird.



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

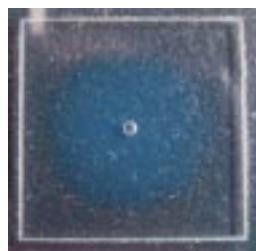
M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori\* ..... 2900–2903

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

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

**Durch Ppropfpolymerisation** 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

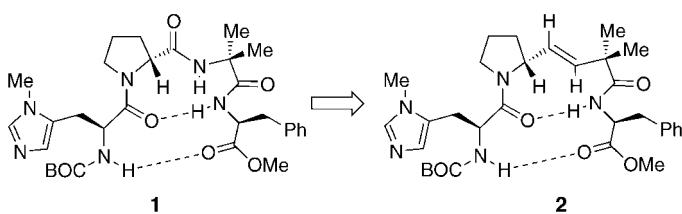


K. Ishizu,\* S. Shiratori,\* T. Hosokawa\* ..... 2903–2906

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.



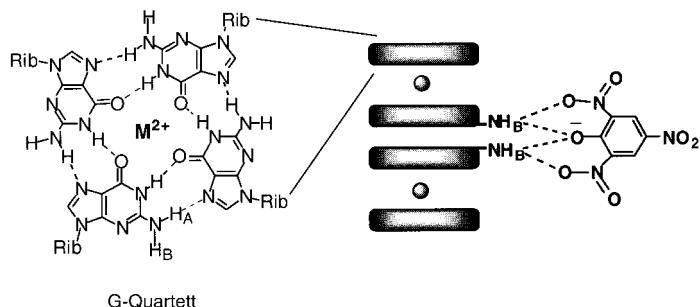
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2824–2827

M. M. Vasbinder, 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).



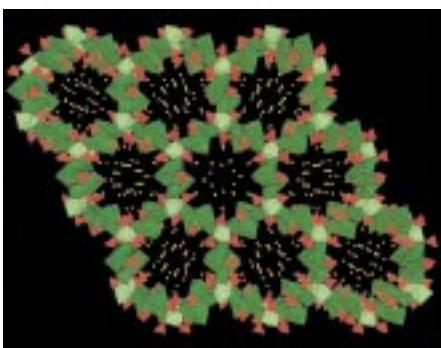
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2827–2831

X. Shi, J. C. Fettinger,  
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:  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder, rot:  $\text{PO}_4$ -Tetraeder).

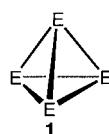


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2831–2834

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



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

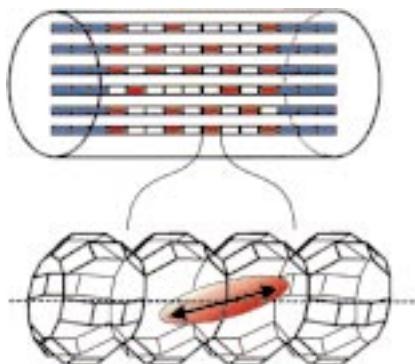
Spherical Aromaticity of Inorganic Cage Molecules

**Stichwörter:** Aromatizität ·  
Clusterverbindungen ·  
Elektronenstruktur · Ringstrom · Zintl-Anionen

**Nicht nur bei Fullerenen**, sondern auch bei anorganischen Käfigverbindungen gibt es sphärische Aromatizität. Die Allotropie **1** ( $\text{E} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ ) 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  $\sigma$ - als auch ihre  $\pi$ -Schalen vollständig besetzt sind. Dies äußert sich in einem starken diatropen Ringstrom.

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

**Strahlunglos** 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.



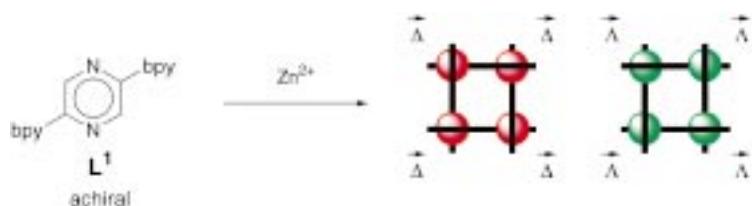
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2839–2842

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

Zeit- und ortsaufgelöste Lumineszenz  
einer photonischen Farbstoff-Zeolith-  
Antenne

**Stichwörter:** Energietransfer • Farbstoffe/  
Pigmente • Fluoreszenzspektroskopie •  
Zeolithe

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



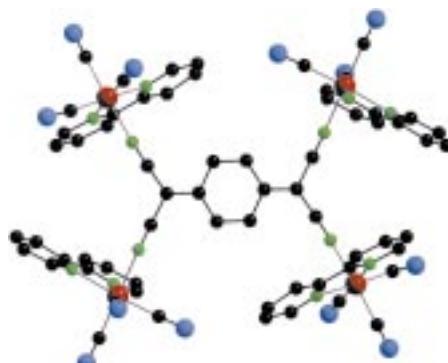
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2848–2851

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

„Unschuldiges“ Verhalten eines ty-  
pischen „nichtunschuldigen“ Ligan-  
den wurde für den ersten strukturell  
charakterisierten diskreten Metall-  
komplex mit vierfach verbrückendem  
TCNQ festgestellt. Die Koordi-  
nation von vier [Re(CO)<sub>3</sub>(bpy)]<sup>+</sup>-  
Einheiten (siehe Bild; C: schwarz,  
N: grün, O: blau, Re: rot) erleicht-  
ert die Reduktion des an sich  
bereits exzellenten  $\pi$ -Acceptors  
TCNQ um 0.74 V! TCNQ = 7,7,8,8-  
Tetracyan-*p*-chinodimethan, bpy =  
2,2'-Bipyridin.



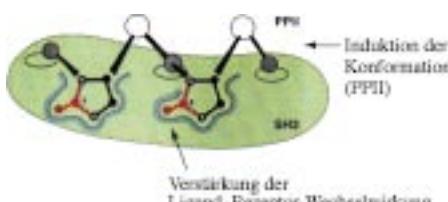
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2842–2844

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:  
[( $\mu$ <sub>4</sub>-TCNQ){*fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(bpy)}]<sup>4+</sup>

**Stichwörter:** Elektrochemie •  
N-Liganden • Rhenium •  
Vierkernkomplexe

**Pseudoproline (ΨPro)** dienen als  
vielseitige Bausteine, die in der  
Lage sind, die bioaktive Konforma-  
tion eines Peptidliganden sowie die  
für eine Protein-Protein-Wechsel-  
wirkung komplementäre Oberflä-  
chenstruktur zu induzieren. Diese  
duale Funktion von ΨPro wurde an  
prolinreichen Peptiden als effizienten Liganden für SH3-Domänen aufgezeigt  
(siehe Bild).



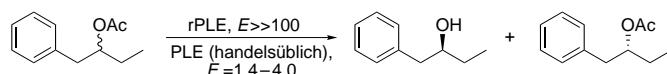
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2844–2848

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

**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).



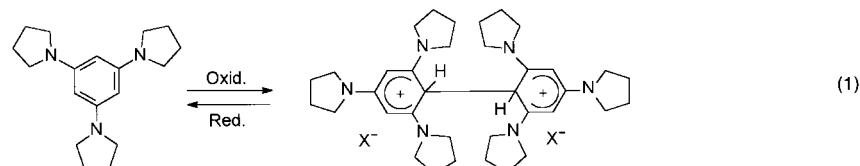
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2851–2853

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-/Reduktionszyklen reversibel  $\sigma$ -Dimere bildet [Gl. (1);  $X^- = \text{ClO}_4^-$ ] und sich damit als ein effektiver molekularer Schalter erweist. Ganz offensichtlich sind die bisher wenig beachteten  $\sigma$ -Dimere relativ stabile Zwischenstufen bei der Bildung von konjugierten Oligomeren und Polymeren.



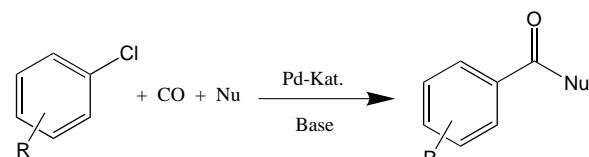
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2861–2864

J. Heinze,\* C. Willmann,  
P. Bäuerle ..... 2936–2940

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

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie ·  
Dimerisierungen · Elektrochemie ·  
Molekulare Maschinen · Radikalionen

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



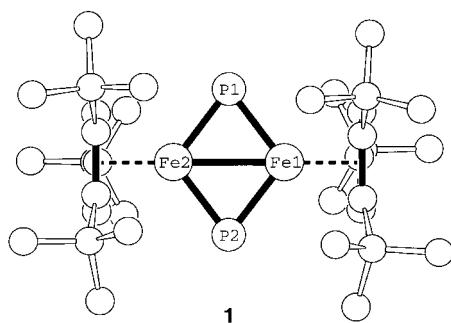
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2856–2859

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**  $[(\text{Cp''}(\text{OC})_2\text{Fe})_2\text{P}_4]$  liefert neben  $[\text{Cp''}^*\text{FeP}_5]$  und  $[\text{Cp''}^*\text{Fe}_2\text{P}_4]$  in 18% Ausbeute das Diphosphadiferratetrahedran  $[(\text{Cp''}^*\text{Fe})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2)]$  mit einer Fe-Fe-Doppelbindung. Bei dessen Photolyse wird unter CO-Eliminierung der  $\text{P}_2$ -Baustein in zwei  $\mu\text{-P}$ -Liganden gespalten. Im gebildeten Zweikernkomplex **1**, dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal extrem tieffeldverschoben ist ( $\delta = 1406.9$ ), steht der rautenförmige  $\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Vierring nahezu orthogonal zu den ekliptisch angeordneten  $\text{Cp''}$ -Fünfringen (siehe Bild).  $\text{Cp''} = t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$ .



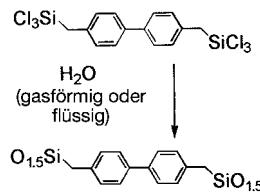
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2859–2861

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

Synthese, Struktur und Reaktivität eines Diphosphadiferratetrahedrals 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.



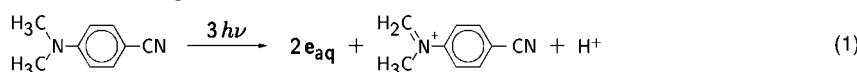
B. Boury,\* F. Ben,  
R. J. P. Corriu ..... 2946–2948

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

**Stichwörter:** Anisotropie · Festkörperreaktionen · Hybrid-Materialien · Materialwissenschaften · Silicate

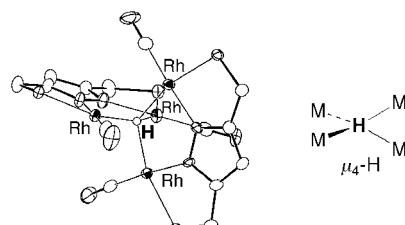
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2853–2856

**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.



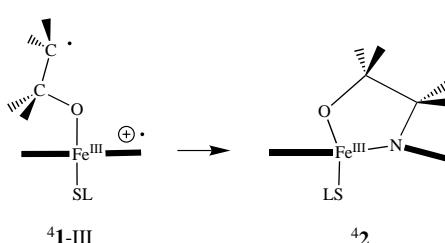
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2867–2869

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



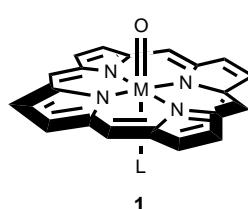
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2865–2867

Der „Selbstmordkomplex“ **4<sup>2</sup>**, der Cytochrome P450 bei der Epoxidierung von Alkenen inaktiviert, entsteht Dichtefunktionalrechnungen zufolge aus demselben High-Spin-Intermediat, **4<sup>1-III</sup>**, das auch für die nichtstereoselektive Bildung von *cis/trans*-Mischungen bei den Epoxiden verantwortlich ist.



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

**Chamäleon-Zustände:** Die Ruthenium- und Eisen-analoga der Verbindung I des Cytochrome-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.



M. Goez,\* 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

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

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

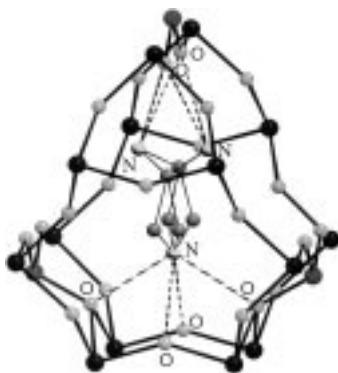
Chameleon States: High-Valent Metal–Oxo Species of Cytochrome P450 and its Ruthenium Analogue

**Stichwörter:** Cytochrome · Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenstruktur · Metalloporphyrine · Ruthenium

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

**Achter- und Sechsring-Kanäle**, die von  $\text{NbO}_6$ -Oktaedern und  $\text{SiO}_4$ -bzw.  $\text{GeO}_4$ -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

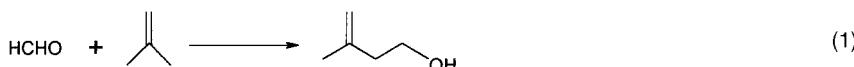


R. J. Francis,\*  
A. J. Jacobson ..... 2963–2965

The First Organically Templatated 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 · Templatssynthesen

**Auswaschbeständig und wiederverwertbar** ist der hier beschriebene heterogene Lewis-Säure-Katalysator, der durch Verankerung von Zinn(IV)-chlorid an Tetraalkylammonium- oder Pyridiniumchlorid-funktionalisiertem  $\text{SiO}_2$  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

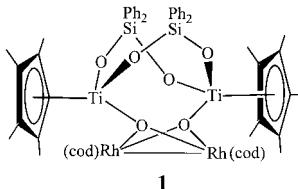
T. M. Jyothi, M. L. Kaliya,  
M. V. Landau\* ..... 2965–2968

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  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu-\text{O}_2\text{SiPh}_2)_2]$  **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

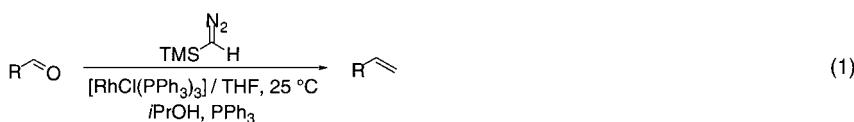


R. Fandos,\* A. Otero,\* A. Rodríguez,  
M. J. Ruiz, P. Terreros ..... 2968–2971

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  $\text{TMSCHN}_2$  und  $\text{PPh}_3$  [Gl. (1)]. Die Reaktionsbedingungen sind mild genug, dass enolisierbare Substrate umgesetzt werden können, und Aldehyde werden chemoselektiv vor Ketonen methyleniert. TMS = Trimethylsilyl.



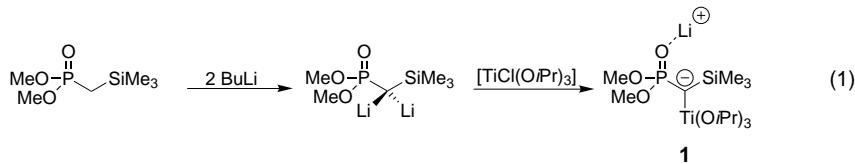
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2887–2890

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 Dilithierungs-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.



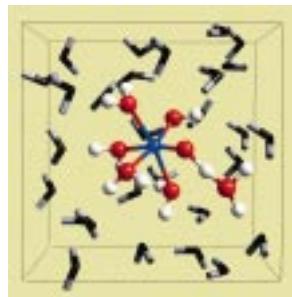
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2890–2893

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

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

**Das umstrittene Ferryl-Ion** bildet sich spontan in wässriger Lösung aus dem Fenton-Reagens ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) – 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



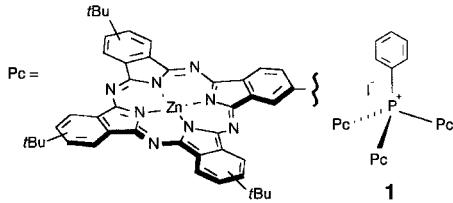
**Stichwörter:** Anionen · Dichtefunktionalrechnungen · Lithium · Phosphonatliganden · Titan

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

**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 Phenyl-gegen 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



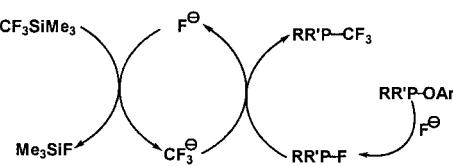
G. de la Torre, A. Gouloumis, P. Vázquez,  
T. Torres\* ..... 2979–2982

Insights into the Aryl–Aryl Exchange between Palladium and Phosphane Ligands in  $\text{Pd}^{\text{II}}$  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  $\text{F}^-$ -Ionen erleichtern die Umsetzung von  $\text{P}^{\text{III}}$ -F-Verbindungen mit  $\text{CF}_3\text{SiMe}_3$  zu  $\text{P}^{\text{III}}\text{-CF}_3$ -Verbindungen (siehe Schema). Alternativ sind diese Verbindungen in einer Eintopfsynthese ausgehend von  $\text{P}^{\text{III}}\text{-OAr}$ -Vorläuferverbindungen zugänglich (ebenfalls gezeigt).

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

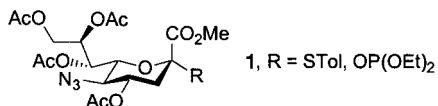


I. Tworowska, W. Dąbkowski,  
J. Michalski\* ..... 2982–2984

Synthesis of Tri- and Tetracoordinate Phosphorus Compounds Containing a  $\text{PCF}_3$  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 Reagenzien für die  $\alpha$ -selektive Glycosylierung primärer Hydroxygruppen als Aczeptoren. Dies belegt eine Vielzahl von Reaktionen mit **1** als Sialyldonor. Es gelang auch, NeuAca(2 → 9)NeuAc als Thioglycosid-Donor für den Einsatz in weiteren Glycosylierungen zu synthetisieren.

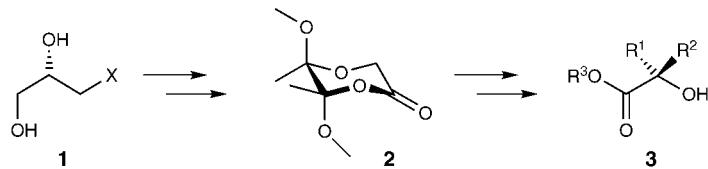


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2900–2903

**Eine klinisch bedeutsame Erhöhung der Relaxivität** eines Kontrastmittels für NMR-Bildgebungsverfahren (MRI) gelang durch Verwendung von Präwirkstoff-Gd<sup>3+</sup>-Komplexen (siehe Bild, DTPA = Diethylentriaminpentaacetat). 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.

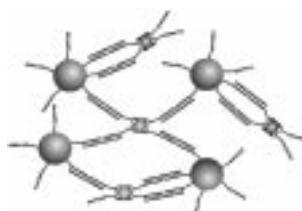
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2903–2906

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



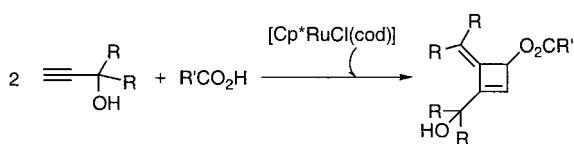
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2906–2909

**DNA-Hybridisierung** ermöglicht die dreidimensionale Anordnung von Au-Nanopartikeln und Streptavidin (siehe Bild). Die hochverdichtenen 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** [ $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ ] initiiert die Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung von Propargylalkoholen. Durch die Addition von Carbonsäuren an die Ru( $\eta^4$ -Cyclobutadien)-Intermediate und eine anschließende Dehydrierung bilden sich Alkylidencyclobutene (siehe Schema;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , 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  $\alpha$ -Glycosylation of Primary Hydroxyl Groups

**Stichwörter:** Glycosylierungen · Sialinsäuren ·  $\alpha$ -Sialylierungen · Sialylphosphite · Thiosialoside

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

Enzyme-Activated Gd<sup>3+</sup> 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  $\alpha$ -Hydroxy Acids

**Stichwörter:** Alkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Chiralitätsgedächtnis · Diastereoselektivität ·  $\alpha$ -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

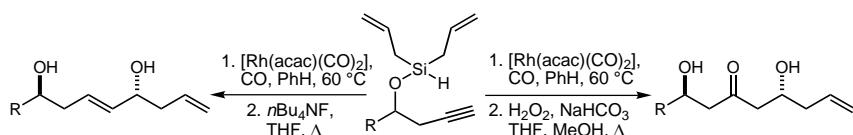
**Stichwörter:** DNA-Strukturen · Nanostrukturen · Oligonukleotide · Proteine · Röntgenkleinwinkelstreuung

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 Alkylidene Cyclobutenes: X-ray Characterization of an Ru( $\eta^3$ -cyclobutenyl) Intermediate

**Stichwörter:** Alkine · Cyclobutene · Homogene Katalyse · Ruthenium

 **Zwei neue C-C-Bindungen und ein neues Stereozentrum** in  $\varepsilon$ -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 = Acetylacetone).



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-Salicylidien-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

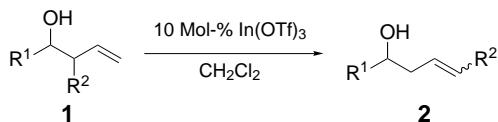


J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida,  
S. Matsui, S. Ishii, S. Kojoh, N. Kashiwa,  
T. Fujita\* ..... 3002–3004

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  $22\alpha$ -Sterinen aus ihren einfach zugänglichen verzweigten  $22\beta$ -Isomeren möglich.



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

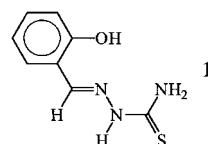
T.-P. Loh,\* K.-T. Tan,  
Q.-Y. Hu ..... 3005–3006

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

**Stichwörter:** En-Reaktionen · Indium ·  
Retro-Reaktionen · Sigmatrope  
Umlagerungen

**Von zwei zu fünf:** Aus einem einkernigen Ru-Komplex mit Salicylaldehyd-thiosemicarbazone ( $\text{H}_3\text{saltsc}$  **1**), in dem nur zwei der Koordinationsstellen von **1** an der Bindung beteiligt sind  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_3\text{saltsc})\text{ClO}_4]$ , ließ sich das cyclische Komplexkation  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{saltsc})_4\text{Ni}_4]^{4+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$ ) 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

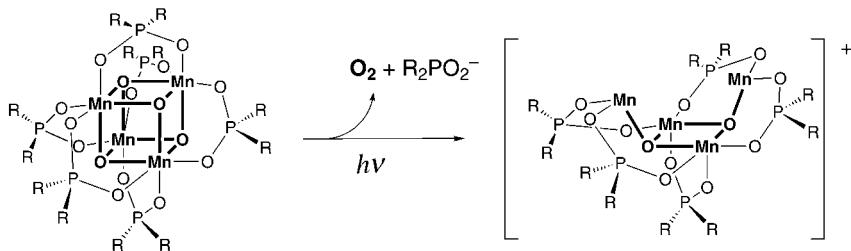


I. Pal, F. Basuli, T. C. W. Mak,  
S. Bhattacharya\* ..... 3007–3009

Synthesis, Structure, and Properties of a  
Novel Heterooctametallic Complex  
Containing a Cyclic  $\text{Ru}_4\text{Ni}_4$  Core

**Stichwörter:** Nickel · N,O-Liganden ·  
Ruthenium · S-Liganden

**Der neue  $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ -Komplex** mit einem würzelförmigen  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{6+}$ -Kern und sechs flächenverknüpften Phosphinat-Chelatliganden ( $\text{L}^- = (\text{MePh}_2\text{PO}_2^-)$ ) lagert bei Photoanregung selektiv zu einem schmetterlingsförmigen  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{6+}$ -Kern um (siehe Schema). Dabei werden zwei Kern-Sauerstoffatome intramolekular zu molekularem Sauerstoff verknüpft. Der würzelförmige  $\text{Mn}_4\text{O}_4$ -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  $\text{O}_2$  from the  $\text{Mn}_4\text{O}_4$  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

F. F. Bier, E. Ehrentreich-Förster ... 3013

Analytical Instrumentation

Craham Currell

U. Karst ..... 3013

Handbuch Validierung in der Analytik

Stavros Kromidas

U. H. Engelhardt ..... 3014

Alkaloide – Fluch oder Segen der Natur?

Manfred Hesse

S. Blechert ..... 3015

The Science of Chocolate

Stephen T. Beckett

G. Ziegleder ..... 3016



## WEB SITES

<http://www.vsv.slu.se/cec/h.htm>

Was zappelt da? Insekten im Netz

M. Steffensky ..... 3017

## SERVICE

• VIPs 2802

• Stichwortregister 3018

• Inhalt von *Chemistry—A European Journal* 2814

• Autorenregister 3019

• Veranstaltungen A116, 2896

• Vorschau 3020

• Stellenanzeigen A117

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

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