

# ANGEWANDTE CHEMIE

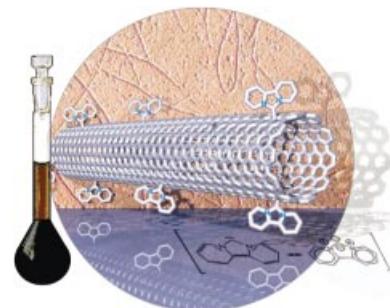
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2001  
113/21

Seite 4047–4234

## TITELBILD

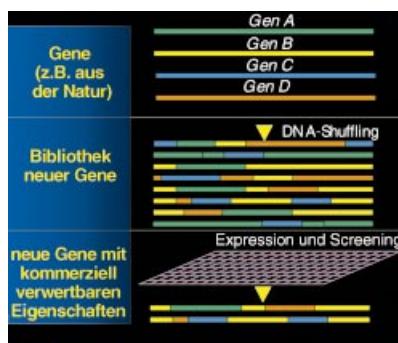
Das **Titelbild** zeigt eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT), die an der Seitenwand mit nucleophilen Carbenen funktionalisiert ist. Freie SWNTs liegen gewöhnlich in Form von unlöslichen Bündeln vor. Durch die Addition von reaktiven organischen Gruppen, wie Radikalen, Nitrenen oder den im Titelbild dargestellten Carbenen, an die Seitenwände werden die Bündel aufgebrochen. Im Hintergrund ist eine typische kraftmikroskopische Aufnahme von solchen derivatisierten SWNTs gezeigt. Die isolierten SWNTs lösen sich in organischen Solventien unter Bildung schwarzer Tinten. Damit werden die Nanoröhren einer spektroskopischen Charakterisierung in Lösung zugänglich. Mit dieser breit variierbaren Seitenwandderivatisierung sind entscheidende Voraussetzungen für die Entwicklung von technischen Anwendungen, wie die Herstellung von ultradünnen Filmen oder die Verarbeitung zu Polymerkompositen mit neuen elektronischen und mechanischen Eigenschaften, erarbeitet worden. Einzelheiten über diese neue chemische Funktionalisierung von SWNTs beschreiben Hirsch et al. auf S. 4132 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Fortschritte bei der gerichteten molekularen Evolution** erweitern das Anwendungsspektrum von biokatalytischen Verfahren: Inzwischen ist es möglich, Enzyme so zu verändern, dass ihre Funktion optimal auf die Prozessbedingungen abgestimmt ist (siehe Bild), während zuvor für enzymkatalysierte Verfahren sehr wenig flexible Randbedingungen zu beachten waren. Dadurch werden neuartige biokatalytische Verfahren vorstellbar.



K. A. Powell,\* S. W. Ramer,  
S. B. delCardayré, W. P. C. Stemmer,  
M. B. Tobin, P. F. Longchamp,  
G. W. Huisman ..... 4068–4080

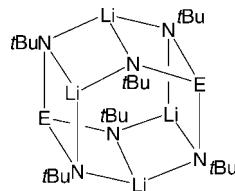
Gerichtete Evolution und Biokatalyse

**Stichwörter:** DNA-Shuffling ·  
Enzyrbibliotheken · Enzymkatalyse ·  
Gerichtete Evolution · Proteine

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3948–3959

**Viele Gründe gibt es** für das Interesse an den hier vorgestellten polycyclischen Verbindungen, die beim vollständigen oder teilweisen Austausch der Oxo-Gruppen in Salzen einfacher Oxoanionen gegen Imido-Gruppen (NR) resultieren. So könnten sie zu funktionalisierten Materialien mit spezifischen Anwendungsmöglichkeiten führen, und die Anionen sollten als mehrzähnige Liganden aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen und stereochemischen Eigenschaften ein neues Gebiet der Koordinationschemie eröffnen können. Die Strukturen dieser ternären oder quaternären Cluster lassen sich als Assoziate von Bausteinen beschreiben, die sich aus binären Imidosystemen bilden. Im gezeigten ternären Cluster gilt  $E = S, Se, Te$ .

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3960–3976



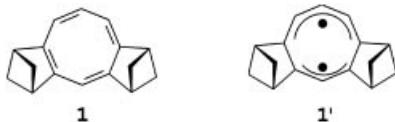
J. K. Brask, T. Chivers \* ..... 4082–4098

Imido-Analoga einfacher Oxoanionen: ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Hauptgruppenelemente · Isoelektronische Analoga · Koordinationschemie · Übergangsmetalle

## KURZAUFSATZ

**Nicht nennenswert antiaromatich destabilisiert** ist planares  $D_{4h}$ -1,3,5,7-Cyclooctatetraen mit alternierenden Bindungslängen. Gleicher gilt für die delokalisierte  $D_{8h}$ -



Struktur mit einer Stabilisierungsenergie von nur 3–4 kcal mol<sup>-1</sup>. Quantenchemische Rechnungen ergeben für den Grundzustand von **1** das planare,  $C_{2v}$ -symmetrische Singulett-(1,1)-Diradikal **1'**.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3977–3981

F.-G. Klärner \* ..... 4099–4103

Wie antiaromatisch ist planares Cyclooctatetraen?

**Stichwörter:** Antiaromatizität · Cyclooctatetraen · Diradikale · Resonanzenergie

## 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.

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. Timoshkin,  
M. Scheer\*

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

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

Homogeneous Reactions in Supercritical Carbon Dioxide by Using a Catalyst Immobilized in a Microporous Silica Membrane

L. J. P. van den Broeke,\*  
E. L. V. Goetheer, A. W. Verkerk, E. de Wolf, B.-J. Deelman,  
G. van Koten, J. T. F. Keurentjes

Design and Synthesis of a Peptide that Binds Specific DNA Sequences through Simultaneous Interaction in the Major and in the Minor Groove

M. E. Vázquez, A. M. Caamaño,  
J. Martínez-Costas, L. Castedo,  
J. L. Mascareñas\*

Cesiumauride Ammonia (1/1: CsAu · NH<sub>3</sub>)—A Crystalline Analogue of Alkali Metals Dissolved in Ammonia?

A.-V. Mudring, M. Jansen,\*  
J. Daniels, S. Krämer,  
M. Mehring, J. P. Ramalho,  
A. H. Romero, M. Parrinello

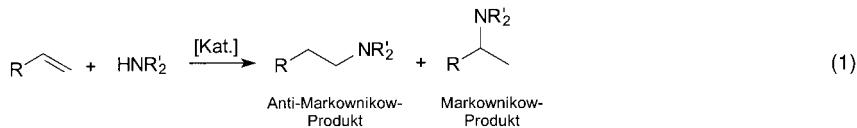
Enantiopure Double-Helical Acetylenic Cyclophanes

D.-L. An, T. Nakano, A. Orita,  
J. Otera\*

Supramolecular Cluster Catalysis: A Case Study of Benzene Hydrogenation Catalyzed by a Cationic Triruthenium Cluster under Biphasic Conditions

G. Süss-Fink,\* M. Faure,  
T. R. Ward

Im Sinne einer optimalen Stoffbilanz zählen intermolekulare katalytische Hydroaminierungen [Gl. (1)] zu den viel diskutierten atomökonomischen Prozessen. Optimal gelöst ist das Problem der Hydroaminierung noch nicht, doch in jüngster Zeit wurden einige viel versprechende Arbeiten zur Homogenkatalyse von intermolekularen Hydroaminierungen mit Übergangsmetallkatalysatoren publiziert, die hier besprochen und diskutiert werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3983–3985

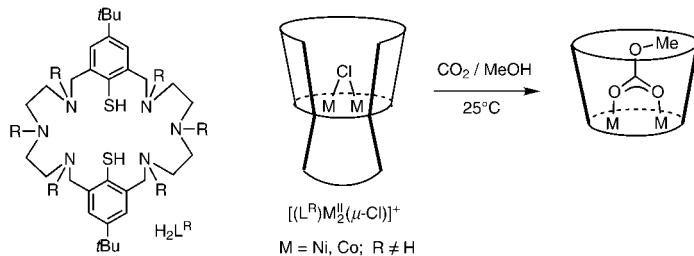
M. Nobis,  
B. Driess-Hölscher\* ..... 4105–4108

Neuere Entwicklungen bei  
Übergangsmetallkatalysierten  
intermolekularen Hydroaminierungen –  
ein Durchbruch?

**Stichwörter:**  
Dichtefunktionalrechnungen ·  
Homogene Katalyse ·  
Hydroaminierungen ·  
Übergangsmetallkatalyse

## ZUSCHRIFTEN

Die ungewöhnliche Reaktivität von Zweikernkomplexen der makrocyclischen Liganden ( $\text{L}^{\text{R}}_2^{2-}$ ) kann auf die hydrophobe Mikroumgebung der freien Koordinationstelle zurückgeführt werden. Die neuen Verbindungen eignen sich zur Stabilisierung von Intermediaten und zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie Kohlendioxid (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3987–3990

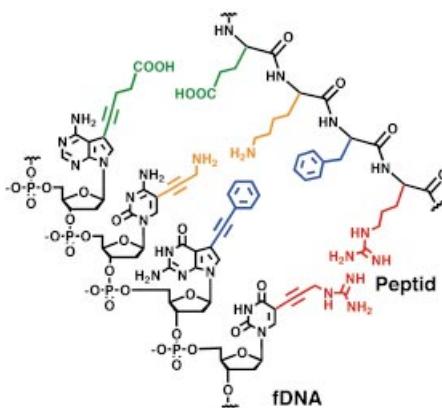
B. Kersting\* ..... 4109–4112

Kohlendioxid-Fixierung an  
Zweikernkomplexen mit  
hydrophoben Bindungstaschen

**Stichwörter:** Hydrophobe Effekte ·  
Kohlendioxid-Fixierung ·  
Ligandeneffekte · Makrocyclische  
Liganden · Zweikernkomplexe

Durch enzymatische Polymerisation basenmodifizierter Nucleosidtriphosphate wurde eine funktionalisierte DNA (fDNA, siehe Bild) gebildet, in der jede Base einen zusätzlichen aminosäureähnlichen Rest trägt und so das Repertoire der funktionellen Gruppen von Peptiden auf einem Nucleinsäurerückgrat nachahmt. Diese modifizierten Oligonucleotide können als Templat für die Polymerasekettenreaktion dienen und sind daher als neue Klasse von Biopolymeren für In-vitro-Selektionstechniken geeignet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3990–3993



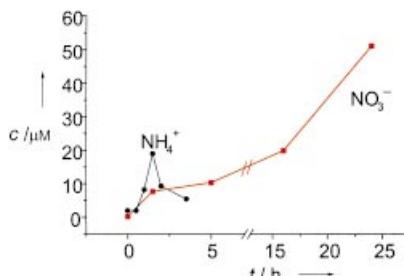
O. Thum, S. Jäger,  
M. Famulok\* ..... 4112–4115

Funktionalisierte DNA: ein neues  
replizierbares Biopolymer

**Stichwörter:** In-vitro-Selektion ·  
Kombinatorische Chemie · Nucleotide ·  
Oligonucleotide

**Mit milden Reduktionsmitteln** wie Ethanol, Natriumformiat oder Huminsäuren gelingt die Photofixierung von Stickstoff zu Ammoniak und Nitrat an dünnen Filmen nanostrukturierter Eisentitanate (siehe Diagramm). Die Reaktion läuft auch mit Luft und sichtbarem Licht ab und wird durch Kohlenmonoxid inhibiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3993–3995

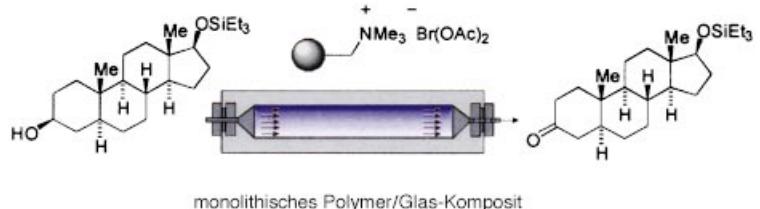


O. Rusina, A. Eremenko, G. Frank,  
H. P. Strunk, H. Kisch\* ..... 4115–4117

Photofixierung von Stickstoff an  
nanostrukturierten Eisentitanatfilmen

**Stichwörter:** Dünne Filme · Eisen ·  
Nanokristalle · Photochemie ·  
Stickstoff-Fixierung · Titan

**Ein lang gehegter Wunsch geht in Erfüllung:** Mikroreaktoren für jedes Laboratorium! Durch Fällungspolymerisation werden Polymere in den Porenraum eines porösen Glasstabs gebracht. Durch Ummantelung der Stäbe und Immobilisierung von Reagentien an der Polymerphase entstehen Mikrodurchflussreaktoren, die chemische Transformationen in Lösung ohne mühsame Aufarbeitungsschritte ermöglichen, wie am Beispiel einer Steroid-Derivatisierung schematisch gezeigt.



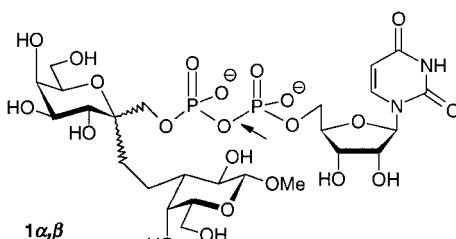
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3995–3998

A. Kirschning,\* C. Altwicker, G. Dräger,  
J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann,  
H. Schönfeld, W. Solodenko,  
U. Kunz\* ..... 4118–4120

PASSflow-Synthesen mit  
funktionalisierten monolithischen  
Polymer/Glas-Kompositen in  
Mikroreaktoren

**Stichwörter:** Festphasensynthesen ·  
Immobilisierung · Mikroreaktoren ·  
Polymerisationen · Synthesemethoden

**Wie funktionieren retentive Glycosyltransferasen?** Bei der Beantwortung dieser Frage muss berücksichtigt werden, dass von den Disubstratanaloga **1** überraschenderweise **1 $\beta$**  und nicht **1 $\alpha$**  die  $\alpha$ (1-3)-Galactosyltransferase sehr gut hemmt. Das Verständnis dieser Hemmung ist ein wichtiger Schritt für die pharmakologische Vermeidung hyperakuter Abstoßungsreaktionen bei der Xenotransplantation von Schweineorganen auf Primaten. In den Verbindungen **1** sind die Enzymsubstrate, UDP-Gal und Galactose, kovalent verknüpft.



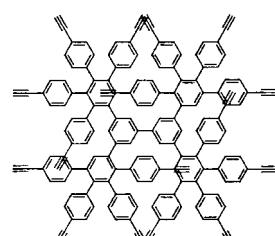
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4007–4011

B. Waldscheck, M. Streiff, W. Notz,  
W. Kinzy, R. R. Schmidt\* ... 4120–4124

Hemmung von  $\alpha$ (1-3)-Galactosyltransferase durch ein neuartiges Disubstratanalogon

**Stichwörter:** C-Glycoside · C-Ketoside ·  
Disubstratanaloga · Inhibitoren ·  
Transferasen

**Starre, dendritische Poly(paraphenylen)** (siehe Bild) eignen sich hervorragend als empfindliche, selektive Schichten für gravimetrische Sensoren (z. B. Schwingquarz-Mikrowaagen), da sie reversibel Gastmoleküle in ihre Cavitäten einlagern können. Vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten gestatten eine optimale Anpassung dieser Wirtse an ihre Gäste (= Analyte).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4011–4015

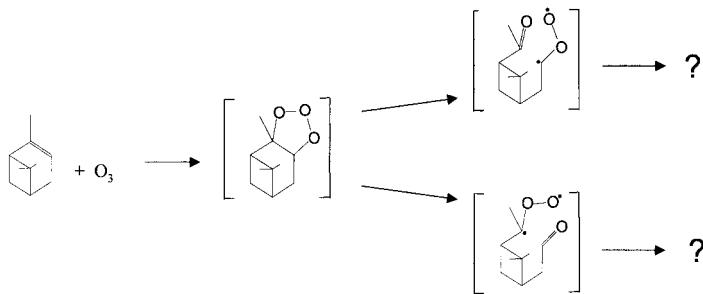
M. Schlupp,\* T. Weil, A. J. Berresheim,  
U. M. Wiesler, J. Bargon,\*  
K. Müllen\* ..... 4124–4129

Polyphenylen-Dendrimere als  
empfindliche und selektive  
Sensorschichten

**Stichwörter:** Dendrimere ·  
Polyphenylen · Quarzmikrowaage ·  
Sensoren · Wirt-Gast-Chemie



**Unbekannte Produkte exakt identifiziert:** Durch Kopplungen der Flüssigkeitschromatographie mit der NMR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie sowie der IR-Spektroskopie und durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Bildung des atmosphärisch relevanten organischen Aerosols untersucht. Am Beispiel der Gasphasenreaktion von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon (siehe Schema) werden die Möglichkeiten dieser Techniken bei der Charakterisierung der Produkte dargestellt.



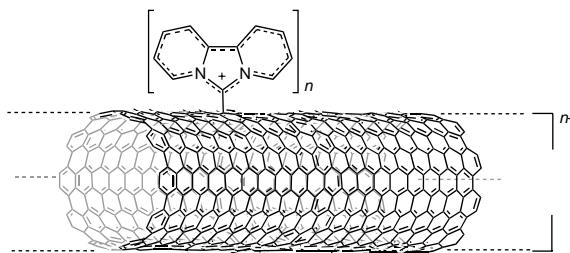
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3998–4001

W. Schrader,\* J. Geiger, M. Godejohann, B. Warscheid, T. Hoffmann 4129–4132

Ein analytischer Ansatz für eine detaillierte Studie des atmosphärischen organischen Aerosols

**Stichwörter:** Analytische Methoden · Atmosphärenchemie · Flüssigkeitschromatographie · Terpenoide

**Durch Addition von Nitrenen, Carbenen oder Radikalen** gelingt die Herstellung löslicher, einsträngiger Kohlenstoff-Nanoröhren (gezeigt ist hier das carbenfunktionalisierte Addukt), deren Charakterisierung – ein zentrales Problem in der Nanoröhrenchemie – einfach und unproblematisch ist.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4002–4005

M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch,\* F. Henrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen ..... 4132–4136

Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren

**Stichwörter:** Carbene · Cycloadditionen · Kohlenstoffallotrope · Nanoröhren · Nitrene

**Die „lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisation** nach dem Mechanismus der Atomtransferradikalpolymerisation ist eine gute Methode zur Herstellung von Ppropfpolymeren mit Nanopartikeln als Kern (siehe Schema). Mit dieser Methode, bei der die Kern-Nanopartikel unverändert bleiben, lassen sich die Kettenlänge und damit auch die Dicke der Polymerhülle definieren einstellen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4016–4018

S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M. L. Hallensleben\* ..... 4137–4139

Goldnanopartikel mit kovalent angebundenen Polymerketten

**Stichwörter:** Gold · Kolloide · Nanostrukturen · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polymere

**Normalerweise unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu handhabende Metallocenkatalysatoren wie  $[\text{TiCp}^*(\text{OMe})_3]$  (1,  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) wurden erfolgreich für die wässrige Emulsionspolymerisation von syndiotaktischem Polystyrol eingesetzt. Dabei wird der Katalysator im Inneren eines Monomertröpfchens verkapselt und so vor dem Angriff durch Wasser geschützt.**

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4006–4007

**Durch mehrzählige Brückenliganden** können kleinere Polyoxo-Alkoxo-Metallat-Einheiten zu supramolekularen Clustern verbunden werden. In der Titelverbindung verknüpfen zwölf  $\mu_4$ -verbrückende Quadratatgruppen acht dreikernige Methoxo-Oxo-Vanadat-Einheiten zu einem 24-kernigen, würfelförmigen Käfig (siehe Bild), in dessen Hohlraum sechs *n*-Butylgruppen der Tetra-*n*-butylammoniumionen verankert sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4018–4020

**Für den Grundzustand des Hückel-Arens** 1,6-Methano[10]annulen (MA) wurde in der Vergangenheit je nach der verwendeten theoretischen Methode eine lokalisierte oder eine delokalisierte Struktur postuliert (siehe Schema). Hochaufgelöste elektronische Spektren im Überschall-Düsenstrahl belegen eindeutig, dass isoliertes, ultrakaltes MA sowohl im elektronischen Grundzustand  $S_0$  als auch im angeregten Zustand  $S_1$  eine delokalisierte Struktur aufweist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4020–4023

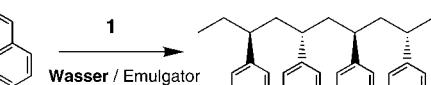
**Biegen stabilisiert Bindungen:** Einer Valence-Bond-Analyse nach werden die  $\sigma$ -Bindungsgerüste von **1–3** (**1**:  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{E}' = \text{C}$ ; **2**:  $\text{E} = \text{E}' = \text{Si}$ ; **3**:  $\text{E} = \text{E}' = \text{C}$ ) durch eine *trans*-Abwinkelung (Struktur **B**) stabilisiert, während die  $\pi$ -Bindung geschwächt wird. In Acetylen **3** hat die  $\pi$ -Bindung einen stärkeren Anteil, was die bekannte lineare Struktur **3L** zur Folge hat. Dagegen dominieren in Silin **1** und Disilin **2** die  $\sigma$ -Gerüste, sodass ihre Strukturen **1B** bzw. **2B** entsprechen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4023–4026

### Wirklich eine Dreifachbindung?

Nach quantenmechanischen Berechnungen der invertierten Hesse-Matrix ist die C-Si-Bindung in Silaacylen **I** nur unwesentlich stärker als die C-Si-Doppelbindung in Silaethylen **II**. Auf der Grundlage nichtinvertierter Kraftkonstanten wird die Wechselwirkung deutlich überschätzt, daher sollten diese nicht zur Beschreibung von Bindungsstärken herangezogen werden.

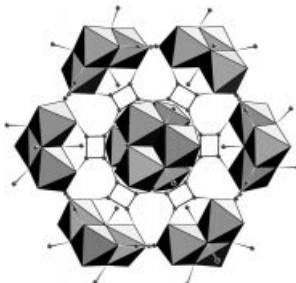
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4027–4029



B. Manders,\* L. Sciandrone, G. Hauck, M. O. Kristen\* ..... 4139–4141

Polymerisation mit Metallocenen in Wasser: Ein Vorurteil ist widerlegt

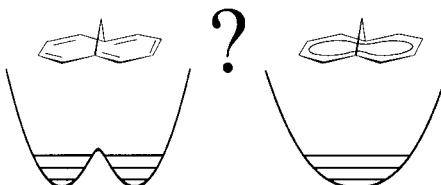
**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Metallocene • Polymerisationen • Polystyrol • Titan



J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl\* ..... 4141–4143

Solvothermalsynthese eines 24-kernigen, würfelförmigen Quadratato-Oxo-Vanadium(IV)-Käfigs:  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_8[\text{V}_{24}\text{O}_{24}(\text{C}_4\text{O}_4)_{12}(\text{OCH}_3)_{32}]$

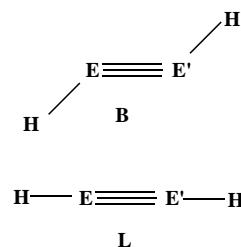
**Stichwörter:** Käfigverbindungen • Polyoxometallate • Quadratate • Solvothermalsynthese • Vanadium



R. Seiler, B. Dick\* ..... 4144–4146

1,6-Methano[10]annulen hat eine delokalisierte Struktur in  $S_0$  und  $S_1$ : hochauflöste Spektroskopie im Überschall-Düsenstrahl

**Stichwörter:** Aromatizität • Delokalisierung • Laserspektroskopie • VB-Methoden



D. Danovich, F. Ogiaro, M. Karni, Y. Apeloig,\* D. L. Cooper,\* S. Shaik\* ..... 4146–4150

Silynes ( $\text{RC}\equiv\text{SiR}'$ ) and Disilynes ( $\text{RSi}\equiv\text{SiR}'$ ): Why Are Less Bonds Worth Energetically More?

**Stichwörter:** Bindungstheorie • Mehrfachbindungen • Silicium • VB-Methoden



J. Grunenberg\* ..... 4150–4153

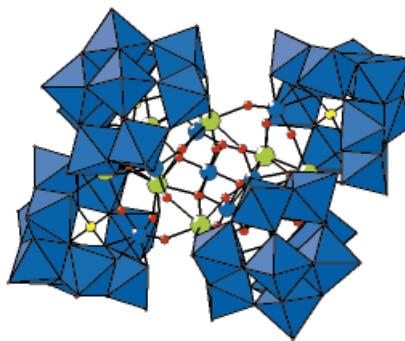
Intrinsische Bindungsstärken von C-C-, Si-Si- und C-Si-Mehrfachbindungen

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Bindungstheorie • Dichtefunktionalrechnungen • Mehrfachbindungen • Silicium



**Vier ausgehöhlte  $\text{PW}_9\text{O}_{34}^9$ -Ionen** (siehe Bild, blaue Polyeder) werden in den Heteropolyoxometallaten  $[(\text{PM}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38})_4(\text{W}_3\text{O}_{14})]^{30-}$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{Eu}$ ) durch acht  $\text{M}^{III}$ -Ionen und sieben  $\text{W}$ -Atome zusammengehalten, welche zusammen ein  $[\text{M}_8\text{W}_7\text{O}_{30}]^{6+}$ -Gerüst aufbauen (Bildmitte). Im Festkörper besteht eine starke Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Kaliumgegenionen, die entscheidend für die Bildung dieser Struktur sind.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4031–4034

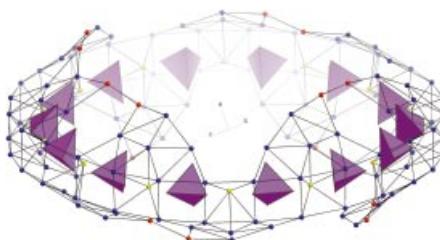


R. C. Howell, F. G. Perez, S. Jain, W. DeW. Horrocks, Jr., A. L. Rheingold, L. C. Francesconi \* ..... 4155–4158

A New Type of Heteropolyoxometalates formed from Lacunary Polyoxotungstate Ions and Europium or Yttrium Cations

**Sind Adaptionsvorgänge im Nanokosmos beobachtbar?** Oder mit anderen Worten: Können sich Nanopartikel mit einer Vielzahl von charakteristischen Modifikationen einer Grundstruktur auf der Basis von Selbstaggregationsprozessen nur aufgrund variabler Randbedingungen bilden? Diese Möglichkeit besteht für den ringförmigen nanostrukturierten Molybdäncluster – bekannt als „big wheel“ (siehe Bild) –, bei dem an verschiedenen Positionen an der Oberfläche und sogar im Inneren wohldefinierte Veränderungen/Reaktionen zu beobachten sind. Hier wird über die Integration von magnetischen Kupferzentren in genau passende Hohlräume berichtet.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4034–4037



**Stichwörter:** Europium • Lanthanoide • Polyoxometallate • Wolfram • Yttrium

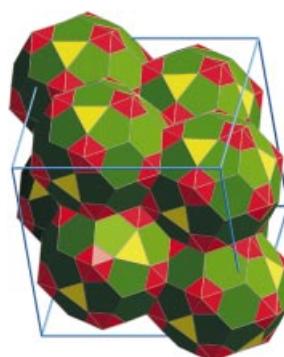
A. Müller,\* E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, C. Rosu, E. Beckmann ..... 4158–4161

„Nanoobjects“ by Self-Assembly  
Concomitant with Modifications under  
Alterable Boundary Conditions:  
Incorporation of Paramagnetic Metal  
Centers ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in Ring-Shaped  
Molybdenum-Oxide Based Clusters

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Magnetische Eigenschaften •  
Nanochemie • Polyoxometallate •  
Selbstorganisation

**Die bislang beste Näherung** für die  $\text{MCd}_{5.7}$ -Quasikristalle ( $\text{M} = \text{Ca, Yb}$ ) im kubischen System liegt mit  $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$  vor, das durch Hochtemperaturreaktion aus den Elementen erhalten wurde. Diese Verbindung weist einen für intermetallische Verbindungen neuen Strukturtyp mit einer präzedenzlosen Anordnung triakontaedrischer Cluster auf (siehe Bild), die für die Modellsimulation der Strukturen von  $\text{MCd}_{5.7}$ -Quasikristallen nützlich sein könnte.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4037–4039



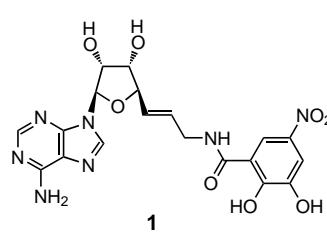
C. P. Gómez,\* S. Lidin ..... 4161–4163

Structure of  $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$ : A Novel  
Approximant to the  $\text{MCd}_{5.7}$  Quasicrystals  
( $\text{M} = \text{Ca, Yb}$ )

**Stichwörter:** Cadmium • Calcium •  
Festkörperstrukturen •  
Hochtemperaturchemie • Quasikristalle

**Mit einem  $\text{IC}_{50}$ -Wert von 9 nm ist **1** der wirksamste** bekannte Disubstrat-Inhibitor für Catechol-*O*-Methyl-Transferase (COMT). Die Inhibition von COMT ist für die Therapie der Parkinson-Krankheit interessant, da hierdurch gewährleistet ist, dass ein größerer Prozentsatz von – in Form von Dopamin – oral verabreichtem L-Dopa den Rezeptor im Gehirn erreicht. Die Struktur eines Komplexes aus COMT und **1** wurde mit einer Auflösung von 2.6 Å aufgeklärt.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4040–4042



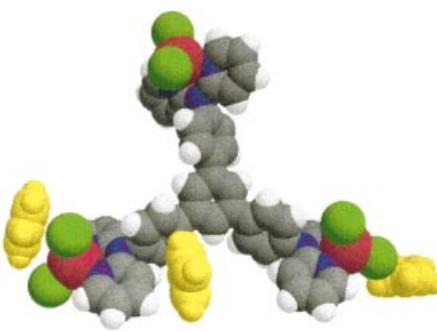
C. Lerner, A. Ruf, V. Gramlich, B. Masjost, G. Zürcher, R. Jakob-Roetne, E. Borroni, F. Diederich \* ... 4164–4166

X-ray Crystal Structure of a Bisubstrate Inhibitor Bound to the Enzyme Catechol-*O*-methyltransferase: A Dramatic Effect of Inhibitor Preorganization on Binding Affinity

**Stichwörter:** Enzyminhibitoren •  
Medizinische Chemie • Struktur-  
Aktivitäts-Beziehungen • Transferasen •  
Wirkstoff-Forschung

**Eine Vorliebe für Benzol:** Ein neuartiger lumineszierender, sternförmiger  $Zn^{II}$ -Komplex kann zum Nachweis von Benzol verwendet werden, wobei die Fluoreszenzlösung nach der Bindung von Benzol genutzt wird. Der Komplex hat eine hohe Affinität zu Benzol, die sich auch anhand der Struktur im Kristall demonstrieren lässt (siehe Bild; gelb: Benzol, rot: Zink).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4042–4045

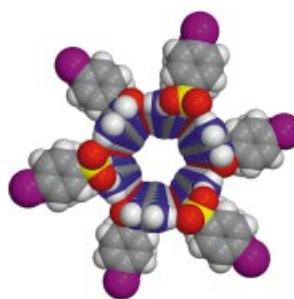


J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. S. Brown,\* S. Wang \* ..... 4166–4169

A Blue Luminescent Star-Shaped  $Zn^{II}$  Complex that Can Detect Benzene

**Lamellare und röhrenförmige Architekturen** kennzeichnen Einschlussverbindungen auf der Basis einer flexiblen H-Brücken-gebundenen Fläche aus Guanidinium-Ionen und Sulfonat-Einheiten je nach Gastverbindung und organischen Substituenten an den Sulfonatgruppen. Diese Architekturen erinnern an lamellare und hexagonale Mikrostrukturen (siehe Bild) in Blockcopolymeren und Tensidanzordnungen.

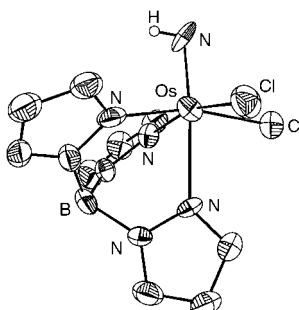
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4045–4048



M. J. Horner, K. T. Holman, M. D. Ward\* ..... 4169–4172

Lamellae-Nanotube Isomerism in Hydrogen-Bonded Host Frameworks

**Stichwörter:** Clathrate • Einschlussverbindungen • Kristall-Engineering • Nanoröhren • Selbstorganisation • Templatssynthesen



M. H. V. Huynh,\* P. S. White, K. D. John, T. J. Meyer\* ..... 4173–4175

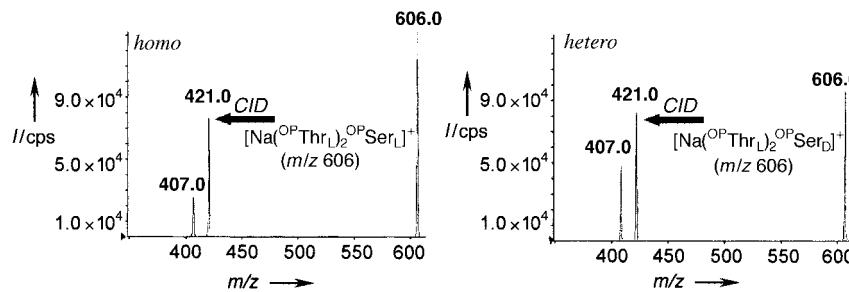
Isolation and Characterization of the Osmium(v)-Imido Complex  $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{Tp})(\text{Cl})_2(\text{NH})]$

**Stichwörter:** Elektrochemie • N-Liganden • Osmium • Protonierungen • Tripodliganden

**Durch ein Proton abgefangen:** Bei der Bildung von  $\text{Os}^{II}\text{-N}_2\text{-Os}^{II}$ -Dimeren wurden  $\text{Os}^{\text{V}}\equiv\text{N}$ -Komplexe als Intermediate vermutet, aber bisher nicht isoliert. Hier werden Bedingungen beschrieben, unter denen  $\text{Os}^{\text{V}}\equiv\text{N}$ -Spezies abgefangen werden können, bevor eine Kupplung erfolgen kann, entweder in wässrig-saurer Lösung als neutraler Osmium(v)-Imidokomplex ( $\text{Os}^{\text{V}}\text{NH}$ , siehe Struktur) oder in nichtwässrigen Lösungsmitteln (in Gegenwart eines Reduktionsmittels in hoher Konzentration) durch  $\text{N}^-$ -Transfer.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4049–4051

**Identifizierung und Quantifizierung** des Enantiomerenüberschusses von *O*-Phosphoserin( $^{OP}$ Ser)-Resten posttranslational modifizierter Proteine ist möglich mit Hilfe einer sehr gut reproduzierbaren und empfindlichen massenspektrometrischen Methode. Diese beruht auf den unterschiedlichen Fragmentierungsmustern diastereomerer Clusterionen, die in Wasser/Methanol-Lösungen des Analyten ( $^{OP}$ Ser<sub>D,L</sub>) mit *O*-Phosphothreonin ( $^{OP}$ Thr<sub>L</sub>) als chiraler Bezugsverbindung entstehen, bei der stoßinduzierten Dissoziation (CID; siehe Massenspektren).



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4051–4054

G. Fago, A. Filippi, A. Giardini, A. Laganà, A. Paladini, M. Speranza\* ..... 4175–4178

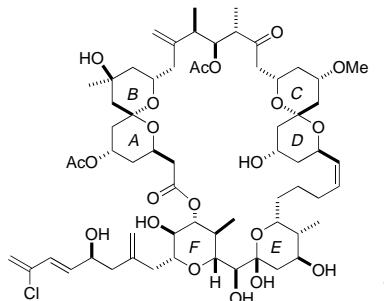
Chiral Recognition of *O*-Phosphoserine by Mass Spectrometry

**Stichwörter:** Chiralität • Enantioselektivität • Massenspektrometrie • Proteomanalyse



**Stark antimitotisch wirksam** und darum viel versprechend als Tumorthapeutikum ist das Makrolid Altohyrtin A (Spongistatin 1) **1**. Präklinische Studien wurden aber bisher wegen der schlechten Verfügbarkeit nicht durchgeführt, doch könnte sich dies mit der hier vorgestellten Totalsynthese ändern, durch die erstmals größere Mengen der Verbindung erhalten werden können. Charakteristisch für die Synthese ist der mehrfache Einsatz borvermittelter Aldolreaktionen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4055–4060



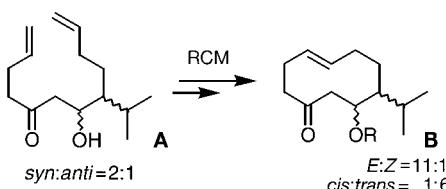
I. Paterson,\* D. Y.-K. Chen, M. J. Coster, J. L. Aceña, J. Bach, K. R. Gibson, L. E. Keown, R. M. Oballa, T. Trieselmann, D. J. Wallace, A. P. Hodgson, R. D. Norcross ..... 4179–4184

Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Altohyrtin A/Spongistatin 1

**Stichwörter:** Aldolreaktionen · Makrolide · Naturstoffe · Totalsynthesen



**Selbst zehngliedrige Carbocyclen** können durch Ringschluss-Metathese (ring-closing metathesis, RCM) erhalten werden. Die Synthese des Carbocyclus **B** durch RCM – der Schlüsselschritt der Synthese des Kiefernharz-Sesquiterpens 1,6-Germacradien-5-ol – wurde optimiert durch Schützen der Hydroxygruppe der Vorstufe **A** mit sperrigen *tert*-Butyldimethylsilyl-Resten und Komplexieren der Carbonylgruppe mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ .



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4060–4062

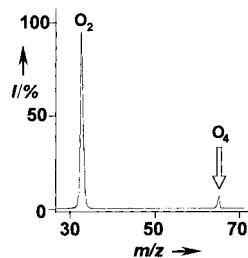
M. Nevalainen, A. M. P. Koskinen\* ..... 4184–4186

Synthesis of a 10-Membered Carbocycle By Olefin Metathesis

**Stichwörter:** Carbocyclen · Cyclisierungen · Metathese · Ruthenium · Terpenoide

**Die Suche hat ein Ende** – gemeint ist die Suche nach Tetrasauerstoff, die 1924 mit einer Arbeit von Lewis begann. Trotz theoretischer Voraussagen gelang bislang kein experimenteller Nachweis von  $\text{O}_4$ , doch konnte eine intakte  $\text{O}_4$ -Spezies jetzt durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen werden (siehe Spektrum). Die Lebensdauer in der Gasphase beträgt  $>1\text{ }\mu\text{s}$ , die für die Dissoziation zu überwindende Energiebarriere 10 kcal mol $^{-1}$ .

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4062–4065



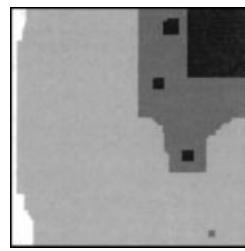
F. Cacace,\* G. de Petris, A. Troiani ..... 4186–4189

Experimental Detection of Tetraoxygen

**Stichwörter:** Ion-Molekül-Reaktionen · Massenspektrometrie · Metastabile Verbindungen · Sauerstoff

**Ein genaues Modell** für das Oberflächenwachstum bei einem der wichtigsten industriellen Zeolithe, Zeolith A, wurde entworfen. Ein Vergleich der Simulation (siehe Bild) mit den experimentellen Befunden (in Form von kraftmikroskopischen Aufnahmen) verdeutlicht, dass das Zeolithwachstum nicht diffusionsgehemmt ist, und ermöglicht es erstmals, die grundlegenden Prozesse beim Wachstum von Zeolithkristallen zu quantifizieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4065–4067



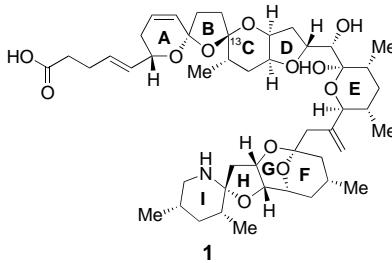
J. R. Agger,\* N. Hanif, M. W. Anderson\* ..... 4189–4191

Fundamental Zeolite Crystal Growth Rates from Simulation of Atomic Force Micrographs

**Stichwörter:** Computerchemie · Kristallwachstum · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Zeolithe

**Spirocyclisierungen** wurden bislang ohne Erfolg eingesetzt, um das ABCD-Ringsystem von Azaspiracid **1** aufzubauen, da aufgrund anomerer Effekte die Bildung des unerwünschten 13*S*-Diastereomers bevorzugt ist. Durch Verwendung einer H-Brücken-Donorgruppe als Auxiliar konnte dieses Problem nun gelöst werden, und es gelang die erste Synthese einer Verbindung, die die ABCD-Einheit von Azaspiracid enthält, mit der korrekten Konfiguration an C13.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4068–4071



K. C. Nicolaou,\* W. Qian, F. Bernal,  
N. Uesaka, P. M. Pihko,  
J. Hinrichs ..... 4192–4195

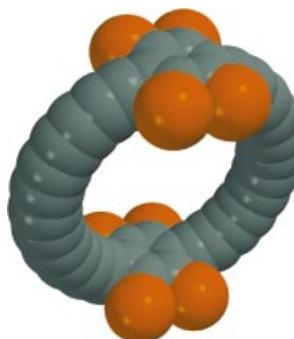
Synthesis of the ABCD Ring System of Azaspiracid

**Stichwörter:** Azaspiracid • Naturstoffe • Spiroverbindungen • Stereoelektronische Effekte



**Die kleinsten aller [n,n]Cyclophine.** [12.12]Paracyclophane dodecain  $C_{36}H_8$  und  $C_{36}Cl_8$  (siehe Bild), wurden unter photolytischen und massenspektrometrischen Bedingungen durch [2+2]-Cycloreversion aus einer geeigneten Vorstufe erhalten. Der stufenweise Verlust von Chloratomen aus dem Anion des Octachlorderivats,  $C_{36}Cl_8^-$ , führte zum Kohlenstoffcluster-Anion  $C_{36}^-$  in der Gaspause.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4072–4074



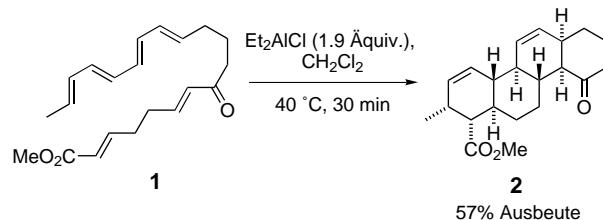
Y. Tobe,\* R. Furukawa, M. Sonoda,  
T. Wakabayashi ..... 4196–4198

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

**Stichwörter:** Cyclophane • Fullerene • Kohlenstoffcluster • Makrocyclen • Polyine



**Der Reißverschluss wird zugemacht:** Das tetracyclische Produkt **2**, das beim Erwärmen von **1** unter milden Lewis-sauren Bedingungen erhalten wird, entsteht durch eine hochselektive Dominosequenz aus zwei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen. Die schnelle Synthese pharmakologisch bedeutsamer Norsteroide ist nur eine mögliche Anwendung für diesen hoch effektiven Zugang zu anellierten polycyclischen Verbindungen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4074–4076

M. Nörret, M. S. Sherburn\* 4198–4200

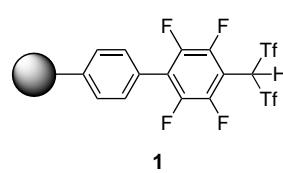
The Zipper-Mode Domino Intramolecular Diels–Alder Reaction: A New 0 → ABCD Strategy for Steroids and Related Compounds

**Stichwörter:** Cycloadditionen • Diastereoselektivität • Dominoreaktionen • Polycyclen • Steroide



**Mehrere Vorteile gegenüber anorganischen Feststoff-Säuren** wie Zeolithen oder Perfluorharz-Sulfosäuren wie Nafion hat der wieder verwertbare, polystyrolgebundene Katalysator **1**, der durch organische Solventien quellbar ist: größere Anwendungsbreite, verbesserte Ausbeuten, höhere Selektivität und milder Reaktionsbedingungen. Tf =  $F_3CSO_2$ .

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4077–4079



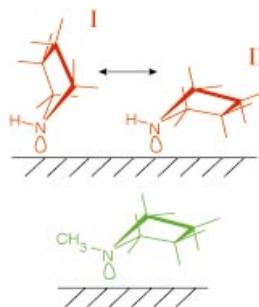
K. Ishihara, A. Hasegawa,  
H. Yamamoto\* ..... 4201–4203

Polystyrene-Bound Tetrafluorophenylbis(triflyl)methane as an Organic-Solvent-Swellable and Strong Brønsted Acid Catalyst

**Stichwörter:** Brønsted-Säuren • Fluor • Heterogene Katalyse • Supersaure Systeme • Trägerkatalysatoren

**Ein negativer differentieller Widerstand (NDW),** hervorgerufen durch Schwingungsanregung, hängt stark von Molekülstruktur und -dynamik ab, wie durch Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen an Cu(001)-gebundenem Pyrrolidin und *N*-Methylpyrrolidin bei 9 K gezeigt wurde. Tunnelnde Elektronen lassen Ersteres zwischen den Konformationen **I** und **II** hin- und herspringen (siehe schematische Darstellung), sodass ein NDW auftritt. Eine Methylgruppe am N-Atom reicht jedoch aus, um eine einzelne Konformation „einzufrieren“ (siehe Bild), sodass ein linearer Strom-Spannungs-Verlauf resultiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4080–4082

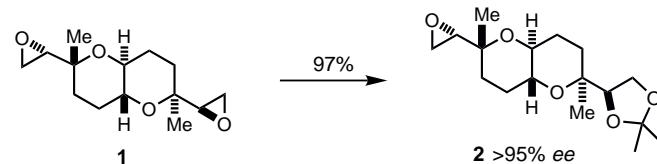


J. Gaudioso, W. Ho \* ..... 4204–4206

Steric Turnoff of vibrationally mediated Negative Differential Resistance in a Single Molecule

**Stichwörter:** Moleküldynamik · Molekulare Maschinen · Rastersondenverfahren · Schwingungsspektroskopie · Stickstoffheterocyclen

**Aus der Molekülsymmetrie Nutzen ziehen** – dies kann die Effizienz einer Synthese steigern. Hemibrevetoxin B enthält eine zentrosymmetrische Bis(dioxepan)-Einheit, und diese Symmetrie wurde erstmals für die Herstellung eines bekannten Intermediats einer Totalsynthese des Naturstoffs genutzt. Die Desymmetrisierung des zentrosymmetrischen Diepoxids **1** durch enantioselektive Epoxidhydrolyse und anschließende Bildung des Monoacetonids lieferte in 97% Ausbeute das Bis(dioxan) **2**, aus dem bereits zuvor die Bis(dioxepan)-Einheit von Hemibrevetoxin B synthetisiert worden ist.



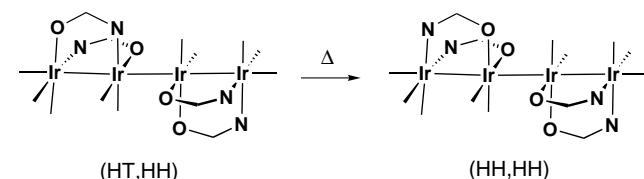
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4082–4084

J. M. Holland, M. Lewis, A. Nelson \* ..... 4206–4208

First Desymmetrization of a Centrosymmetric Molecule in Natural Product Synthesis: Preparation of a Key Fragment in the Synthesis of Hemibrevetoxin B

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen · Desymmetrisierung · Heterocyclen · Naturstoffe

**Zweikernige Komplexe mit Kopf-Schwanz-Anordnung** der Liganden (head-to-tail, HT) eignen sich für den Aufbau von viergliedrigen Iridiumketten, ganz im Widerspruch zu früheren Vorhersagen. Beim Erhitzen lagern sich die erhaltenen HT,HH-Spezies in die thermodynamisch stabileren HH,HH-Verbindungen um (siehe Schema).



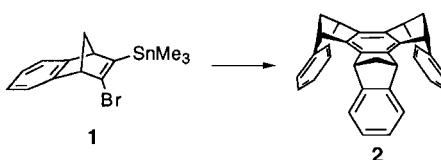
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4084–4086

C. Tejel, M. A. Ciriano,\* B. E. Villarroya, R. Gelpí, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro \* ..... 4208–4210

Discrete Mixed-Valence Metal Chains: Iridium Pyridonate Blues

**Stichwörter:** Iridium · Metall-Metall-Wechselwirkungen · N,O-Liganden

**all-syn-Cyclotrimere** wie **2** werden ausgehend von racemischen Bromtrimethylstannyl-Polyzylenen wie **1** gebildet. Diese *syn*-selektive Cu<sup>1</sup>-katalysierte Cyclotrimerisierung verläuft sowohl regio- als auch chemoselektiv.



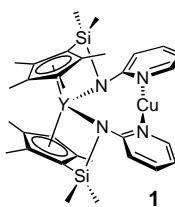
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4086–4089

S. Cossu,\* C. Cimenti, P. Peluso, A. Paulon, O. De Lucchi ..... 4210–4213

Enantiomeric Discrimination in a Reiterative Domino Coupling Process: Cu<sup>1</sup>-mediated *Syn* Cyclotrimerization of Racemic Polycyclic Trimethylstannyl Bromonorbornadienes

**Stichwörter:** C-C-Kupplungen · Chemoselektivität · Molekulare Erkennung · Polycyclen · Regioselektivität

**Ein  $\text{Me}_2\text{Si}$ -verbrückter Amidocyclopentadienylligand**, seitlich funktionalisiert mit Pyridinresten, ermöglicht eine glatte „Yttrat-Metathese“ sowie die Synthese des ungewöhnlichen  $C_2$ -symmetrischen Y/Cu-Zweikernkomplexes **1**.



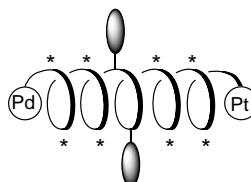
M. S. Hill,\* P. B. Hitchcock ... 4213–4216

Yttrate Metathesis: Ligand Design for the Controlled Synthesis of f-Block Heterobimetallic Compounds

**Stichwörter:** Cyclopentadienylliganden · Kupfer · Metathese · N-Liganden · Yttrium

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4089–4092

**Der Exciton-gekoppelte Circulardichroismus** zur Aufnahme der Porphyrin-Soret-Bande von Tri-blockcopolymeren, die aus chiralen Isocyanidmonomeren und einem achiralen Tetraphenylporphyrin(TPP)-Derivat aufgebaut sind, bietet sich als neue Methode zur Bestimmung der Helicität von Poly(arylisocyaniden) an (siehe schematische Darstellung der Struktur).



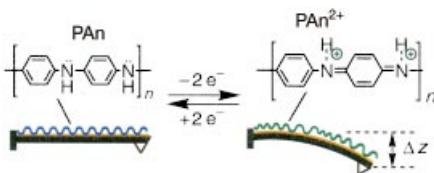
F. Takei, H. Hayashi, K. Onitsuka, N. Kobayashi, S. Takahashi\* 4216–4218

Helical Chiral Polyisocyanides Possessing Porphyrin Pendants: Determination of Helicity by Exciton-Coupled Circular Dichroism

**Stichwörter:** Circulardichroismus · Helicale Strukturen · Polyisocyanide · Polymere · Porphyrinoide

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4092–4094

**Durch Oxidation verbogen!** Ein mit Polyanilin (PAn, blau) beschichteter Cantilever (Blattfeder) eines Rasterelektronenmikroskops wurde zum elektronisch gesteuerten Mikrohebel umfunktioniert – die reversible Oxidation des Polymers führt zu einer ebenso reversiblen Verbiegung des Cantilevers (siehe schematische Darstellung). Diese ist auf die elektrostatische Abstoßung der positiv geladenen Polymerketten zurückzuführen ( $\text{PAn}^{2+}$ , grün).



M. Lahav, C. Durkan, R. Gabai, E. Katz, I. Willner,\* M. E. Welland ... 4219–4221

Redox Activation of a Polyaniline-Coated Cantilever: An Electro-Driven Microdevice

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4095–4097



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

**Stichwörter:** Dünne Filme · Elektrochemie · Grenzflächen · Molekulare Maschinen · Polymere

\* Korrespondenzautor



## BUCHER

**Chemistry for the 21st Century**

Ehud Keinan, Israel Schechter

*S. Müller* ... 4223

**Auf der Suche nach dem Stein der Weisen**

Hans-Werner Schütt

*U. L. Gantenbein* ... 4224

**Nuclear and Radiation Chemical Approaches to Fullerene Science**

Tibor Braun

*L. Dunsch* ... 4224

**Virtual Screening for Bioactive Molecules**

Hans-Joachim Böhm,  
Gisbert Schneider

*G. Hölzemann* ... 4225

**Plasmids for Therapy and Vaccination**

Martin Schleef

*O. Kistner* ... 4226

**The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging**

André E. Merbach, Éva Tóth

*B. Künnecke* ... 4227

**Pharmaceutical Substances**

Axel Kleemann, Jürgen Engel,  
B. Kutscher, D. Reichert

*R. Bohlmann* ... 4228

**Value Creation**

Florian Budde, G. A. Farha,  
H. Frankenmölle, D. F. Hofmeister,  
K. Krämer

*B. Cornils* ... 4228

**... und er würfelt doch**

Heiner Müller-Krumbhaar,  
Hermann-Friedrich Wagner

*W.-C. Pilgrim* ... 4229



<http://www.epa.gov/greenchemistry/index.htm>  
<http://chemistry.org/portal/Chemistry?PID=acsdisplay.html&DOC=greenchemistryinstitute\index.html>  
<http://www.chemsoc.org/networks/gcn/index.htm>

Auf der Suche  
nach Alternativen

*J. Metzger* ..... 4231

## SERVICE

- |                                                                  |            |                     |      |
|------------------------------------------------------------------|------------|---------------------|------|
| • VIPs                                                           | 4050       | • Stichwortregister | 4232 |
| • Inhalt der Schwestern-<br>Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 4063–4065  | • Autorenregister   | 4233 |
| • Veranstaltungen                                                | 4062, 4067 | • Vorschau          | 4234 |
| • Wer? Was? Wo?                                                  | A155       |                     |      |

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

Heft 20, 2001 wurde am 10. Oktober online veröffentlicht.