

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2001  
113/16

Seite 3021–3176

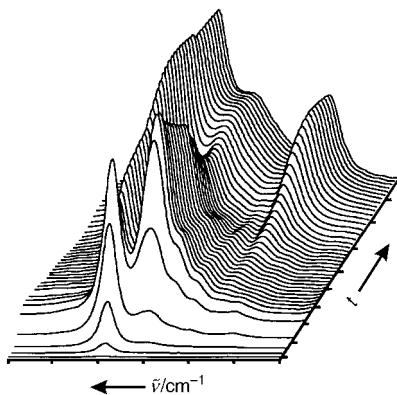
## TITELBILD

**Das Titelbild zeigt** zwei neue katalytische asymmetrische Reaktionen. Beide gehen von geschützten  $\alpha$ -Iminoestern aus, die zwischen den Mundstücken zweier im Vordergrund befindlicher – enantiomerer – Luren abgebildet sind. Die Lure ist eines der dänischen Nationalsymbole und gibt hier den Reaktionspfad zum Produkt wieder. Chirale Bisoxazolin-Kupfer-Komplexe (siehe Struktur in der Bildmitte) katalysieren diese Reaktionen, von denen die links gezeigte eine direkte enantioselektive Mannich-Reaktion von Carbonylverbindungen mit Iminen ist, die zu hochfunktionalisierten 4-Oxoglutaminsäureestern führt. Die andere (rechts) ist eine enantioselektive Nitro-Mannich-Reaktion von Nitroalkanen mit Iminen zu optisch aktiven  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminoestern. Was haben nun die Luren mit dieser Chemie zu tun? Der Bezugspunkt ist ihre Chiralität: Sie existieren als Enantiomerenpaare. Als Musikinstrumente der Bronzezeit (1000–500 v. Chr.) gehören sie wahrscheinlich zu den ersten von Menschen hergestellten Enantiomerenpaaren, und sie sind die ältesten Musikinstrumente, auf denen man heute noch spielen kann. Zwei Lurenspieler standen mit zwei enantiomeren Luren in hochsymmetrischer Anordnung nebeneinander. Die sonoren Töne der Luren dürften Ritualen einen feierlichen Charakter verliehen haben. Es ist anzunehmen, dass der Klang der Luren auch das Knistern der Flammen der Scheiterhaufen begleitete, wenn ein verstorbener Stammesangehöriger verbrannt wurde. Die Luren wurden aus (Kupfer)bronze gefertigt, in neuerer Zeit wurden sie – bis jetzt weniger als 50 – in Seen entdeckt. Das berühmteste Lurenpaar, das auch das Titelbild ziert, stammt aus Brudevælte. Die Wiedergabe dieses Bildes (und der Lurenmusik – diese kann unter [www.angewandte.com](http://www.angewandte.com) heruntergeladen werden) erfolgt mit Genehmigung des Dänischen Nationalmuseums. Weitere Informationen über Luren sind unter [kaj@chem.au.dk](mailto:kaj@chem.au.dk) erhältlich. Weitere Informationen zu den katalytischen asymmetrischen Reaktionen finden Sie hingegen in diesem Heft in den Zuschriften von Jørgensen et al. auf S. 3080 ff. und 3083 ff.



**Spektroskopie am arbeitenden Katalysator:** Zunehmend dienen moderne Verfahren der In-situ-Spektroskopie der Aufstellung und Auswahl geeigneter Reaktionsnetzwerke, der Bestimmung der Stöchiometrie einzelner Teilreaktionen eines Netzwerkes sowie der Identifizierung und Charakterisierung der aktiven Zentren, der Zwischenprodukte, des Aktivierungsprozesses der Reaktanten und der Oberflächenreaktionen. Das Bild zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung eines IR-Spektrums im Verlauf einer Reaktion.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954–2971



M. Hunger,\* J. Weitkamp\* ... 3040–3059

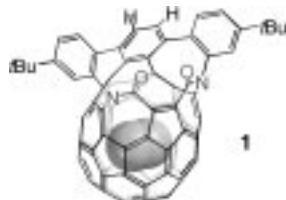
In-situ-IR-, -NMR-, -EPR- und -UV/Vis-Spektroskopie: Wege zu neuen Erkenntnissen in der heterogenen Katalyse

**Stichwörter:** Aktive Zentren · Festkörperkatalysatoren · Heterogene Katalyse · In-situ-Spektroskopie · Reaktionsmechanismen

## HIGHLIGHTS

**Ein Fenster zu neuen Möglichkeiten:** Mit der Bildung einer großen Öffnung am  $C_{60}$ -Kern (**1**) und dem erfolgreichen Einbau von He und H<sub>2</sub> konnten zwei kritische Schritte auf dem Weg zu einer leistungsfähigen Synthese endohedralem Fullerene-Komplexe verwirklicht werden.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2973–2974



J.-F. Nierengarten\* ..... 3061–3062

Fullerene mit einem geöffneten Ring: eine ganz neue Klasse von Liganden für die supramolekulare Chemie

**Stichwörter:** Einschlussverbindungen · Fullerene · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

## 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.angewandte.de>“ abgerufen werden.

Synthese des C1-C13-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer glycosidischen C-Aryl-Bindung

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



[NdI<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>], der erste kristallographisch charakterisierte Neodym(II)-Komplex

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



Von Split-Pool-Molekülbibliotheken zu räumlich adressierbaren Mikro-Arrays und deren Einsatz in der funktionellen Proteomik

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

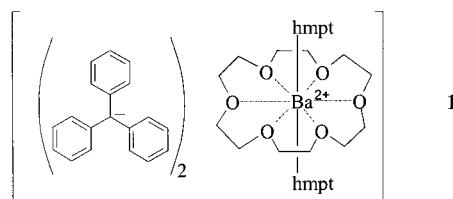
Y. Nishiyama, Y. Nakagawa,  
N. Mizuno\*

Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell

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

**Selbst ein Jahrhundert** nach der Entwicklung der Grignard-Verbindungen fehlt es an ähnlichen Reagentien der schweren Erdalkalimetalle. Wegen des Bedarfs an solchen Reagentien (vor allem als anionische Polymerisationsstarter) setzte in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung ein, die nun zu den ersten strukturell belegten Alkylbarium-Derivaten wie dem Kronenetherkomplex von Bis(triphenylmethyl)barium (**1**) führte (hmpt = Hexamethylphosphorsäuretriamid).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2975–2977

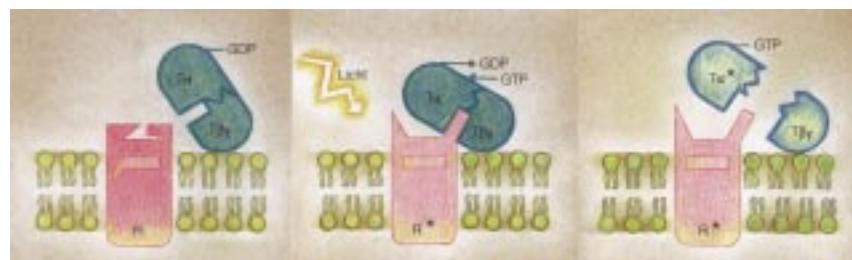
**1**

M. Westerhausen\* ..... 3063–3065

100 Jahre nach Grignard: Wo steht die metallorganische Chemie der schweren Erdalkalimetalle heute?

**Stichwörter:** Barium • Calcium • Carbanionen • Erdalkalimetalle • Grignard-Reaktionen

**Das Sehpigment Rhodopsin ist das Interface** zwischen dem physikalischen Vorgang der Absorption eines Photons und dem biochemischen Prozess der Signaltransduktion im Inneren der Sehzellen. Die Signaltransduktion wird initiiert durch eine 11-cis → all-trans-Photoisomerisierung des Rhodopsinchromophors Retinal, die eine Serie thermischer Konformationsänderungen von Chromophor und Protein nach sich zieht. Als Ergebnis wird eine Rhodopsinstruktur erreicht, die eine Protein-Protein-Wechselwirkung zu einem heterotrimeren G-Protein ermöglicht (siehe Abbildung). In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten wurden die Bewegungen des Chromophors nach der Lichtabsorption mit Cross-linking- und Festkörper-NMR-Experimenten verfolgt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2977–2981

W. Gärtner\* ..... 3065–3069

Das Licht weise den Weg – oder: die Konformationsänderungen des Retinalchromophors im Sehpigment Rhodopsin nach Lichtanregung

**Stichwörter:** NMR-Spektroskopie • Photochemie • Retinal • Rhodopsin • Signaltransduktion

## ZUSCHRIFTEN

**Durch einfaches Zersetzen von InCp bei Raumtemperatur** in Gegenwart von Hexadecylamin werden Indium-Nanodrähte zugänglich, die durch eine kristalline raumzentrierte Struktur, einen mittleren Durchmesser von etwa 200 nm und Längen im Mikrometerbereich gekennzeichnet sind. Auf dem gleichen Weg sind auch In<sub>3</sub>Sn-Nanodrähte mit einem Durchmesser von rund 100 nm zugänglich (das Bild zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2984–2986



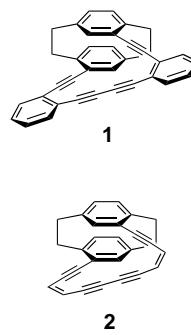
K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M.-C. Froment, M.-J. Casanove, B. Chaudret\* ..... 3072–3074

Selective Synthesis of Novel In and In<sub>3</sub>Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature

**Stichwörter:** Elektronenmikroskopie • Indium • Nanodrähte • Nanostrukturen • Zinn

**Auf erhöhte globale Delokalisierung innerhalb der „stufigen“  $\pi$ -Elektronensysteme der [2,2]Paracyclophan/Dehydrobenzoannulen(PC/DBA)-Hybridmoleküle **1** und **2** deuten Vergleiche der elektronischen Absorptionspektren mit Spektren von Modellverbindungen mit vollständiger oder unterbrochener klassischer Arendelokalisierung hin. Man beobachtet gegenüber den Modellverbindungen eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung (für **1**) und eine größere Absorptionsintensität bei höheren Wellenlängen (für **1** und **2**).**

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2986–2989



A. J. Boydston, L. Bondarenko, I. Dix,  
T. J. R. Weakley, H. Hopf,\*  
M. M. Haley\* ..... 3074–3077

[2,2]Paracyclophane/  
Dehydrobenzoannulene Hybrids:  
Transannular Delocalization in Open-  
Circuited Conjugated Macrocycles

**Stichwörter:** Alkine • Annulene •  
Aromatizität • Cyclophane •  
Makrocyclen

**Es ist ein [18]Trannulen und auch ein [60]Fulleren.** Es ist aromatisch, und es ist ein hexasubstituiertes Benzol. Es entsteht durch die erste belegte  $S_N2'$ -Reaktion an einem Fullerene. Es ist intensiv gefärbt und stabil –  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  (siehe Schlegel-Diagramm) ist das erste Mitglied einer neuen Familie von Fullerenderivaten.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2989–2992

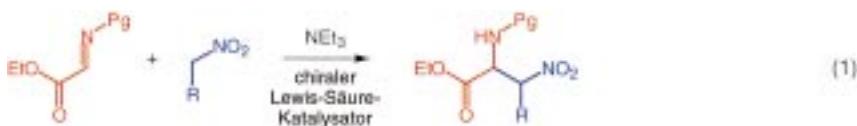


X.-W. Wei, A. D. Darwish,  
O. V. Boltalina, P. B. Hitchcock,  
J. M. Street, R. Taylor\* ..... 3077–3080

The Remarkable Stable Emerald Green  
 $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$ : The First  
[60]Fullerene That Is also the First  
[18]Trannulene

**Stichwörter:** Annulene • Aromatizität •  
Fluor • Fullerene • Nucleophile  
Substitutionen

**Eine katalytische asymmetrische Nitro-Mannich-Reaktion**, die durch chirale Bisoxazolin-Kupfer-Komplexe katalysiert wird [Gl. (1), Pg = Schutzgruppe], liefert  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminosäureester mit hervorragenden Diastereo- und Enantioselektivitäten. Die Reaktionen können bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2992–2995

N. Nishiaki, K. Rahbek Knudsen,  
K. V. Gothelf,  
K. A. Jørgensen\* ..... 3080–3083

Catalytic Enantioselective Addition of  
Nitro Compounds to Imines—A Simple  
Approach for the Synthesis of Optically  
Active  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -Amino Esters

**Stichwörter:** Aminosäuren •  
Asymmetrische Katalyse • Imine •  
Lewis-Säuren • Nitroverbindungen

**Die Entwicklung einer direkten katalytischen asymmetrischen Mannich-Reaktion** und ihr Potential werden anhand der Synthese optisch aktiver Lactone über 4-Hydroxyglutaminsäurederivate demonstriert. Die katalytische asymmetrische Mannich-Reaktion von Carbonylverbindungen mit geschützten  $\alpha$ -Iminoestern [Gl. (1)] liefert die Produkte hoch enantioselektiv mit guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten ( $Ts=p$ -Toluolsulfonyl).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2995–2997

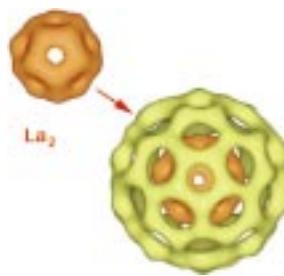
K. Juhl, N. Gathergood,  
K. A. Jørgensen\* ..... 3083–3085

Catalytic Asymmetric Direct Mannich  
Reactions of Carbonyl Compounds with  
 $\alpha$ -Imino Esters

**Stichwörter:** Aminosäuren •  
Asymmetrische Katalyse • Imine •  
Lewis-Säuren • Mannich-Reaktionen

**Eine Doppelschale aus platonischen Körpern:** Die Trajektorie, auf der sich die beiden La-Atome von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  bewegen, stellt eine Verbindung aller Sechsringe von  $I_h$ - $\text{C}_{80}$  dar – so das Ergebnis einer Kombination aus Rietveld- und Maximalentropie-Analyse der mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Pulverdiffraktometriedaten. Dabei wurde eine pentagonal-dodekaedrische LadungsdichteVerteilung für  $\text{La}_2$  (braun im Bild) im ikosaedrischen  $\text{C}_{80}$ -Käfig ermittelt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2998–2999



E. Nishibori, M. Takata,\* M. Sakata,  
A. Taninaka, H. Shinohara ... 3086–3087

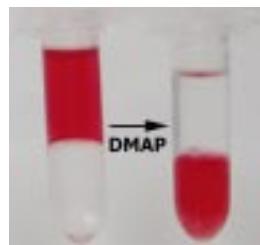
Pentagonal-Dodecahedral  $\text{La}_2$  Charge  
Density in [80- $I_h$ ]Fullerene:  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$

**Stichwörter:** Fullerene · Lanthan ·  
Röntgenbeugung · Strukturaufklärung ·  
Synchrotronstrahlung



**4-Dimethylaminopyridin (DMAP) macht's möglich:** Mit seiner Hilfe lassen sich metallische Nanopartikel effizient von einer organischen in eine wässrige Lösung transferieren. Das Bild zeigt den Transfer von Gold-Nanopartikeln von Toluol in die wässrige Phase durch Zugabe von DMAP (0.1M, pH 10.5). Mit dieser Methode ist es möglich, hohe Konzentrationen von Nanopartikeln zu erzeugen. Zudem ist die Monodispersität hier besser als bei der üblichen Synthese direkt in Wasser.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3001–3004

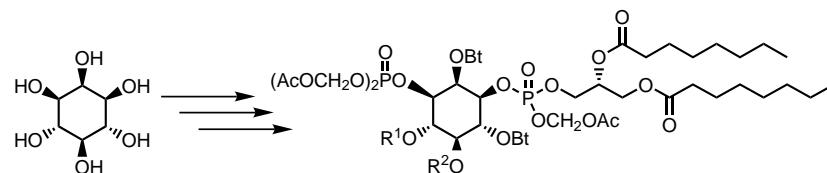


D. I. Gittins, F. Caruso \* ..... 3089–3092

Spontaner Phasentransfer metallischer  
Nanopartikel von der organischen in die  
wässrige Phase

**Stichwörter:** Gold · Kolloide ·  
Nanostrukturen · Phasentransferkatalyse ·  
Übergangsmetalle

**Das Phosphoinositid PtdIns(3,4,5)P<sub>3</sub>** spielt eine Schlüsselrolle bei der Regulation der epithelialen Chloridsekretion. Für Untersuchungen an Nasenepithelen von Mukoviszidose-Patienten wurden membranpermeable, bioaktivierbare Derivate natürlich vorkommender Phosphoinositide synthetisiert (siehe verallgemeinertes Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3004–3008

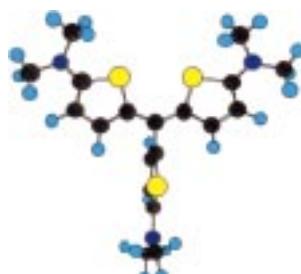
C. Dinkel, M. Moody,  
A. Traynor-Kaplan,  
C. Schultz\* ..... 3093–3096

Membranpermeable 3-OH-  
phosphorylierte Phosphoinositidderivate

**Stichwörter:** Cyclitole · Mukoviszidose ·  
Phosphoinositide · Sekretion ·  
Signaltransduktion

**Eine Lücke geschlossen:** Mit der Umwandlung leicht zugänglicher N,N-disubstituierter 2-Amino-thiophen- und 2-Aminothiazol-Derivate in heterocyclische Kristallviolett-Analoga, wie Tris(2-dimethylamino-5-thienyl)methinium-Perchlorat, dessen Kation im Bild gezeigt ist, konnte nun die Reihe von Farbstoffen mit diesen heterocyclischen Struktureinheiten als wesentlichen Chromophor-Bausteinen erweitert und eine markante Lücke in der Klasse heteroanaloger Triphenylmethan-Farbstoffe geschlossen werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3008–3011



A. Noack, A. Schröder,  
H. Hartmann\* ..... 3097–3100

Herstellung und spektrale  
Charakterisierung neuartiger  
heteroanaloger Kristallviolett-Farbstoffe

**Stichwörter:** Chromophore · Farbstoffe ·  
Kristallviolett · Schwefelheterocyclen

**So stabilisierend wie ein dG:dC-Basenpaar** kann die Paarung eines nichtwasserstoffverbrückenden, nichtformkomplementären Nucleosidanalogons in einem DNA-Duplex nur dann sein, wenn Interstrang-Stapelwechselwirkungen auftreten. Dies ist z.B. bei dBP gegeben, welches statt einer Nucleobase eine Bipyridyl(BP)-Einheit enthält (das Bild zeigt ein dBP:dBP-Paar).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3012–3014

C. Brotschi, A. Häberli,  
C. J. Leumann \* ..... 3101–3103

Ein stabiler DNA-Duplex mit einem nichtwasserstoffverbrückenden, nichtformkomplementären Basenpaar: Interstrang-Stapelwechselwirkungen als Stabilitätsbestimmender Faktor

**Stichwörter:** DNA-Erkennung • DNA-Strukturen • N-Liganden • Nucleobasen • Oligonucleotide

**Sichtbares Licht beschleunigt** den oxidativen Abbau von organischen Verbindungen wie Rhodamin B und Salicylsäure, die als Testverbindungen für organische Schadstoffe dienen. Die Abbaureaktionen verlaufen wesentlich schneller als dieselben Prozesse unter Lichtausschluss. Der Mechanismus beruht auf der lichtinduzierten Erzeugung von HO<sup>•</sup>-Radikalen, die mit den Schadstoffen zu den Abbauprodukten reagieren.

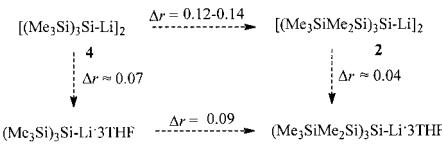
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3014–3016

X. Tao, W. Ma, T. Zhang,  
J. Zhao \* ..... 3103–3105

Effizienter photooxidativer Abbau von organischen Verbindungen in Gegenwart von Eisentetrasulfophthalocyanin unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht

**Stichwörter:** Eisen • EPR-Spektroskopie • Photoabbau • Photochemie • Schadstoffe

**Es war ein Glücksfall**, dass das erste weit verzweigte Polysilylanion ( $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si}^-$ ) gleich in zwei Formen, als THF-Komplex **1** und als Dimer **2**, kristallographisch charakterisiert werden konnte. Vergleiche mit den analogen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ -Systemen **3** und **4** ergaben, dass der Si-Li-Abstand *r* durch die  $\beta$ -Me<sub>3</sub>Si-Substitution um 0.09–0.14 und durch die Komplexbildung mit THF um 0.04–0.07 Å vergrößert wird.



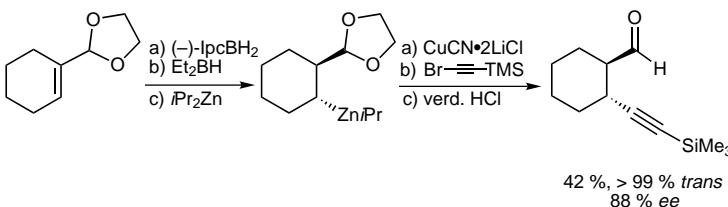
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3016–3020

Y. Apeloir,\* M. Yuzefovich,  
M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii,\*  
D. Bläser, R. Boese ..... 3106–3109

Verzweigte, sternförmige Polysilyllithiumverbindungen: der Einfluss von  $\beta$ -Silylsubstitution und Komplexbildung auf die Molekülstruktur

**Stichwörter:** Anionen • Dichtefunktionalrechnungen • Lithium • Silicium

**Nach einer Sequenz** aus asymmetrischer Hydroborierung, Bor-Zink-Austausch und Transmetallierung auf Kupfer können ungesättigte Ketale und Acetale mit guten Enantioselektivitäten allyliert, alkyliert und allenliert werden (siehe Schema; (-)-IpcBH<sub>2</sub>=(-)-Isopinocampheylboran, TMS=Me<sub>3</sub>Si). Die Produkte entsprechen denen einer formalen Michael-Addition unter Umpolung der Reaktivität.



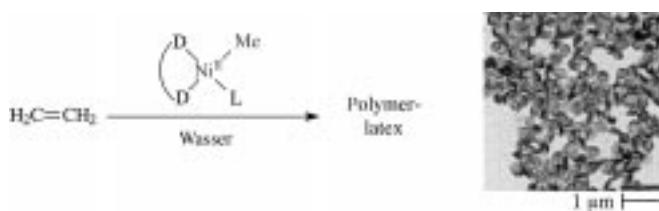
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3022–3025

E. Hupe, P. Knochel \* ..... 3109–3112

Formale enantioselektive Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Hydroborierungen • Michael-Additionen • Umpolung • Zink

**Semikristalline Mikropartikel** aus hochmolekularem Polyethylen entstehen in Form einer wässrigen Dispersion (siehe Bild) bei der katalytischen Emulsionspolymerisation von Ethylen mit einer emulgierten Katalysatorvorstufe ( $D^2$  = Salicyaldimin, L = Pyridin). Dabei werden stabile Polymerlatices erhalten.

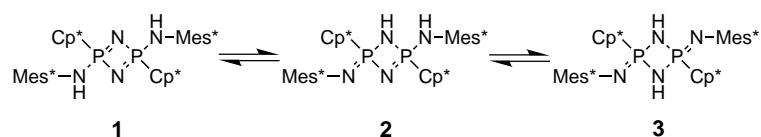


Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3020–3022

F. M. Bauers, S. Mecking\* . 3112–3115

Wässrige Latices aus hochmolekularem Polyethylen durch katalytische Polymerisation

**Die tautomeren P-N-Vierringheterocyclen 1, 2 und 3** lassen sich reversibel ineinander umwandeln, dabei ist die Bildung des Cyclodiphosph(v)azens 1 enthalpisch und entropisch begünstigt. Die Kristallstrukturen der beiden Tautomere 1 und 3 sowie der Mechanismus der reversiblen Umwandlung werden hier beschrieben.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3025–3028

**Stichwörter:** Dispersonen · Kolloide · Polyethylen · Polymerisationen

J. Tirréé, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke\* ..... 3115–3117

Reversible tautomere Umwandlung zwischen einem Bis(amino)cyclodiphosph(v)aznen und einem Bis(imino)cyclodiphosph(v)azan

**Mit der abbildenden FT-IR-Spektroskopie** ist ein Hochdurchsatz-Screening der Aktivität von Bibliothekskomponenten auf tatsächlich parallele Weise möglich. Hier wird ein neues Reaktorsystem beschrieben, mit dem die gasförmigen Reaktionsprodukte von 16 Trägerkatalysatoren gleichzeitig untersucht werden können.

**Stichwörter:** NMR-Spektroskopie · Phosphor · Phosphorheterocyclen · Tautomerie

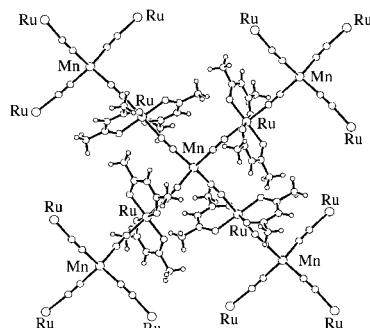
C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach\* ..... 3117–3120

Parallelanalyse der Reaktionsprodukte von Katalysatorbibliotheken

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3028–3030

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse · Hochdurchsatz-Screening · Katalysatoren · Kombinatorische Chemie · Schwingungsspektroskopie

**Eine durch Cyanobücken vermittelte Wechselwirkung** der alternierend angeordneten High-Spin-Mn<sup>II</sup>- und Low-Spin-Ru<sup>III</sup>-Zentren in  $[Mn[Ru(acac)_2(CN)_2]_2]_n$  (Hacac = Acetylaceton) hat unterhalb von 3.6 K eine weit reichende ferromagnetische Ordnung zur Folge. Dieses neuartige Mn<sup>II</sup>Ru<sup>III</sup>-Koordinationspolymer mit diamantartiger Struktur (siehe Bild) wurde aus  $[Ru(acac)_2(CN)_2]^-$  und Mn<sup>2+</sup> erhalten.



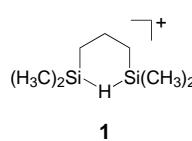
W.-F. Yeung, W.-L. Man, W.-T. Wong, T.-C. Lau,\* S. Gao\* ..... 3121–3123

Ferromagnetic Ordering in a Diamond-Like Cyanobridged Mn<sup>II</sup>Ru<sup>III</sup> Bimetallic Coordination Polymer

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3031–3033

**Stichwörter:** Cyanide · Koordinationspolymere · Magnatische Eigenschaften · Mangan · Ruthenium

**Die außergewöhnlich hohe kinetische Stabilität** des Silylkations **1** ist auf das Vorliegen einer Dreizentren-Zweielektronen-Si-H-Si-Bindung zurückzuführen. NMR-Daten (<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) sind mit der gezeigten statischen, symmetrischen Struktur in Einklang, die auch durch die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen gestützt wird.



T. Müller\* ..... 3123–3126

A Silyl Cation with a Three-Center Si-H-Si Bond

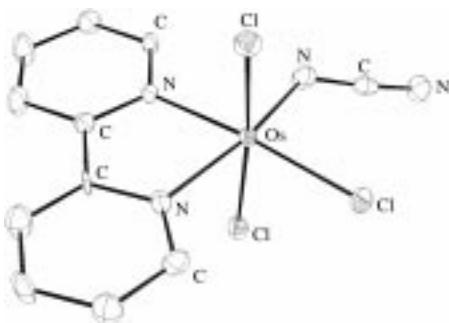
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3033–3036

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Isotopeneffekte · Kationen · NMR-Spektroskopie · Silicium



**Reaktivität ähnlich der von Oxo-Verbindungen** findet man bei einer neuen Serie von Cyanimidoosmium-Komplexen wie  $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{bpy})(\text{Cl})_3(\text{NCN})]^-$  (siehe Struktur im Kristall). Der Ligand wird direkt am Metallzentrum durch Reaktion der  $\text{Os}^{\text{VI}}$ -Nitrido-Vorstufe mit Tetraethylammoniumchlorid gebildet. Die Komplexe zeichnen sich durch eine umfangreiche Elektronentransferchemie am Metallzentrum aus und haben einen geeigneten Liganden für eine Vielzahl von Reaktionen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3037–3039



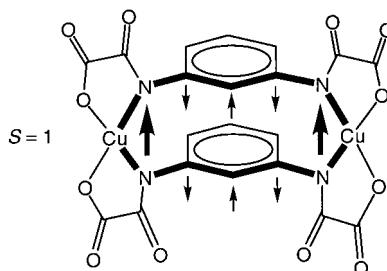
M. H. V. Huynh,\* P. S. White,  
C. A. Carter, T. J. Meyer \* ... 3127–3129

Formation and Reactivity of the  
Osmium(IV)–Cyanimidooxide Complex  
 $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{bpy})(\text{Cl})_3(\text{NCN})]^-$

**Stichwörter:** Acylierungen ·  
Alkylierungen · Cyanimidooxide ·  
Osmium · Protonierungen

**Von organischen Radikalen zu Metallkomplexen** konnte das bekannte Konzept für Ferroelektrika erfolgreich ausgedehnt werden: Die Abbildung zeigt ein Cyclophan-artiges Moleköl mit einem Triplett-Grundzustand, in dem zwei Cu<sup>II</sup>-Zentren von einem doppelten *m*-Phenylen-diamid-Gerüst zusammengehalten werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3039–3042



I. Fernández, R. Ruiz,\* J. Faus,  
M. Julve, F. Lloret,\* J. Cano,  
X. Ottenwaelder, Y. Journaux,\*  
M. C. Muñoz ..... 3129–3132

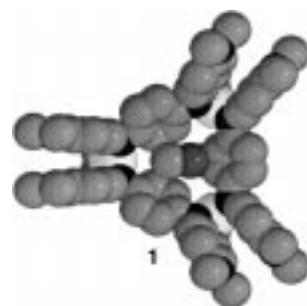
Ferromagnetic Coupling through Spin  
Polarization in a Dinuclear Copper(II)  
Metallacyclophane

**Stichwörter:** Amid-Liganden ·  
Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer ·  
Magnetische Eigenschaften ·  
Metallacyclen



**Ein Dreieck mit einer Calixaren-artigen Kegelkonfiguration:** der Trimetallamakrocyclus  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{L})_3]^{6+}$  **1** ( $\text{L} = N,N'$ -Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,4-benzochinondiimin, en = Ethylenediamin; das Bild zeigt eine Kalottendarstellung). Je nach der koordinativen Anordnung des redoxaktiven  $\pi$ -konjuguierten Chinondiimin-Spacers von L und der Palladiumeinheit entsteht entweder das konjuguierte **1** oder ein konjugiertes Koordinationspolymer.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3042–3045

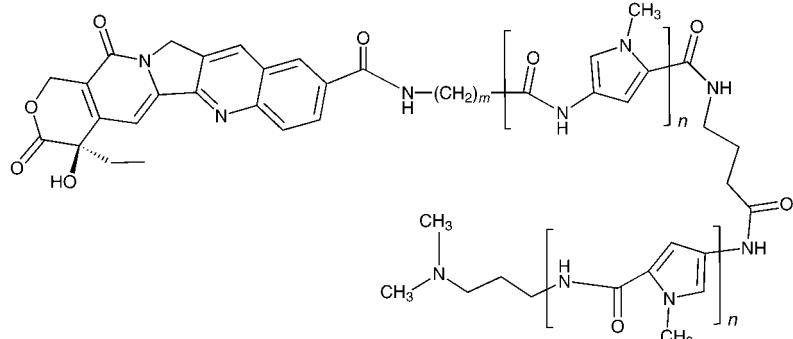


T. Moriuchi, M. Miyaishi,  
T. Hirao \* ..... 3132–3135

Conjugated Complexes Composed of  
Quinonediimine and Palladium:  
Controlled Formation of a Conjugated  
Trimetallic Macrocycle

**Stichwörter:** Brückenliganden ·  
Koordinationschemie · Makrocyclen ·  
Palladium · Stapelwechselwirkungen

**Die kovalente Verknüpfung eines Haarnadel-Polyamids**, das an die kleine Furche bindet, mit Camptothecin (siehe Bild) ist ein System, welches effektiv die Topoisomerase I, die eine DNA-Spaltung vermittelt, zu den spezifischen Zentren dirigieren kann. Diese Konjugate können genauso effektiv die Enzyme zu den gewünschten Zentren in einem DNA-Fragment lenken wie Camptothecin-Konjugate mit Liganden, die an die großen Furche binden (Triplex-bildende Oligonucleotide).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3045–3048

**Eingesperrt bis zur Befreiung durch Licht:** Um die Phosphorylierung von Tyrosin nachzuahmen, wurde *p*-Hydroxyphenacylbromid zur Funktionalisierung eines Modellpeptids verwendet, das einen Thiophosphotyrosinrest enthält. Durch Photolyse lässt sich dann ein biologisch aktives Peptid freisetzen. Auf diese Weise durch Thiophosphotyrosin maskierte Peptide und Proteine sollten sich für die Erforschung der Signaltransduktion als nützlich erweisen.

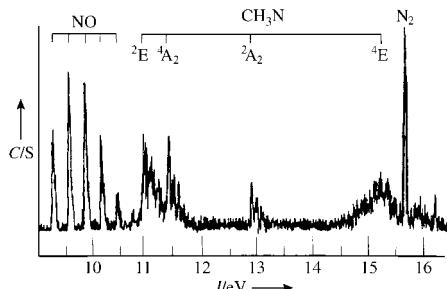
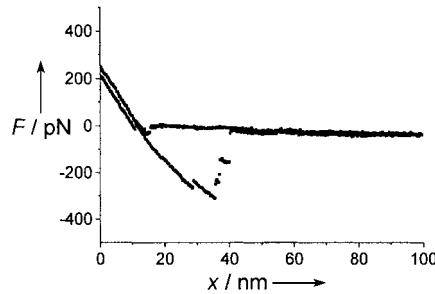
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3049–3051

**Die Adhäsionskräfte zwischen einzelnen Molekülen** des Lewis<sup>X</sup>-Trisaccharids ( $\text{Le}^X$ ) wurden in Wasser und in  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung mit Kraftmikroskopie gemessen (siehe Auftragung). Die Ergebnisse zeigen das Selbsterkennungsvermögen bei diesem Antigen und stützen die Hypothese, dass Kohlenhydrat-Kohlenhydrat-Wechselwirkungen der erste Schritt bei der natürlichen Zelladhäsion sein könnte.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3052–3055

**Schutzgas einmal anders:** Bei der Pyrolyse von Methylazid diente NO als schützende Spezies für das entstehende Methylnitren-Diradikal; es ließ sich ein kontinuierlicher Strahl von  $\text{CH}_3\text{N}$  erzeugen, an dem mit In-situ-Photoelektronenspektroskopie Untersuchungen zur Ionisierungsenergie möglich waren (hierbei diente NO auch zum Kalibrieren; siehe Spektrum). Im Einklang mit Ab-initio- und Dichtefunktionalrechnungen wurde für das  $\text{CH}_3\text{N}$ -Diradikal  $C_{3v}$ -Symmetrie und ein  $^2\text{E}$ -Grundzustand ermittelt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3055–3057



P. B. Arimondo, C. Bailly,  
A. S. Boutorine, V. A. Ryabinin,  
A. N. Syniakov, J.-S. Sun, T. Garestier,  
C. Hélène\* ..... 3135–3138

Directing Topoisomerase I Mediated DNA Cleavage to Specific Sites by Camptothecin Tethered to Minor- and Major-Groove Ligands

**Stichwörter:** DNA-Erkennung · DNA-Spaltung · Topoisomerase · Tumortherapeutika · Wirkstoff-Forschung

K. Zou, W. T. Miller, R. S. Givens,  
H. Bayley\* ..... 3139–3141

Caged Thiophosphotyrosine Peptides

**Stichwörter:** Bioorganische Chemie · Peptide · Photolyse · Thiophosphate

C. Tromas, J. Rojo, J. M. de la Fuente,  
A. G. Barrientos, R. García,  
S. Penadés\* ..... 3142–3145

Adhesion Forces between Lewis<sup>X</sup> Determinant Antigens as Measured by Atomic Force Microscopy

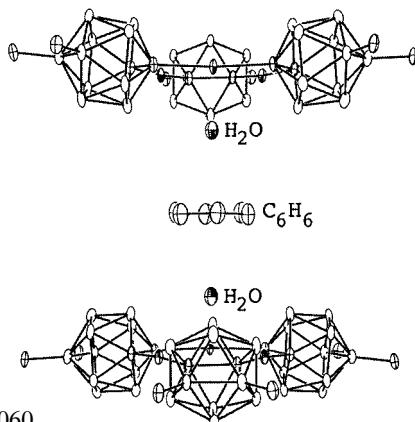
**Stichwörter:** Antigene · Gold · Kohlenhydrate · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Rastersondenverfahren

W. Jing, S. Zheng, Z. Xinjiang,  
Y. Xiaojun, G. Maofa,  
W. Dianxun\* ..... 3145–3147

The  $\text{CH}_3\text{N}$  Diradical: Experimental and Theoretical Determinations of the Ionization Energies

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionalrechnungen · Ionisierungspotentiale · Nitrene · Radikale · Photoelektronenspektroskopie

**Jeweils ein Wassermoleköl** wird von einem Moleköl der cyclischen Lewis-Säure-Wirtverbindung, *B*-Hexamethyl-9-mercuracarborand-3,  $[9,12-(CH_3)_2-C_2B_{10}H_8Hg]_3$ , komplexiert. Zwischen zwei komplexierten Wassermolekülen befindet sich, wie in einem Sandwichkomplex, ein Benzolmoleköl (siehe Bild); die Bindung beruht vermutlich auf einer OH $\cdots\pi$ -Brücke.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3058–3060

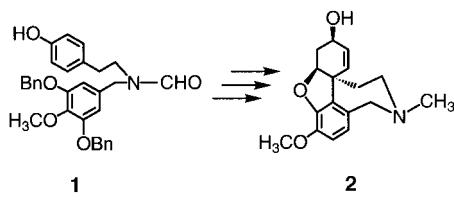
H. Lee, C. B. Knobler,  
M. F. Hawthorne \* ..... 3148–3150

A Hydrogen-Bonded  
[(Mercuracarborand–Water) $_2$ –Benzene]  
 $\pi$ -Sandwich Complex

**Stichwörter:** Carborane •  
pi-Wechselwirkungen •  
Sandwichkomplexe •  
Wasserstoffbrücken • Wirt-Gast-Systeme

**Alte Probleme, neue Lösungen!**  
Die biomimetische Phenolkupplung von Norbelladinderivaten des Typs **1** ( $Bn$  = Benzyl), die zu dem Alzheimer-Therapeutikum Galanthamin **2** führt, wurde deutlich verbessert durch die Verwendung des Reagens PIFA, einer hypervalenten Iodverbindung (PIFA = Phenyliod(III)-bis(trifluoracetat)).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3060–3062

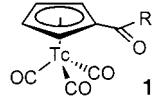


M. Node,\* S. Kodama, Y. Hamashima,  
T. Baba, N. Hamamichi,  
K. Nishide ..... 3150–3152

An Efficient Synthesis of ( $\pm$ )-Narwedine and ( $\pm$ )-Galanthamine by an Improved Phenolic Oxidative Coupling

**Stichwörter:** Biomimetische Synthesen •  
Enzyminhibitoren • Iodreagentien •  
Oxidationen • Wirkstoff-Forschung

**Instant-Radiopharmazeutika – nur noch  $[^{99m}TcO_4]^-$  in Wasser hinzufügen!** Halbsandwich-Komplexe des Typs  $[(RCOCp)^{99m}Tc(CO)_3]$  (z. B. **1**; Cp = Cyclopentadienid) wurden in Wasser in einem Schritt aus  $[^{99m}TcO_4]^-$  synthetisiert. Für den Erfolg der Synthese waren die Erhöhung der Acidität des Cp-Rings durch Einführung eines Carbonylsubstituenten sowie die Verwendung von  $K_2[H_3BCO_2]$  als Reduktionsmittel und In-situ-Quelle für CO entscheidend.



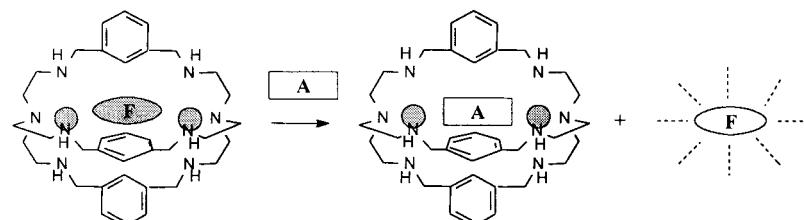
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3062–3066

J. Wald, R. Alberto,\* K. Ortner,  
L. Candreia ..... 3152–3156

Aqueous One-Pot Synthesis of Derivatized Cyclopentadienyl-Tricarbonyl Complexes of  $^{99m}Tc$  with an In Situ CO Source: Application to a Serotonergic Receptor Ligand

**Stichwörter:** Carbonylierungen •  
Cyclopentadienylliganden •  
Radiopharmazeutika • Rhenium •  
Technetium

**Verdrängung des locker gebundenen Fluoreszenzindikators** Cumarin 343 (**F**) aus einem Dikupfer(ii)-Cryptat ermöglicht den selektiven fluorimetrischen Nachweis des  $HCO_3^-$ -Ions (**A**) in Wasser (siehe Schema,  $\bullet = Cu^{2+}$ ). Bei Einschluss des Fluoreszenzindikators wird dessen Fluoreszenz unterdrückt, kann sich aber nach der Freisetzung voll entfalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3066–3069

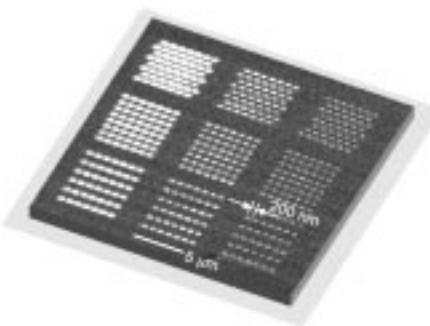
L. Fabbrizzi,\* A. Leone,  
A. Taglietti ..... 3156–3159

A Chemosensing Ensemble for Selective Carbonate Detection in Water Based on Metal–Ligand Interactions

**Stichwörter:** Anionen • Cryptate •  
Fluoreszenzspektroskopie •  
Molekulare Erkennung • Sensoren

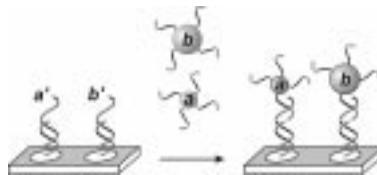
**Einzelne Partikel** in zweidimensionalen Anordnungen präzise zu positionieren, das ist mit der DPN-Methode möglich, bei der mithilfe einer Kraftmikroskop-Spitze Moleküle von einem Wassermeniskus auf eine Oberfläche übertragen werden (DPN = dip-pen nanolithography). DPN wurde eingesetzt zur Erzeugung von 16-Thiohexadecansäure-Templaten auf einer Goldoberfläche, um die zweidimensionale Anordnung von amin- und amidinmodifizierten Partikeln zu untersuchen (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3069–3071



**Stapelweise Gold:** Mit der DPN-Methode (DPN = dip-pen nanolithography) können Nanostrukturen erzeugt werden, die mit Oligonukleotiden **a'** und **b'** funktionalisiert werden. Diese können dann eingesetzt werden, um Goldnanopartikel (**a**, **b** im Schema), die zu den DPN-erzeugten Strukturen komplementäre Sequenzen aufweisen, orthogonal anzuordnen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3071–3073



L. M. Demers, C. A. Mirkin \* 3159–3161

Combinatorial Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays

**Stichwörter:** Elektrostatische Wechselwirkungen • Immobilisierung • Kolloide • Monoschichten • Nanolithographie

L. M. Demers, S.-J. Park, T. A. Taton, Z. Li, C. A. Mirkin \* ..... 3161–3163

Orthogonal Assembly of Nanoparticle Building Blocks on Dip-Pen Nanolithographically Generated Templates of DNA

**Stichwörter:** DNA-Erkennung • Gold • Monoschichten • Nanolithographie • Nanostrukturen • Selbstorganisation



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

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**A Life of Magic Chemistry**

George A. Olah

*H. Hopf* ..... 3165

**Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry**

Paul J. Dyson, J. Scott McIndoe

*L. H. Gade* ..... 3166

**Adolf Butenandt (1903 – 1995)**

Robert N. Proctor

*L. Jaenicke* ..... 3167

**Medicinal Chemistry**

Gareth Thomas

*T. Schirmeister* ..... 3167

**Main Group Chemistry**

Alan G. Massey

*W.-W. du Mont* ..... 3168

**Chemie der Nichtmetalle**

Ralf Steudel

*W.-W. du Mont* ..... 3168

**Psychedelische Chemie**

Daniel Trachsel, Nicolas Richard

*K. Krohn* ..... 3169

**Festkörper – Fehler und Funktion**

Joachim Maier

*J. Janek* ..... 3170

**New Trends in Synthetic Medicinal Chemistry**

Fulvio Gualtieri

*O. Ritzeler, J. Habermann* ..... 3171



## WEB SITES

[http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/  
lolas-www/main.html](http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/lolas-www/main.html)

Ein Rettungsanker in der Datenflut

*D. M. Walba* ..... 3173

• VIPs	3024	• Autorenregister	3175
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	3037	• Vorschau	3176
• Stichwortregister	3174		

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

**Heft 15, 2001 wurde am 3. August online veröffentlicht.**

## BERICHTIGUNGEN

Die Zuordnung der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale von  $\text{N}_5^+$  in der Zuschrift von **K. O. Christe et al.**, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112–2118, wurde versehentlich vertauscht. Das Signal bei  $\delta = -237.3$  (berechnet:  $-235$ ) gehört demnach zum zentralen N-Atom N3, das bei  $\delta = -100.4$  (berechnet:  $-95$ ) zu N1 (siehe z. B. Tabelle 1 dieses Beitrags).

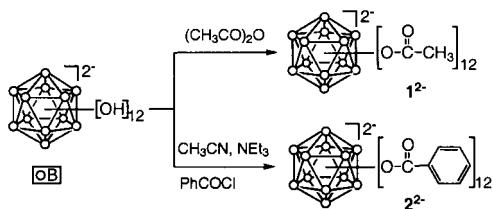
Die für das Dinitro[2.2]paracyclophan **2b** angegebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in der Zuschrift von **R. Langer et al.** in Heft 4, 2001, S. 746–749, beziehen sich auf ein Isomerengemisch. Daten für das pseudo-*para*-Isomer sowie revidierte Daten für das Nitro[2.2]paracyclophan **2a** und das Amino[2.2]paracyclophan **3a** sind hier aufgeführt:

**2a:**  $\delta = 34.36, 34.69, 34.91, 35.93, 129.45, 129.86, 132.31, 133.07, 133.12, 136.37, 137.27, 137.73, 139.26, 139.68, 142.02, 149.17$ .

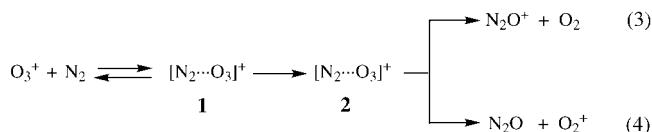
**2b:**  $\delta = 34.17, 34.60, 129.13, 133.87, 136.46, 137.36, 142.00, 149.71$ .

**3a:**  $\delta = 32.23, 33.03, 34.95, 35.37, 122.36, 122.99, 124.60, 126.82, 131.48, 132.43, 133.23, 135.44, 138.91, 138.97, 141.06, 144.72$ .

In der obersten Gleichung auf dem Zuschriften-Vortitel von Heft 9, 2001, S. 1709, muss es  $\text{R}^2\text{O}$  statt  $(\text{R}^2\text{CO})_2\text{O}$  heißen, der korrekte Text im unteren Teil des Vortitels lautet: Globuläre Moleküle mit Ikosaederkern – 12(12)-Closomere – werden durch vollständige Veresterung oder Veretherung von  $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$  zugänglich. Auch Schema 1 der zugehörigen Zuschrift von **M. F. Hawthorne et al.**, S. 1710–1712, enthält einen Fehler; das korrigierte Schema ist hier wiedergegeben.



In der Zuschrift von **G. de Petris et al.** in Heft 10, 2001, S. 1992–1995, wurden die Komplexe **1** und **2** in Gleichung (3) und (4) falsch dargestellt. Die korrekten Gleichungen sind hier wiedergegeben.



In der Zuschrift von **Y. Gu et al.** in Heft 12, 2001, S. 2382–2384, sind die Werte für die Belegung der Oberfläche mit Proteinen (Tabelle 1) falsch. Wie die Autoren inzwischen festgestellt haben, enthält die Methode zur Bestimmung dieser Werte einen systematischen Fehler. Die hier aufgeführten korrigierten Daten zeigen, dass ein Spacer aus drei Ethylenglykol-Einheiten (Gal-**3**) ausreicht für die Erkennung des Glycoproteins rgp120 durch einen Galactose-Rezeptor auf einer planaren DOPC-Membran, längere Spacers sind dagegen weniger effektiv. Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.

1. Summary of rgp120 binding behavior at planar DOPC membranes, either pure or doped with 5% ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) of Gal-**3**, -**4**, or -**5** in the outer leaflet.<sup>[a]</sup>

	DOPC	Gal- <b>3</b>	Gal- <b>4</b>	Gal- <b>5</b>
$K_a (\times 10^6)$	–	$5.4 \pm 1.8$	$3.8 \pm 0.57$	$2.5 \pm 0.57$
cooperativity coefficient ( $\omega$ )	–	$1.44 \pm 0.20$	$1.50 \pm 0.28$	$1.59 \pm 0.11$
surface coverage [ $\text{mol cm}^{-2} \times 10^{-13}$ ] <sup>[b]</sup>	$1.6 \pm 0.23$	$3.6 \pm 0.57$	$2.2 \pm 0.19$	$2.2 \pm 0.13$

[a] All values listed are the mean and standard deviation of two experimental trials. [b] Surface coverages were determined at a dissolved rgp120 concentration of 208 nm, using a modification of the method described by Haldy et al.<sup>[26]</sup>