

# ANGEWANDTE CHEMIE

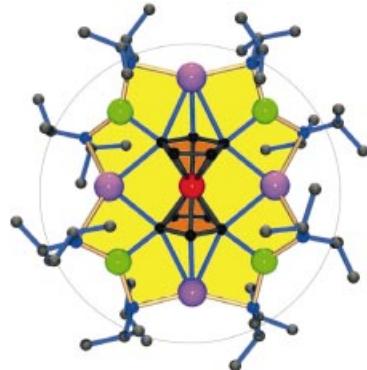
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2001  
113/20

Seite 3821–4046

## TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die Molekülstruktur des ersten inversen Ferrocen-Kronenkomplexes. Das Ferrocen, angeordnet in der Kernmitte, wird an den 1,1',3,3'-Positionen durch Verkapselung in dem 16-gliedrigen kationischen Tetranatrium-Tetramagnesium-Amid-Ring vierfach deprotoniert. Der Umfang dieses Rings ist in Gelb hervorgehoben, die Natrium- und Magnesiumatome sind in Violett bzw. Grün wiedergegeben. Weitere Einzelheiten zur faszinierenden Struktur dieses inversen Kronenkomplexes beschreiben R. Mulvey et al. auf S. 4020 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Heute ist der Begriff der **asymmetrischen Katalyse** fast gleichbedeutend mit der Verwendung von Metallen in chiraler Umgebung. Sind aber Metalle wirklich für diese katalytischen Prozesse unerlässlich? Oder können einige ihrer Funktionen durch ein Kohlenstoffsystem übernommen werden? In den letzten Jahren sind wir Zeugen einer spektakulären Entwicklung neuer katalytischer Methoden mit rein organischen Verbindungen geworden. In vielen Fällen wurden mit diesen kleinen organischen Molekülen ausgesprochen hohe Enantioselektivitäten erzielt.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726–3748

P. I. Dalko,\* L. Moisan ..... 3840–3864

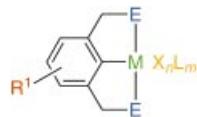
Asymmetrische Organokatalyse

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Chirale Auxiliare • Synthesemethoden



**Pinzetten-Liganden eignen sich vorzüglich**, um die Reaktivität eines Metallzentrums durch selektive Substitutionen an den Liganden zu regulieren (Liganden-Tuning), ohne dass der Bindungsmodus, im Besonderen die durch Chelatisierung verstärkte Metall-Kohlenstoff-Bindung, beeinträchtigt wird (siehe Bild). Die Anwendung dieses Konzeptes führte zu einer großen Vielfalt an Komplexen von Metallen der Platingruppe mit teilweise einzigartigen Eigenschaften. Neben deren Synthese wird vor allem deren Bedeutung als funktionelle Einheiten für neuartige Materialien beschrieben.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781



M. Albrecht, G. van Koten\* . 3866–3898

Metallorganische Pinzetten-Komplexe von Elementen der Platingruppe: Sensoren, Schalter und Katalysatoren

**Stichwörter:** Cyclometallierungen · Homogene Katalyse · Materialwissenschaften · Pinzetten-Liganden · Platingruppe

## ESSAY

**Vom Tetraeder bis zur Thermodynamik** reichten die Konzepte des niederländischen Physikochemikers Jacobus Henricus van't Hoff, der einen einmaligen Einfluss auf die Chemie ausübte und vor nunmehr hundert Jahren der erste Träger des Chemie-Nobelpreises wurde. In seinen jungen Jahren gab er der Chemie als Wissenschaftsdisziplin ein ganz neues Gesicht. Van't Hoff inspirierte über die Jahre hinweg viele niederländische Naturwissenschaftler zur Beschäftigung mit neuartigen stereochemischen Konzepten. Das Bild zeigt zeitgenössische stereochemische Modelle, die Van't Hoff selbst hergestellt hat.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3783–3789

E. W. Meijer\* ..... 3899–3905

Jacobus Henricus van't Hoff und sein Einfluss auf die Stereochemie in den Niederlanden in den letzten hundert Jahren

**Stichwörter:** Biographien · Kinetik · Stereochemie · Supramolekulare Chemie · Thermodynamik

## 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.

### Experimental Detection of Tetraoxygen

F. Cacace,\* G. de Petris,  
A. Troiani



[12.12]Paracyclophane dodecayne  $C_{36}H_8$  and  $C_{36}Cl_8$ : The Smallest Paracyclophynes and Their Transformation into the Carbon Cluster Ion  $C_{36}^-$

Y. Tobe,\* R. Furukawa,  
M. Sonoda, T. Wakabayashi



Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren

M. Holzinger, O. Vostrowsky,  
A. Hirsch,\* F. Hennrich,  
M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen



Fluorescence Quenching via Sequential Hydrogen, Electron, and Proton Transfer in the Proximity of a Conical Intersection

A. Sinicropi, R. Pogni,\*  
R. Basosi, M. A. Robb,  
G. Gramlich, W. M. Nau,\*  
M. Olivucci\*



Origin of Ferromagnetism in Cyano-Bridged Compounds containing  $d^1$  Octacyano-metallates

L. F. Chibotaru,\* V. S. Mironov,  
A. Ceulemans

Lewis-Säure/Base-stabilisiertes Phosphanylalan und -gallan

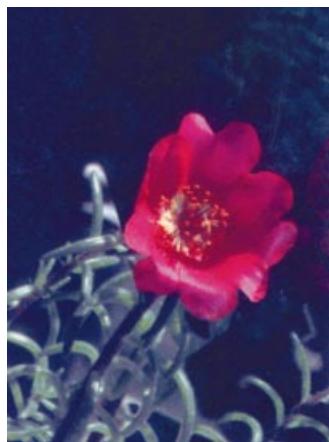
U. Vogel, A. Y. Timshkin,  
M. Scheer\*

Zum Verständnis von Festkörperstrukturen: von kubischen zu kettenartigen Anordnungen in Halogeniden der Gruppe 11

T. Söhnle, H. Hermann,  
P. Schwerdtfeger\*

**Bisher war die Funktion der Polyphenoloxidasen (PPO) unklar.** Inzwischen konnte aber gezeigt werden, dass eine Tyrosinase an der Betacyan-Biosynthese des Portulakröschen (siehe Bild) und der Roten Rübe sowie eine Chalkon-spezifische PPO an der Auronbildung in gelben Löwenmaulblüten beteiligt ist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3791–3794



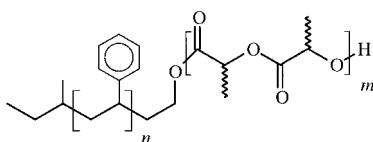
D. Strack,\* W. Schliemann\* . 3907–3911

Bifunktionelle Polyphenoloxidasen:  
neuartige Funktionen in der Biosynthese  
pflanzlicher Farbstoffe

**Stichwörter:** Aurone · Biosynthese ·  
Blütenfarbstoffe · Naturstoffe ·  
Oxidasen · Tyrosinasen

**Definierte Porositäten im unteren Nanometerbereich** haben leicht modifizier- und bearbeitbare Templatmaterialien, die aus mesoporösen Polystyrol-Monolithen hergestellt werden können. Diese sind über eine chemisch schonende Hydrolyse einer Poly(styrol-*b*-milchsäure)-Vorstufe (siehe Strukturformel) gut zugänglich.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3795–3797



M. R. Buchmeiser\* ..... 3911–3913

Neue Wege zu porösen monolithischen Materialien mit einheitlicher Porenverteilung

**Stichwörter:** Membranen · Mesoporöse Materialien · Nanostrukturen · Polymere

## ZUSCHRIFTEN

**Koordinierte Wassermoleküle** induzieren die Aggregation und Selbstorganisation einer lyotropen flüssigkristallinen Phase, die aus nichtionischen Tensiden  $C_nH_{2n+1}(CH_2CH_2O)_mOH$  und Übergangsmetall-Wasser-Komplexen ( $[Ni(H_2O)_6]-(NO_3)_2$ ,  $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$ ,  $[Zn(H_2O)_6](NO_3)_2$ ,  $[Cd(H_2O)_4](NO_3)_2$  und  $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ ) gebildet wird, sodass hexagonale (siehe schematische Darstellung) und/oder kubische Strukturen entstehen.  $Ni^{II}$ - und  $Co^{II}$ -Komplexe rekristallisieren und zeigen Phasentrennung bei hohen Komplex-Konzentrationen, während  $Zn^{II}$ - und  $Cd^{II}$ -Komplexe bei einem Metall/Tensid-Verhältnis größer als 3.2:1 (Raumtemperatur) kubische Phasen bilden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3800–3803



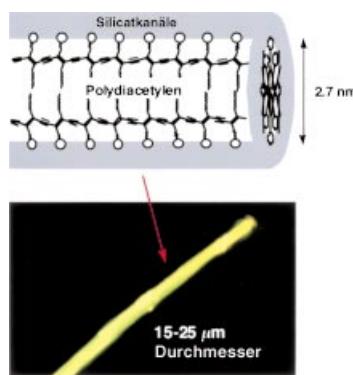
Ö. Çelik, Ö. Dag\* ..... 3916–3919

A New Lyotropic Liquid Crystalline System: Oligo(ethylene oxide) Surfactants with  $[M(H_2O)_n]X_m$  Transition Metal Complexes

**Stichwörter:** Flüssigkristalle · Mesophasen · Nanostrukturen · Tenside · Übergangsmetalle

**Stabförmige Silicatmaterialien**, die ausgerichtete Nanodomänen aus konjugierten Polymeren enthalten (siehe Bild), wurden aus tensidartigen Diacetylen-Monomeren mit terminalen Ammoniumgruppen durch eine In-situ-Polymerisation auf der Grundlage eines Sol-Gel-Prozesses hergestellt. Nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm zeigen die Silicatkristalle gelblich-grüne Lumineszenz bei 550 nm.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3803–3806



T. Aida,\* K. Tajima ..... 3919–3922

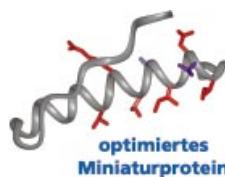
Photoluminescent Silicate Microsticks Containing Aligned Nanodomains of Conjugated Polymers by Sol–Gel-Based In Situ Polymerization

**Stichwörter:** Lumineszenz · Nanostrukturen · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polymerisationen · Sol-Gel-Verfahren



**Eine große Herausforderung für die chemische Biologie** ist die Entwicklung wirksamer und selektiver Liganden für Proteinoberflächen. Hier wird eine Strategie beschrieben, um hoch wirksame und spezifische „Miniaturoprotein-Liganden“ für die humanen Proteine Bcl-2 und Bcl-X<sub>L</sub> zu entdecken. Miniaturoproteine (siehe Bild) könnten verwendet werden, um einzelne Proteinfunktionen zu untersuchen, sie zu modulieren oder zu analysieren, unabhängig von allen anderen Funktionen des Proteins.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3806–3809



J. W. Chin, A. Schepartz\* ... 3922–3925

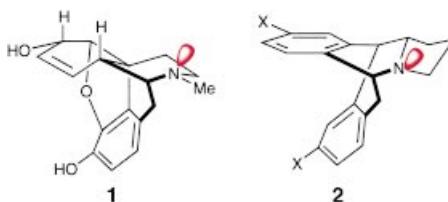
Design and Evolution of a Miniature Bcl-2 Binding Protein

**Stichwörter:** Apoptose • Proteindesign • Proteine • Protein-Protein-Wechselwirkungen



**Bildersymbolik** kann vor dem geistigen Auge des Synthesechemikers Dali-artige Züge annehmen: Je nach dem stereochemischen Verlauf einer [1,2]-Stevens-Umlagerung ist das topologisch interessante Grundgerüst **2** von Isopavin mit seiner orthogonalen Anordnung zweier Arylgruppen in Form zweier diastereomerer Strukturen erhältlich. In der hier gewählten Darstellung wird eine Verwandtschaft mit Morphin **1** deutlich. Und in der Tat, die tetracyclischen Isopavine verhalten sich am humanen  $\mu$ -Opioidrezeptor morphinähnlich.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3810–3813



S. Hanessian,\* M. Mauduit .. 3926–3929

Highly Diastereoselective Intramolecular [1,2]-Stevens Rearrangements—Asymmetric Syntheses of Functionalized Isopavines as Morphinomimetics

**Stichwörter:** Alkaloide • Medizinische Chemie • Morphinmimetika • Umlagerungen • Synthesemethoden

**Katalytisch aktive von inaktiven Kugelchen zu unterscheiden**, das gelingt mit einer Methode, die auf der Fixierung der Kugelchen in einem Indikator-Gel basiert. Einen hohen praktischen Nutzen bietet eine Variante, bei der ein Säure-Base-Indikator eingesetzt wird, der die pH-Änderung beispielsweise bei der Esterhydrolyse anzeigt (siehe Bild): Beim Ansäuern fällt der Indikator unter Rotfärbung aus und erzeugt damit einen besonders kräftigen Kontrast zwischen den aktiven und den inaktiven Kugelchen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3813–3815

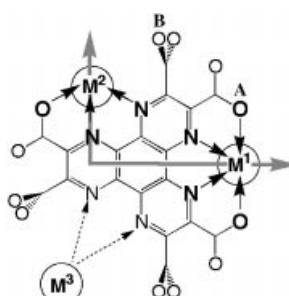
M. Müller, T. W. Mathers,  
A. P. Davis\* ..... 3929–3931

A New Screen for Combinatorial Catalysis; On-Bead Testing in Agarose Gel

**Stichwörter:** Enzymkatalyse • Hochdurchsatz-Screening • Hydrolysen • Kombinatorische Chemie • Trägerkatalysatoren

**Der Aufbau nanostrukturierter mehrkerniger Metallkomplexe** mit cyclischer Topologie, insbesondere solcher, die mehrzählige Liganden mit  $\pi$ -Elektronen enthalten, sind von großem Interesse, da sie zu Verbindungen mit ungewöhnlichen elektrochemischen Eigenschaften führen können. Hier wird eine neuartige cyclische Einheit mit einem Hexacarboxylat-Derivat (siehe Bild) beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass die äußeren Substituenten nicht nur die elektronische Struktur, sondern auch die Koordinationsart beeinflussen können.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3817–3819

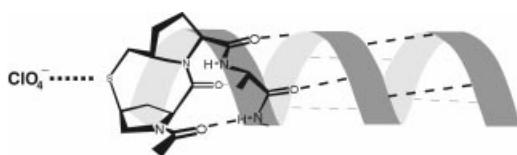


S. Masaoka, S. Furukawa, H.-C. Chang,  
T. Mizutani, S. Kitagawa\* ... 3933–3935

Eine neue Klasse von cyclischen Hexameren:  $[\text{Co}_6\text{L}]^{24-}$  ( $\text{H}_6\text{L}$  = Hexaazatriphenylhexacarbonsäure)

**Stichwörter:** Carboxylatliganden • Kristall-Engineering • Nanostrukturen • Übergangsmetalle

 **Hoch regionspezifisch** binden Perchlorationen an den N-Terminus kurzkettiger templatsubstiutierter Polyalaninsequenzen (siehe schematische Darstellung). Sie stabilisieren so auf bemerkenswerte Art die helicale Struktur dieser Peptide in Wasser.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3819–3821

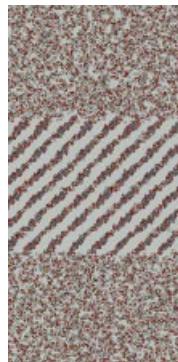
W. Maison, R. J. Kennedy,  
D. S. Kemp\* ..... 3936–3938

Stabilisierung kurzer, ungeladener  
Peptidhelices durch chaotrope Anionen –  
Neues zum Perchlorat-Effekt

**Stichwörter:** Chaotrope Anionen •  
Circulardichroismus • Helicale  
Strukturen • Peptide

**Detaillierte Hydrophilie- und Lipophilie-Landkarten** der Oberfläche kristalliner Cellulose I $\beta$  werden durch atomistische Molekulardynamik-Simulationen erhalten. Sie enthüllen die Struktur der Bereiche, an denen hydrophile oder apolare Gruppen organischer Adsorbate adsorbiert werden können. Das Bild zeigt die simulierte Verteilung von Wassermolekülen auf den Ketten einer 110-Cellulose-Kristalloberfläche (Mitte; ober- und unterhalb dieses Bereichs liegt Bulkwasser vor).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3822–3825



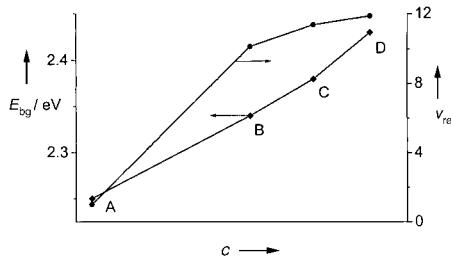
O. Biermann, E. Hädicke, S. Koltzenburg,  
F. Müller-Plathe\* ..... 3938–3942

Hydrophilie und Lipophilie von  
Cellulose-Kristalloberflächen

**Stichwörter:** Cellulose • Hydratation •  
Hydrophobe Effekte •  
Molekulardynamik • Oberflächenchemie

 **Die Bandlücke von CdS vergrößert** sich mit abnehmender Oberflächenbedeckung, wenn CdS auf Kieselgel abgeschieden wird (siehe Auftragung von  $E_{bg}$  gegen die CdS-Konzentration  $c$ ). Ebenso nimmt die photokatalytische Aktivität dieses Materials zu, wie die relativen Geschwindigkeiten ( $v_{rel}$ ) einer organischen Additionsreaktion verdeutlichen. CdS (A,  $v_{rel} = 1$ ), CdS-50/SiO<sub>2</sub> (B), CdS-30/SiO<sub>2</sub> (C), CdS-12/SiO<sub>2</sub> (D).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3825–3827



H. Weiß, A. Fernandez,  
H. Kisch\* ..... 3942–3945

Elektronische Halbleiter-Träger-Wechselwirkung – ein neuer Effekt in der Halbleiterphotokatalyse

**Stichwörter:** Cadmiumsulfid •  
Halbleiter • Photoelektrochemie •  
Photokatalyse

**Aufschluss über das Vorliegen von Mutationen** können genaue Massenbestimmungen mit Elektrospray-Massenspektrometrie geben, wobei eine Online-Kopplung mit der Flüssigchromatographie für die Anwendbarkeit an Realproben ausschlaggebend ist. Mit der gekoppelten Methode können schnell Insertionen, Deletionen und Punktmutationen in DNA-Restriktionsfragmente und PCR-Produkten aufgespürt werden (siehe Lupe).

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3828–3830



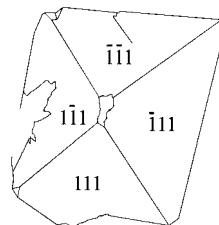
H. Oberacher, P. J. Oefner, W. Parson,  
C. G. Huber\* ..... 3945–3948

Online-Flüssigchromatographie-  
Massenspektrometrie: ein nützliches  
Werkzeug zur Detektion von Variationen  
in DNA-Sequenzen

**Stichwörter:** Flüssigkeitschromatographie • Massenspektrometrie •  
Mutationsdetektion • Nucleinsäuren

**Nachahmung empfohlen!** Die natürlichen Bildungsbedingungen der Zeolithe können durch die Hochdruck-Hydrothermal-Behandlung wasserfreier glasiger Ausgangsmaterialien mit der Zusammensetzung des natürlichen Zeoliths nachgeahmt werden. Das Bild zeigt die Indizierung der Flächen eines so erhaltenen Faujasitkristalls. Der Prozess kann für die maßgeschneiderte Synthese von Zeolithen mit neuen Eigenschaften adaptiert werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3831–3833



H. Ghobarkar, O. Schäf,\*  
P. Knauth \* ..... 3948–3951

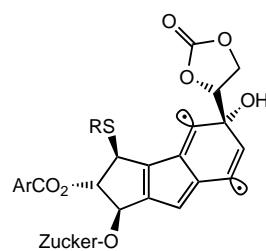
Zeolithsynthese nach der Hochdruck-Hydrothermalmethode: Synthese natürlicher Sechsring-Zeolith mit unterschiedlichen Kanalsystemen

**Stichwörter:** Hochdruckchemie · Hydrothermalsynthesen · Kristallwachstum · Zeolithe



**Der allgemeine Verlauf des Wirkmechanismus** des antitumoralen Neocarzinostatins (NCS) ist aufgeklärt, Unklarheit besteht aber immer noch darüber, welche Strukturmotive für dessen hohe Wirksamkeit verantwortlich sind. Auf diese Frage und die Rolle alternativer Diradikale (siehe Strukturformel) wird in dieser Arbeit eingegangen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3833–3836

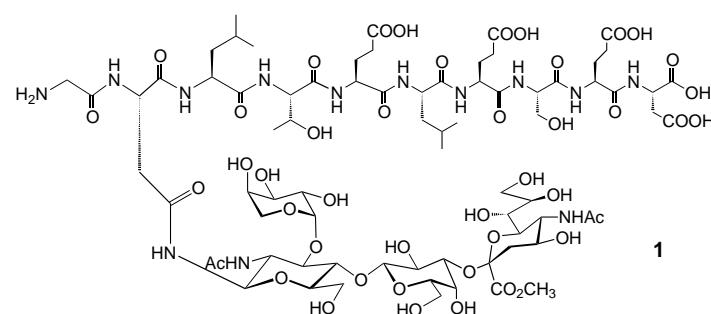


P. W. Musch, B. Engels\* .... 3951–3954

Welche Strukturmotive bestimmen die Wirksamkeit des Neocarzinostatins?

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Antibiotika · DNA-Spaltung · Dichtefunktionalrechnungen · Solvenseffekte

**Die säurelabile  $\beta$ -Arabinopyranosid-Bindung** erfordert bei der Synthese von Arabino-Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Glycopeptiden besonders selektive Methoden. Für die Hemmung der Zelladhäsion interessant ist, dass das Arabino-Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Glycopeptid **1** mit der Sequenz Gly<sup>672</sup>–Asp<sup>681</sup> aus dem E-Selektin-Liganden 1 (ESL-1) ca. 10-mal stärker an E-Selektin bindet als Sialyl-Lewis<sup>x</sup>, obwohl es monovalent ist und die als essentiell angesehene L-Fucose nicht enthält.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3836–3839

M. Rösch, H. Herzner, W. Dippold,  
M. Wild, D. Vestweber,  
H. Kunz \* ..... 3954–3957

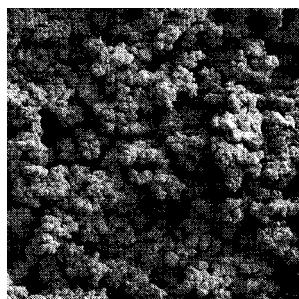
Synthetische Inhibitoren der Zelladhäsion: ein Glycopeptid aus dem E-Selektin-Liganden 1 (ESL-1) mit Arabino-Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Struktur

**Stichwörter:** Allyl-Anker · E-Selektin-Ligand · Festphasensynthesen · Glycopeptide · Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Mimetika



**Der Kreis schließt sich:** Durch ringöffnende Metathesepolymerisation können monolithische Materialien synthetisiert werden, die durch eine In-situ-Metathesepropfpolymerisation mit Dihydroimidazoliumsalzen funktionalisiert werden können. Daraus ergibt sich ein attraktiver Zugang zu hochreaktiven, permanent immobilisierten Metathesekatalysatoren. Das Bild zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur des monolithischen Trägers.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3839–3842



M. Mayr, B. Mayr,  
M. R. Buchmeiser \* ..... 3957–3960

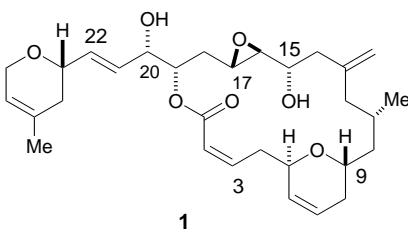
Monolithische Materialien: neue Hochleistungsträger für permanent immobilisierte Metathesekatalysatoren

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse · Metathese · Nanostrukturen · Ringöffnende Polymerisationen · Ruthenium



**Das mikrotubuli-stabilisierende Antitumormittel Laulimalid **1**** konnte in einer neuen Totalsynthese hergestellt werden: Das Kohlenstoff-Gerüst wurde durch Julia-Kocienski-(C16-C17) und Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinition (C21-C22) aufgebaut, der Ringschluss erfolgte durch eine Still-Gennari-Olefinition (C2-C3), und der Schlüsselschritt der Synthese ist eine regioselektive C16-C17-Sharpless-Epoxidierung.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3842–3846



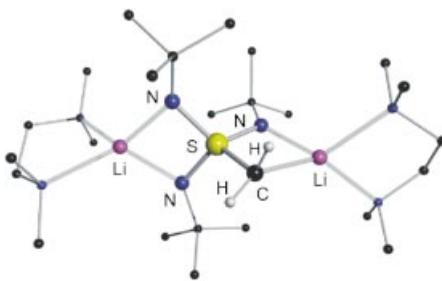
J. Mulzer,\* E. Öhler\* ..... 3961–3964

Intramolekulare kinetische Sharpless-Racematspaltung: Totalsynthese von Laulimalid

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen · Chiraler Pool · Epoxidierungen · Olefinitionen · Makrolide

**Durch isoelektronischen Ersatz** der Sauerstoffatome in  $\text{SO}_4^{2-}$  durch eine  $\text{CH}_2^-$ - und drei  $\text{NtBu}$ -Gruppen gelangt man formal zum Dianion  $\text{H}_2\text{CS}(\text{NtBu})_3^{2-}$ , das nun erstmals in Form des Schwefel(vi)-Ylid-Komplexes  $[(\text{tmEDA})_2\text{Li}_2[\text{H}_2\text{CS}(\text{NtBu})_3]]$  isoliert wurde (die Struktur ist im Bild gezeigt). Die Deprotonierung der S gebundenen Methylgruppe im Triimidatosulfonat  $\text{MeS}(\text{NtBu})_3^-$  bietet einen einfachen Zugang mit hohen Ausbeuten. Bei der Hydrolyse entstehen das Triimidatosulfat  $[(\text{tmEDA})\text{Li}_2[\text{OS}(\text{NtBu})_3]]_3$  und Methan und nicht, wie man auch erwarten könnte, Diimidomethylensulfat und das Amin. tmEDA =  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ .

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3846–3849

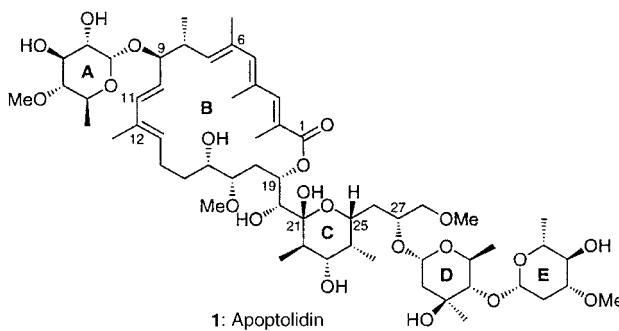


B. Walfort, D. Stalke\* ..... 3965–3968

Methylenetriimidosulfat  $\text{H}_2\text{CS}(\text{NtBu})_3^{2-}$  – das erste dianionische Schwefel(vi)-Ylid

**Stichwörter:** Bindungstheorie · Carbanionen · Lithium · S-Liganden · Ylide

**Nicht weniger als 30 stereogene Elemente**, ein hoch ungesättigter 20-gliedriger Makrocyclus, vier Kohlenhydrat-Einheiten, darüber hinaus einzigartige biologische Eigenschaften – Gründe genug, eine Synthese des Naturstoffs Apoptolidin **1** zu wagen. Die Retrosynthese führte zu fünf Synthesebausteinen (drei für den Aufbau des Makrolidrings **B** und zwei für die anzuknüpfenden Saccharid-Einheiten), die in hochkonvergenter Weise synthetisiert und dann verknüpft wurden. Eine besondere Herausforderung stellte die ausgeprägte Labilität von Apoptolidin dar, die die abschließenden Entschüttungsschritte sowie die Reinigung und Charakterisierung erschwerten.



K. C. Nicolaou,\* Y. Li,  
K. C. Fylaktakidou, H. J. Mitchell,  
H.-X. Wei, B. Weyershausen 3968–3972

Totalsynthese von Apoptolidin – Teil 1:  
Retrosynthese und Aufbau von  
Schlüsselintermediaten

K. C. Nicolaou,\* Y. Li,  
K. C. Fylaktakidou, H. J. Mitchell,  
K. Sugita ..... 3972–3976

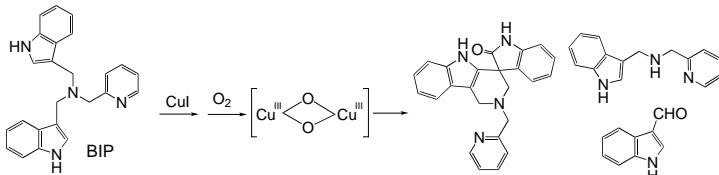
Totalsynthese von Apoptolidin – Teil 2:  
Verknüpfung der Schlüsselintermediate  
und Abschluss der Synthese

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3849–3854

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 3854–3857

**Stichwörter:** Apoptolidin · Makrolide · Naturstoffe · Totalsynthesen

 **Stabilisierung eines Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(II)-Intermediats** wird erreicht mithilfe eines zweizähnigen N-Donorliganden mit angeknüpften Indolringen, *N,N*-Bis[(3-indolyl)methyl]-*N*-(2'-pyridyl)methylamin (BIP). Das Intermediat zerfällt zu Produkten, die aus der N-Desalkylierung resultieren, und einem Produkt, das einen spiroanellierten Indolring enthält (siehe Schema). Letzteres entsteht wahrscheinlich durch eine Radikalalkupplung.



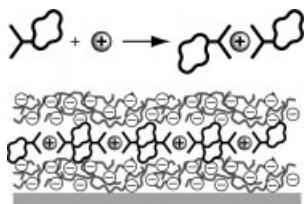
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3859–3862

Y. Shimazaki, T. Nogami, F. Tani,  
A. Odani, O. Yamauchi\* ... 3977–3980

Effects of a Side Chain Aromatic Ring on  
the Reactivity of Copper(I) Complexes  
with Dioxygen

**Stichwörter:** Kupfer • N-Liganden •  
Oxidationen • Radikalreaktionen •  
Strukturaufklärung

**Die Schicht-für-Schicht-Abscheidung** von  $\pi$ - $\pi$ -verbrückten Verbänden aus diskreten Metallkomplexen, die an den Liganden über Arylsubstituenten verfügen, mit Polystyrolsulfonat liefert strukturierte Filme (siehe schematische Darstellung). Die Bildung dieser strukturierten Schichtanordnung, die außer durch  $\pi$ -Wechselwirkungen noch durch Metallionen-Koordination und elektrostatische Wechselwirkungen beeinflusst wird, schließt die Lücke zwischen supramolekularem Kristall-Engineering und dem Design von Schichtmaterialien.



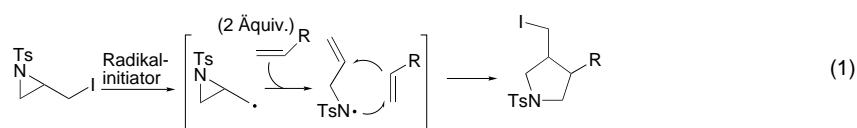
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3862–3865

H. Krass, E. A. Plummer, J. M. Haider,  
P. R. Barker, N. W. Alcock,  
Z. Pikramenou,\* M. J. Hannon,\*  
D. G. Kurth\* ..... 3980–3983

Immobilization of  $\pi$ -Assembled Metallo-Supramolecular Arrays in Thin Films:  
From Crystal-Engineered Structures to  
Processable Materials

**Stichwörter:** Dünne Filme • Kristall-  
Engineering • N-Liganden •  
 $\pi$ -Wechselwirkungen • Supramolekulare  
Chemie

**Funktionalisierte Pyrrolidinderivate** entstehen in guten Ausbeuten durch eine mit Iodtransfer einhergehende [3+2]-Cycloaddition elektronenreicher Alkene an Azahomoallylradikele [Gl. (1)]; letztere werden mithilfe von Radikalinitiatoren aus Iodaziridinderivaten erzeugt.



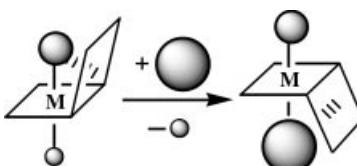
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3865–3867

O. Kitagawa, Y. Yamada, H. Fujiwara,  
T. Taguchi\* ..... 3983–3985

Iodoaziridine Derivatives as Novel  
Azahomoallyl Radical Precursors for  
[3+2] Cycloaddition Reactions with  
Alkenes

**Stichwörter:** Cycloadditionen •  
Radikalreaktionen •  
Stickstoffheterocyclen •  
Synthesemethoden

 **Die Kontrolle der Konformation** der Fluorenylidene-Einheit wird durch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der Fluorenylidene-Einheit und dem axialen Liganden bei der oxidativen Addition an  $[Pt^{II}(fm)]$  und der nachfolgenden Substitution unter Bildung von  $[Pt^{IV}(X)(X')(fm)]$  erreicht ( $fm = 9$ -Fluorenylidene malonat; siehe Schema). Die Konformation der fm-Einheit hängt dabei wesentlich von der „Fluorenylidenephilie“ der axialen X/X'-Liganden ( $O_2CCH_3 > OCH_3 > OH$ ) ab.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3868–3870

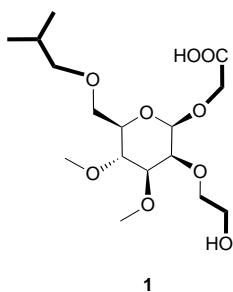
Y.-A. Lee, O.-S. Jung\* ..... 3986–3988

Unusual Fluorenylidene-philic  
Interactions for Effective Conformational  
Induction

**Stichwörter:** Arenliganden •  
Konformationsanalyse •  
Nichtkovalente Wechselwirkungen •  
Oxidative Additionen • Platin

**Ein cyclisches Peptid diente als Vorbild** für das Design und die Synthese einer neuen Klasse von biologisch aktiven und  $\alpha_4$ -selektiven Integrinantagonisten (z.B. **1**) auf der Grundlage von  $\beta$ -D-Mannose. Diese auf Kohlenhydraten basierenden Peptidmimetika enthalten die funktionellen Gruppen ihrer cyclischen Peptidvorstufen, aber nicht das in diesem Fall überflüssige cyclische Rückgrat an Amidbindungen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3870–3873



J. Boer, D. Gottschling, A. Schuster,  
B. Holzmann, H. Kessler\* ... 3988–3991

Design, Synthesis, and Biological  
Evaluation of  $\alpha_4\beta_1$  Integrin Antagonists  
Based on  $\beta$ -D-Mannose as Rigid Scaffold

**Stichwörter:** Integrine • Kohlenhydrate •  
Peptidmimetika • Wirkstoff-Forschung

**Das Solvens spielt eine entscheidende Rolle** bei der Steuerung der Selektivität der katalytischen Hydrierung von Alkenen und Alkinen durch  $[Ru_3(CO)_{12-x}(PPh_3)_x]$  ( $x = 1, 2$ ) – und zwar hängt der Mechanismus von der Solvenspolarität ab. Durch PHIP-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Reaktion in polaren Solventien über  $H_2$ -Additionsprodukte  $[Ru_3(H)(\mu-H)(CO)_9(PPh_3)_2]$  verläuft, bei denen die Clusterstruktur intakt bleibt, während in nichtpolaren Solventien die Katalyse durch Clusterfragmente des Typs  $[RuH_2(CO)_2(PPh_3)(Substrat)]$  mit der durch den intakten Cluster konkurriert. (PHIP = parahydrogen-induced polarization.)

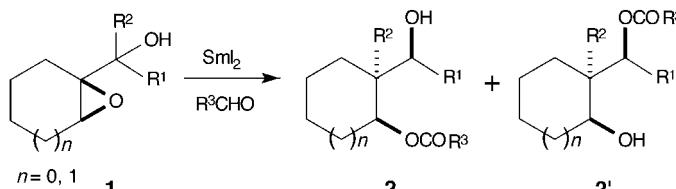
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3874–3877

D. Blazina, S. B. Duckett,\* P. J. Dyson,\*  
J. A. B. Lohman ..... 3992–3995

Direct Comparison of Hydrogenation  
Catalysis by Intact versus Fragmented  
Triruthenium Clusters

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Hydrierungen • Katalysatoren •  
Parawasserstoff • Ruthenium

**Drei benachbarte Stereozentren** werden in einer neuen Samarium-katalysierten Konsekutivreaktion hoch diastereoselektiv erzeugt. Ausgehend von  $\alpha$ -Hydroxyepoxiden **1** entstehen ausschließlich die C1,C2-anti-Isomere der Produkte **2** und **2'**. Aus der Reaktion ließe sich ein allgemeines Verfahren für die Synthese von 1,3-Diolen mit quartärem Stereozentrum in der 2-Position entwickeln.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: Alkyl, Aryl; R<sup>3</sup>: Phenyl, p-Chlorphenyl

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3877–3880

C.-A. Fan, B.-M. Wang, Y.-Q. Tu,\*  
Z.-L. Song ..... 3995–3998

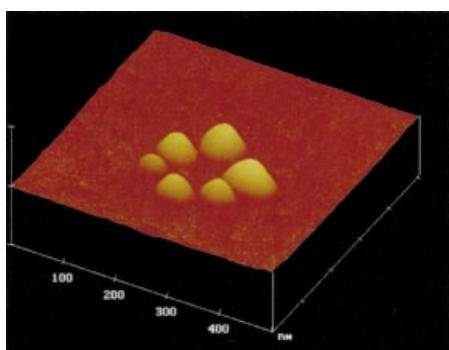
Samarium-Catalyzed Tandem  
Semipinacol Rearrangement/Tishchenko  
Reaction of  $\alpha$ -Hydroxy Epoxides:  
A Novel Approach to Highly  
Stereoselective Construction of  
2-Quaternary 1,3-Diol Units

**Stichwörter:** Alkohole •  
Diastereoselektivität • Samarium •  
Umlagerungen



**Eine „Aufpropf“-Methode** zur Erzeugung neuer nanodimensionierter Polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Kohlenstoff-Strukturen führt zu chemisch maßgeschneiderten Materialien mit schnellem Ionen/Elektronen-Transport. Die Ansprechzeiten sind kurz genug, um diese Materialien für Anwendungen z.B. in Lithiumbatterien oder Hochleistungskondensatoren interessant zu machen, und das Konzept kann bei einer Vielfalt von Materialien angewendet werden. Das Bild zeigt die kraftmikroskopische Aufnahme von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C-PEG-Nanopartikeln auf einer Glimmer-Oberfläche. (C-PEG = Polyethylenglycol-funktionalisierter Kohlenstoff.)

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3880–3884



H. Huang, L. F. Nazar\* ..... 3998–4002

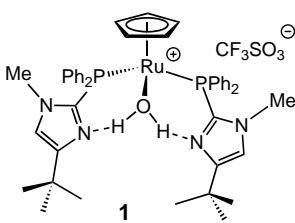
Grafted Metal Oxide/Polymer/Carbon  
Nanostructures Exhibiting Fast Transport  
Properties

**Stichwörter:** Kohlenstoff • Leitfähige  
Materialien • Nanostrukturen •  
Organisch-anorganische  
Hybridverbindungen •  
Rastersondenverfahren



**Eine Bindungstasche für ein Wassermolekül** wird von den Imidazolylphosphan-Liganden und dem Ru<sup>II</sup>-Zentrum in **1** gebildet. Dieser Komplex erweist sich als ausgezeichneter Katalysator für eine hochselektive Anti-Markownikow-Hydratisierung terminaler Alkine, durch die unter nahezu neutralen Reaktionsbedingungen Aldehyde in großem Überschuss gegenüber den isomeren Ketonen gebildet werden (Verhältnis Aldehyd/Keton bis zu 1000:1).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3884–3887

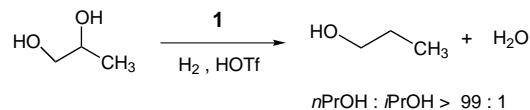


D. B. Grotjahn,\* C. D. Incarvito,  
A. L. Rheingold ..... 4002–4005

Combined Effects of Metal and Ligand Capable of Accepting a Proton or Hydrogen Bond Catalyze Anti-Markownikow Hydration of Terminal Alkynes

**Stichwörter:** Aldehyde • Alkine • Homogene Katalyse • N,P-Liganden • Ruthenium

**Selektiv entfernt wird die sekundäre OH-Gruppe** von 1,2-Propandiol bei der durch  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-H})]^+\text{OTf}^-$  **1** katalysierten Desoxygenierung (siehe Schema). Diese dient als Modellreaktion für die Desoxygenierung von aus Kohlenhydraten erhaltenen Polyolen, die im Hinblick auf die Produktion von Chemikalien letztlich aus Biomasse interessant ist. Für die Reaktion wird ein ionischer Mechanismus unter Beteiligung des Diwasserstoffkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+$  vorgeschlagen.



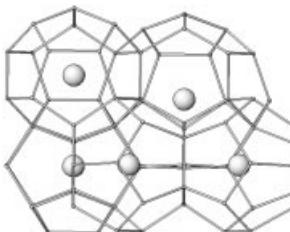
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3887–3890

M. Schlaf, P. Ghosh, P. J. Fagan,  
E. Hauptman,  
R. M. Bullock \* ..... 4005–4008

Metal-Catalyzed Selective  
Deoxygenation of Diols to Alcohols

**Stichwörter:** Alkohole • Desoxygenierungen • Homogene Katalyse • Hydridokomplexe • Hydrierungen

**Bringt man hyperpolarisiertes Xenon in Kontakt** mit einem Struktur-II-Hydrat von THF, so bildet sich laut Xe-NMR-Spektroskopie ein metastabiles Struktur-II-Hydrat von Xe (siehe Bild), das in ein Struktur-I-Xe-Hydrat und ein gemischtes Struktur-II-Hydrat von Xe und THF zerfällt.



I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe,  
J. A. Ripmeester \* ..... 4008–4010

Probing Transient Hydrate Structures with Hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy: A Metastable Structure II Hydrate of Xe

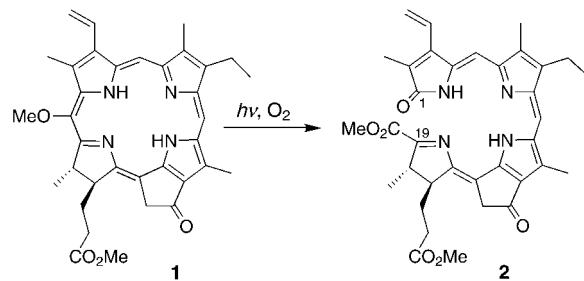
**Stichwörter:** Clathrate • NMR-Spektroskopie • Phasenübergänge • Wirt-Gast-Systeme • Xenon

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3890–3892

G. Topalov, Y. Kishi \* ..... 4010–4012

Chlorophyll Catabolism Leading to the Skeleton of Dinoflagellate and Krill Luciferins: Hypothesis and Model Studies

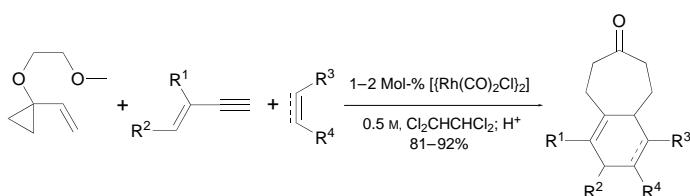
**Eine bemerkenswerte Selektivität** beobachtet man bei der Photooxidation von 20-Methoxychlorinmethylester **1**, die, unter Spaltung der C1-C20-Bindung, ausschließlich zu **2** führt. Diese Selektivität stützt die Hypothese, dass eine Hydroxygruppe an C20 (oder eine gleichwertige funktionelle Gruppe) die Spaltung der C1-C20-Bindung dirigiert; mit dieser Reaktion werden in Krill und Dinoflagellaten vorkommende Luciferine aus Chlorophyll gebildet.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3892–3894

**Stichwörter:** Chemoselektivität • Chlorophyllkatabolismus • Photooxidationen • Porphyrinoide • Spaltungsreaktionen

**Vier neue Bindungen und bis zu vier neue Stereozentren** werden bei den Titelreaktionen gebildet, durch die rasch verfügbare Edukte in komplexe Bicyclo[5.4.0]undecan-Derivate überführt werden können (siehe Schema). Die Reaktionen werden in einem Schritt durchgeführt und sind tauglich für den präparativen Maßstab (bis jetzt 100 mmol).



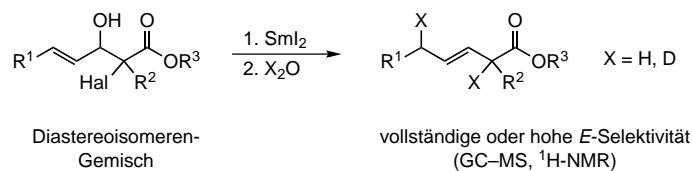
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3895–3897

P. A. Wender,\* G. G. Gamber,  
M. J. C. Scanio ..... 4013–4015

Serial [5+2]/[4+2] Cycloadditions: Facile, Preparative, Multi-Component Syntheses of Polycyclic Compounds from Simple, Readily Available Starting Materials

**Stichwörter:** Chemoselektivität · Cycloadditionen · Dominoreaktionen · Enine · Rhodium

**Eine einfache, effiziente, hoch diastereoselektive Methode** für die Synthese  $\beta,\gamma$ -ungesättigter (*E*)- $\alpha,\beta$ -Dideutero-Ester ist die SmI<sub>2</sub>-vermittelte Reduktions-Eliminierungs-Reaktion  $\gamma,\delta$ -ungesättigter  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -hydroxy-Ester in Gegenwart von D<sub>2</sub>O (siehe Schema). Die C-C-Doppelbindung in dem dabei erhaltenen Produkt wird mit hoher bis vollständiger Diastereoselektivität gebildet.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3897–3899

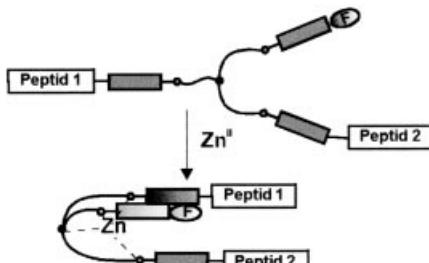
J. M. Concellón,\* P. L. Bernad,  
H. Rodríguez-Solla ..... 4015–4017

Synthesis of Isotopically Labeled (*E*)- $\beta,\gamma$ -Unsaturated Esters with Total or High Diastereoselectivity by Using Samarium Diiodide

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen · Deuterium · Eliminierungen · Reduktionen · Samarium

**Siebenfach erhöhte Bindungsstärke** durch Zugabe von Zn<sup>II</sup>: Dieses Ion bewirkt eine wesentliche Änderung der Konformation einer Tris(aminooethyl)amin(TREN)-Templateinheit, an die zwei Peptide mit ähnlichen Sequenzen wie die an den C- und N-Termini der HIV-1-Protease gebunden sind (siehe Bild). Dadurch kann diese Einheit deutlich besser an die für die Dimerisierung ausschlaggebende Kontaktfläche des Enzyms binden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3899–3902



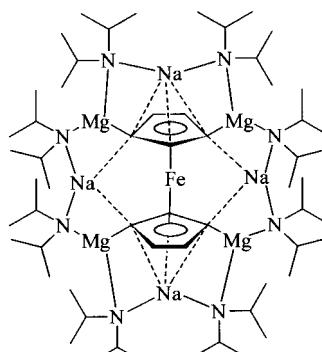
S. Valente, M. Gobbo, G. Licini,\*  
A. Scarso, P. Scrimin\* ..... 4017–4020

Allosteric Regulation of an HIV-1 Protease Inhibitor by Zn<sup>II</sup> Ions

**Stichwörter:** Allosterie · Enzyminhibitoren · Peptide · Zink

**Vier Wasserstoffatome am Ferrocenring** wurden regioselektiv entfernt, unter Bildung des neuen makrocyclischen Wirt-Gast-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3)_2]\text{Na}_4\text{Mg}_4\{\text{Pr}_2\text{N}\}_8$  (siehe Strukturformel) und zwar in einem einzigen Reaktionsschritt. Dieses neue Mitglied in der Familie von inversen Kronenverbindungen der s-Block-Metalle ist aus einem  $(\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{N}_8)^{4+}$ -Ring aufgebaut und vervollständigt damit eine Serie von 8-, 12-, 16- und 24-gliedrigen Ringen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3902–3905

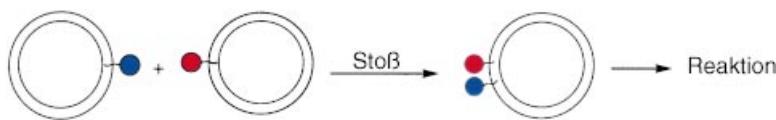


W. Clegg, K. W. Henderson,  
A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,\*  
C. T. O'Hara, R. B. Rowlings,  
D. M. Tookey ..... 4020–4023

Regioselective Tetrametalation of Ferrocene in a Single Reaction: Extension of s-Block Inverse Crown Chemistry to the d-Block

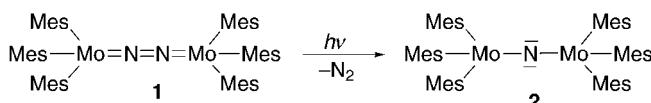
**Stichwörter:** Alkalimetalle · Amide · Erdalkalimetalle · Ferrocene · Kronenverbindungen · Wirt-Gast-Systeme

**Eine organische Reaktion zwischen zwei Vesikeln**, von denen das eine ein Nucleophil (blau), das andere ein Elektrophil (rot) trägt, wurde kinetisch untersucht (siehe Schema). Durch Vergleich mit Kontrollreaktionen wurde gezeigt, dass das Elektrophil beim Zusammenstoß der Vesikel übertragen wird und sich eine schnelle intravesikuläre Reaktion anschließt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3905–3907

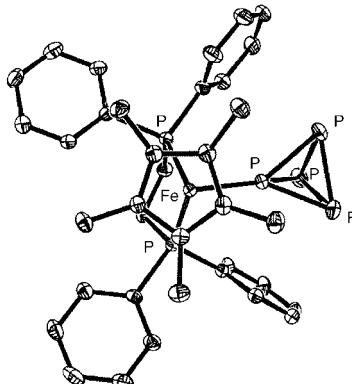
**Die photoinduzierte Spaltung der N-N-Bindung** im Distickstoff-verbrückten Molybdänkomplex **1** ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) führt zu einem kurzlebigen monomeren Nitridokomplex, der mit einem weiteren Molekül **1** unter Bildung von **2** reagiert. Die Synthese von **1** gelang durch reduktive Arylierung von  $\text{MoCl}_4 \cdot \text{DME}$  mit  $\text{MesMgBr}$  unter Stickstoff.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3907–3909

**Ganz anders als weißer Phosphor**, das reaktivste P-Allotrop, das instabil ist und sich an der Luft spontan entzündet, verhalten sich die neuen  $\eta^1\text{-tetrahedro-Tetraphosphor-Komplexe}$   $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{PR}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{Y}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{BAr}_4^-$ ; gezeigt ist die Struktur des  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPPh}_2)(\eta^1\text{-P}_4)]^+$ -Ions). Diese weisen eine überraschend hohe und bislang nicht bekannte thermische Stabilität auf und neigen bemerkenswerterweise weder zur Reaktion mit Sauerstoff noch mit anderen Oxidationsmitteln.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3910–3912



F. M. Menger,\* K. L. Caran,  
V. A. Seredyuk ..... 4023–4025

Chemical Reaction between Colliding Vesicles

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Kolloide · Reaktionskinetik · Vesikel

E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono,  
J. Hesschenbrouck, C. Rizzoli,  
R. Scopelliti, C. Floriani \* .. 4025–4027

Photochemical Activation of the N≡N Bond in a Dimolybdenum–Dinitrogen Complex: Formation of a Molybdenum Nitride

**Stichwörter:** Distickstoff · Molybdän · Nitride · Photochemie

I. de los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon,  
C. Lapinte,\* L. Toupet, A. Romerosa,  
M. Peruzzini\* ..... 4028–4030

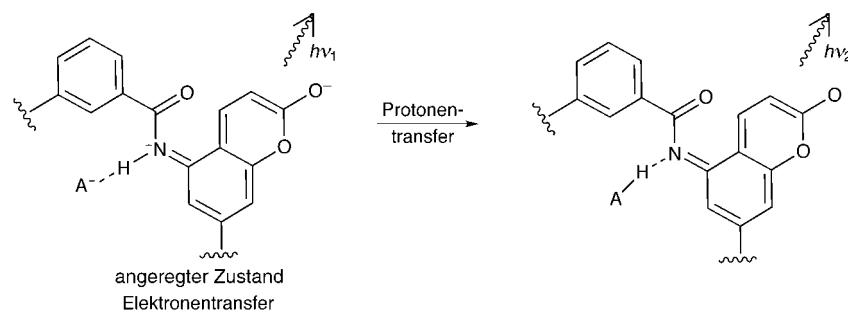
Synthesis of Exceptionally Stable Iron and Ruthenium  $\eta^1\text{-tetrahedro-Tetraphosphor}$  Complexes: Evidence for a Strong Temperature Dependence of M–P<sub>4</sub>  $\pi$  Back Donation

**Stichwörter:** Cyclopentadienylliganden · Eisen · Phosphor · Ruthenium · Strukturaufklärung

K. Choi, A. D. Hamilton \* .. 4030–4033

A Dual Channel Fluorescence Chemosensor for Anions Involving Intermolecular Excited State Proton Transfer

**Ein Makrocyclus mit einem Aminocumarin-Fluorophor** zeigt nach Bindung bestimmter Anionen zwei Fluoreszenzemissionsbanden. Ein Protonentransfer vom angeregten Zustand des Fluorophors erfolgt in Abhängigkeit von der Basizität des gebundenen Anions (siehe Schema,  $\text{A}^- = \text{Anion}$ ), was einen empfindlicheren Anionennachweis ermöglicht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3912–3915

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

**Stichwörter:** Anionen · Molekulare Erkennung · Sensoren · Wirt-Gast-Systeme

\* Korrespondenzautor



|   |  |                         |      |
|---|--|-------------------------|------|
| Semiconductor Electrochemistry                      | Rüdiger Memming                                  | D. Vanmaekelbergh ..... | 4035 |
| Lubricants and Lubrication                          | Theo Mang, Wilfried Dresel                       | K. Meyer .....          | 4036 |
| Protein Structure Prediction                        | David M. Webster                                 | X. Daura .....          | 4037 |
| Principles and Applications of Asymmetric Synthesis | Guo-Qiang Lin, Yue-Ming Li,<br>Albert S. C. Chan | M. Seitz .....          | 4038 |
| Self-Assembly in Supramolecular Systems             | Leonard F. Lindoy, Ian M. Atkinson               | C. A. Schalley .....    | 4039 |
| The Chemistry of Explosives                         | Jacqueline Akhavan                               | G. B. Kauffman .....    | 4040 |



## WEB SITES

|   |         |                 |      |
|---|---------|-----------------|------|
| <a href="http://spincore.com/nmrinfo/">http://spincore.com/nmrinfo/</a> | NMR pur | S. Berger ..... | 4043 |
|---|---------|-----------------|------|

## SERVICE

|  |      |                     |      |
|--|------|---------------------|------|
| • VIPs   | 3825 | • Stichwortregister | 4044 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i> | 3838 | • Autorenregister   | 4045 |
| • Stellenanzeigen                                | A149 | • Vorschau          | 4046 |
| • Veranstaltungen                                | A154 |                     |      |

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

Heft 19, 2001 am 2. Oktober online veröffentlicht.