

ANGEWANDTE CHEMIE

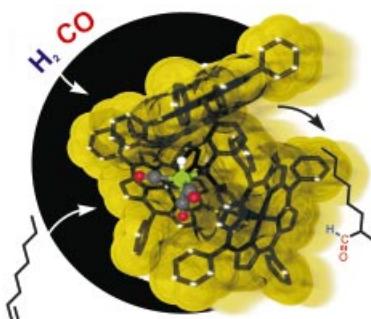
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/22

Seite 4235–4438

TITELBILD

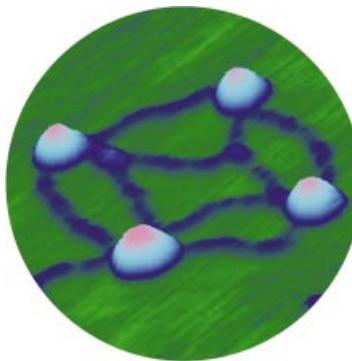
Das **Titelbild** zeigt einen Rhodiumkatalysator (Rh = grün), der durch drei Porphyrinmoleküle (schwarz dargestellt; gelb = van-der-Waals-Radien) weitgehend eingeschlossen wird. Bei der Selbstorganisation aus gut zugänglichen Pyridylphosphan- und Zinkporphyrin-Einheiten wird ausschließlich diese halbsphärische Anordnung gebildet, dank der selektiven Koordination der Pyridin-Stickstoffatome an die Zinkzentren und des Phosphoratoms an das Rhodiumzentrum. Dieses Katalysatorsystem ist bei der Rh-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen aktiver als ein entsprechender nicht eingekapselter Rhodiumkomplex, wobei im vorliegenden Fall der verzweigte Aldehyd als Hauptprodukt entsteht. In ähnlicher Weise lässt sich die Leistung von Palladiumkatalysatoren bei Heck-Reaktionen durch Anordnungen von Pyridylphosphan- und Porphyrin-Einheiten steuern. Weitere Einzelheiten erfahren Sie in der Zuschrift von J. Reek et al. auf S. 4401 ff.



AUFSATZ

Inhalt

Im Grenzgebiet zwischen der Materialforschung, den Nanowissenschaften und der Biotechnologie befindet sich ein neues interdisziplinäres Forschungsgebiet, das sich mit der Nutzung evolutionär optimierter Biomoleküle für neue Materialien und Analyseverfahren beschäftigt. So können z.B. nanostrukturierte Hybridmaterialien aus Nanopartikeln und DNA aufgebaut werden (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).



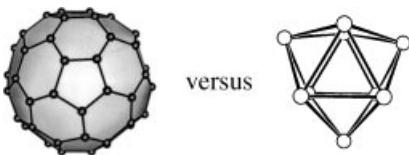
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4128–4158

C. M. Niemeyer* 4254–4287

Nanopartikel, Proteine und Nucleinsäuren: Die Biotechnologie begegnet den Materialwissenschaften

Stichwörter: Analytische Methoden · Biotechnologie · Materialforschung · Nanostrukturen · Supramolekulare Chemie

Eines haben sie sicher gemeinsam, die beiden kürzlich synthetisierten Polymere $\text{_{\infty}\{C_{70}^{2-}\}}$ und $\text{_{\infty}\{[Ge_9]^{2-}\}}$: Die erfolgreiche Kupplung von homoatomaren Anionen zu eindimensionalen Polymeren aus Lösung zeigt phantastische Möglichkeiten zum gezielten Aufbau von Nanostrukturen auf. Eine Vergleich der Baugruppen (siehe schematische Darstellungen) zeigt, dass die seit mehr als hundert Jahren untersuchten polyedrischen Zintl-Ionen den Fulleriden in nichts nachstehen.



versus

T. F. Fässler* 4289–4293

Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie: Was verbindet Fullerene mit homoatomaren Zintl-Ionen?

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4161–4165

Stichwörter: Fullerene · Käfigverbindungen · Polymere · Zintl-Ionen

ESSAY

Die Realität oder nur ihr Spiegelbild? 1951 wurden zwei Durchbrüche in der Strukturchemie erzielt: Pauling formulierte die α -Helix als wichtiges Strukturmuster in Proteinen, und Bijvoet löste das Problem der Bestimmung absoluter Konfigurationen. Dieser Essay beschreibt die Ereignisse, die diese beiden Entdeckungen verbinden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4167–4173

J. D. Dunitz* 4295–4301

Paulings linksgängige α -Helix

Stichwörter: Biographien · Stereochemie · Strukturaufklärung · Wissenschaftsgeschichte

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.

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·NH₃)—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

Wie gelangt man von Genomdaten zu Medikamenten? Viele Firmen beteiligen sich an dem Rennen, obwohl es nur wenige Orientierungspunkte gibt. Wir kommentieren eine neue Methode, welche die Vorhersage von Proteinfunktionen ermöglicht und den Weg vom Gen zum Arzneistoff (siehe schematische Darstellung) kürzer und effizienter machen kann.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4175–4177



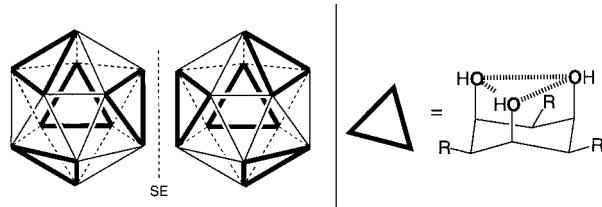
G. Folkers,* C. D. P. Klein ... 4303–4305

Rechnergestützte Methoden erleichtern die Aufklärung von Proteinfunktionen

Stichwörter: Bioinformatik · Genomforschung · Molecular Modeling · Proteomforschung · Wirkstoff-Forschung

ZUSCHRIFTEN

Ein homoleptischer Metallkomplex mit vier dreizähnigen Tripodliganden kann die chirale Tetraedersymmetrie *T* einnehmen. Ein derartiger Komplex wurde hergestellt, und die postulierte hoch symmetrische, aber chirale Struktur (siehe schematische Darstellung, SE = Spiegelebene, R = NHCH₂Ph) konnte bestätigt werden.



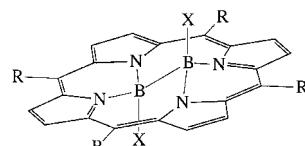
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4179–4182

J. Sander, K. Hegetschweiler,* B. Morgenstern, A. Keller, W. Amrein, T. Weyhermüller, I. Müller ... 4307–4310

T-Symmetrische Ikosaeder: eine neue Form von Chiralität bei Metallkomplexen

Stichwörter: Chelate · Chiralität · Gruppentheorie · Tripodliganden

Der Einbau von B₂-Brücken in Porphyrine gelingt sowohl durch Reaktion von dilithiierten Porphyrinen mit B₂Cl₄ als auch aus Diborylporphyrinen durch reduktive Eliminierungen. Die Koordination erfolgt unter rechtwinkliger Verzerrung des Porphyrins (siehe Formelbild).



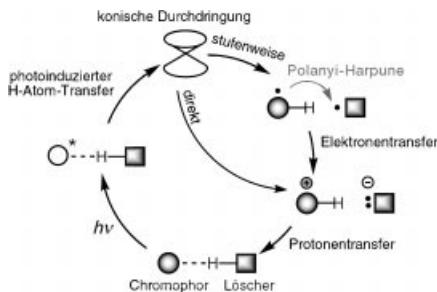
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4182–4184

A. Weiss, H. Pritzkow, P. J. Brothers,* W. Siebert* ... 4311–4313

Koordinierte B₂-Brücken in Porphyrinen – unerwartete Bildung eines Diboran(4)-aus einem Diborylporphyrin

Stichwörter: Bor · Diborane · N-Liganden · Porphyrinoide

Die Disproportionierung eines Radikalpaars über einen sequentiellen Elektronen-Protonen-Transfer (eine „Polanyi-Harpune“) ist ein effizienter Mechanismus, der zur Fluoreszenzlösung von n,π*-angeregten Zuständen durch Wasserstoffdonoren beiträgt (siehe Schema). Dieser Mechanismus wurde mit Ab-initio-MS-CASPT2-Rechnungen und Photoproduktstudien sowie ESR-Radikalabfang-Experimenten für die Lösung von singulettangeregten Azoalkanen durch chlorierte Kohlenwasserstoffe untersucht und aufgeklärt.



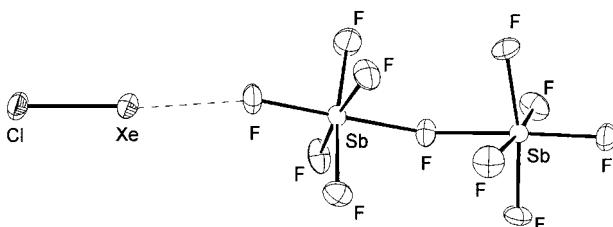
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4185–4189

A. Sinicropi, R. Pogni,* R. Basosi, M. A. Robb, G. Gramlich, W. M. Nau,* M. Olivucci* ... 4313–4318

Fluoreszenzlösung über stufenweisen Wasserstoff-, Elektronen- und Protonentransfer in der Nähe einer konischen Durchdringung

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Elektronentransfer · Fluoreszenz · Konische Durchdringung · Protonentransfer

Durch Fluor-Chlor-Austausch an XeF^+ entsteht das unterhalb von -10°C stabile, orangefarbene Chlor-Xenon-Salz $\text{XeCl}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (siehe Struktur im Kristall). Dies ist erst das dritte Edelgas-Monohalogen-Kation, und wie Rechnungen zeigen, dürfte die Synthese weiterer derartiger Kationen – mit Ausnahme der ArF^+ -Spezies – auch nicht gelingen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4225–4227

S. Seidel, K. Seppelt* 4318–4320

Das XeCl^+ -Ion: $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

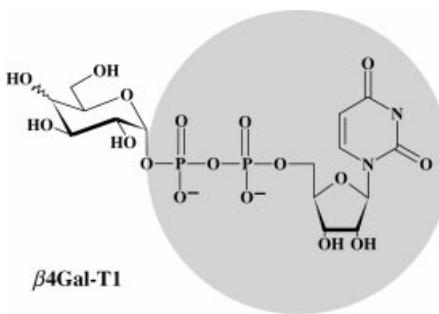
Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Chlor · Edelgasverbindungen · Strukturaufklärung · Xenon

Mit STD-NMR-Untersuchungen kann das Bindungsepitop von UDP-Gal und UDP-Glc im Komplex mit der Glycosyltransferase β 4Gal-T1 (siehe Abbildung) entschlüsselt werden. Während das Enzym die Galactoseeinheit der UDP-Gal erkennt, ist keinerlei Kontakt der Glucoseeinheit der UDP-Glc mit der Proteinoberfläche zu beobachten. Dies erklärt, dass UDP-Glc zwar von β 4Gal-T1 gebunden wird, aber keine Übertragungsreaktion der Glucose auf einen Acceptor stattfindet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4189–4192

T. Biet, T. Peters* 4320–4323

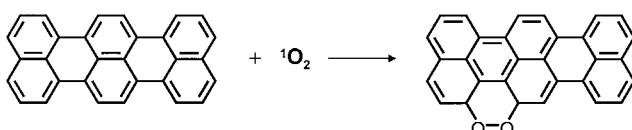
Molekulare Erkennung von UDP-Gal durch β -1,4-Galactosyltransferase T1



β 4Gal-T1

Stichwörter: Glycoproteine · Kohlenhydrate · Molekulare Erkennung · NMR-Spektroskopie · Transferasen

Die Photooxidation einzelner Farbstoffmoleküle (siehe Schema) konnte mit konfokaler Fluoreszenzmikroskopie verfolgt werden. Die selbstsensibilisierte Reaktion mit Singulettssauerstoff führt zu einer Reihe von Produkten, die auf diese Weise erstmals spektral nachgewiesen und unterschieden werden können. Durch quantenchemische Rechnungen wurden Strukturvorschläge für einzelne Photoproducte erhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4192–4195

T. Christ, F. Kulzer, P. Bordat, T. Basché* 4323–4326

Fluoreszenzmikroskopische Verfolgung des photooxidativen Abbaus eines einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffmoleküls

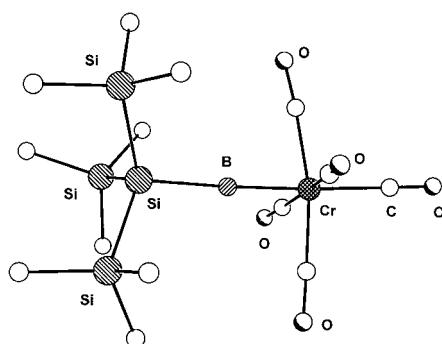
Stichwörter: Einzmolekül-Spektroskopie · Fluoreszenzspektroskopie · Photochemie

Ein extrem tieffeldverschobenes $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei $\delta = 204.3$ sowie eine sehr kurze Cr-B-Bindung von 187.8 pm sind die charakteristischen Merkmale der Titelverbindung $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ (siehe Struktur), bei der es sich um den ersten Borylenkomplex mit einem sowohl koordinativ als auch elektronisch ungesättigten Boratom handelt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4198–4200

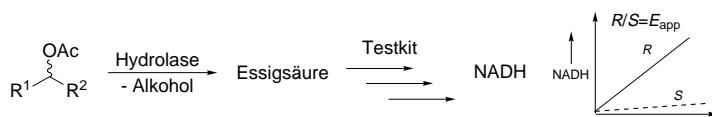
H. Braunschweig,* M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki 4327–4329

$[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$: Ein terminaler Borylenkomplex mit elektronisch ungesättigtem Boratom



Stichwörter: B-Liganden · Bor · Borylenkomplexe · Chrom

Ein schneller und zuverlässiger Test für die Bestimmung der Aktivität und Enantioselektivität von Hydrolasen besteht in der Umsetzung der aus Acetaten freigesetzten Essigsäure mit einem kommerziellen enzymatischen Testkit zu NADH (siehe Schema). Dieses wird spektrophotometrisch im Mikrotiterplattenformat quantifiziert.



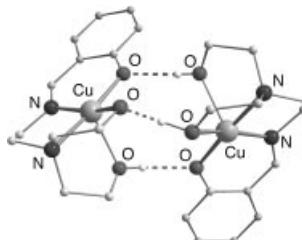
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4201–4204

M. Baumann, R. Stürmer,
U. T. Bornscheuer * 4329–4333

Eine Hochdurchsatz-Screening-Methode
zur Identifizierung aktiver und
enantioselektiver Hydrolasen

Stichwörter: Biotransformationen ·
Enantioselektivität · Enzymkatalyse ·
Hochdurchsatz-Screening · Molekulare
Evolution

Die selbstkomplementäre Koordinationseinheit $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{sbhea})]^+$ mit einem fünfzähligen Aminoalkohol als Liganden ermöglichte die Synthese des ersten dreifach wasserstoffverbrückten zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes (siehe Bild). Dieser wird durch Protonentransfer reversibel in die zweifach verbrückte Form umgewandelt. Trotz der sehr kurzen Wasserstoffbrücke im dreifach verbrückten Komplex ist dessen Austauschkopplungskonstante deutlich kleiner als die des zweifach verbrückten Komplexes. $\text{H}_2\text{sbhea} = \text{N-Salicylidien-2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin}$.



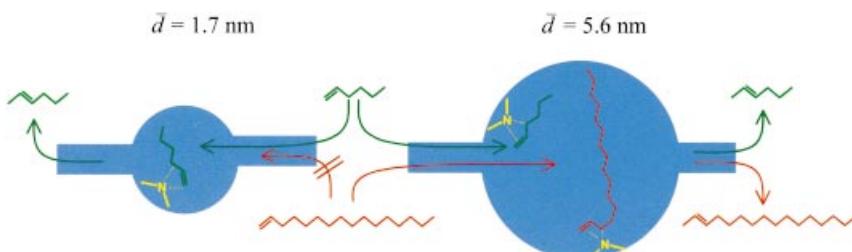
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4207–4210

W. Plass,* A. Pohlmann,
J. Rautengarten 4333–4336

Magnetische Wechselwirkungen als
supramolekulare Funktion: Struktur und
magnetische Eigenschaften
wasserstoffverbrückter zweikerniger
Kupfer(II)-Komplexe

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer · Magnetische
Eigenschaften · Supramolekulare
Chemie · Wasserstoffbrücken

Große spezifische Oberflächen und einstellbare Porengrößen sind die herausragenden Charakteristika der durch Verwendung sauerstofffreier molekulärer Vorstufen in einem neuartigen, templatgestützten Sol-Gel-Verfahren zugänglichen nanoporösen Siliciumnitridmaterialien. Diese bilden eine neue Klasse von formselektiven superbasischen Feststoffkatalysatoren (siehe z. B. die schematische Darstellung zur Isomerisierung von Alkenen).



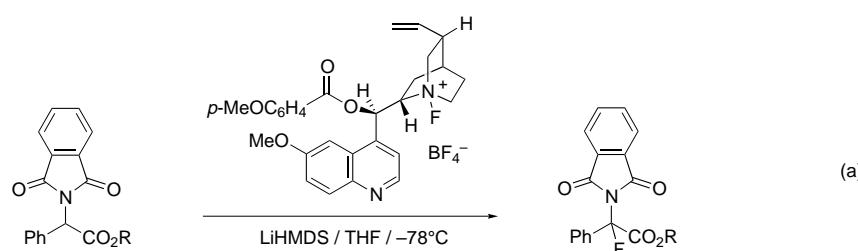
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4204–4207

D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff,
A. Wingen, S. Kaskel,* J. S. Bradley,
F. Schüth 4336–4339

Mikroporöses Siliciumnitridimid:
Steuerung der Porengröße und
katalytische Eigenschaften

Stichwörter: Festkörperreaktionen ·
Heterogene Katalyse · Mikroporöse
Materialien · Nitride · Silicium ·
Superbasen

Ein entscheidender Fortschritt: Durch eine einstufige Fluorierung modifizierter Cinchonaalkaloide wurde eine neue Reihe von enantiomerenreinen Fluorierungsreagentien hergestellt, welche hohe Enantioselektivitäten bei elektrophilen Fluorierungen aufweisen. Bei der ersten enantioselektiven Synthese N-geschützter α -Fluorophenylglycin-Derivate wurden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 94 % erzielt [Gl. (a); R = Et, CN; HMDS = Hexamethyldisilazanid].



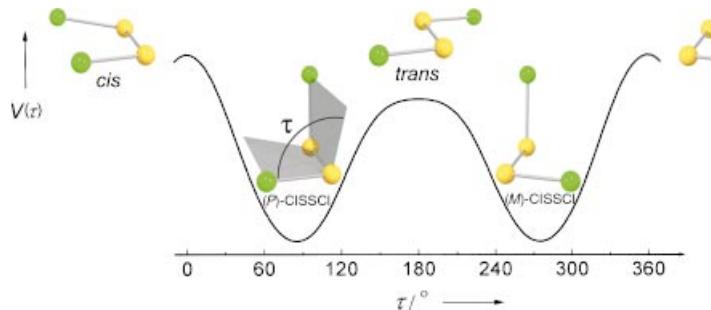
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4214–4216

B. Mohar, J. Baudoux, J.-C. Plaquevent,
D. Cahard * 4339–4341

Elektrophile Fluorierung mit
Cinchonaalkaloiden: hoch
enantioselektive Synthese von
 α -Fluor- α -phenylglycin-Derivaten

Stichwörter: Alkaloide · Aminosäuren ·
Asymmetrische Synthesen · Fluor ·
Fluorierungen

Bedeutungslos klein wäre die Paritätsverletzung gemäß der traditionellen Sichtweise; Enantiomere würden als symmetrisch äquivalente Strukturen existieren, die aufgrund sehr langer Tunnelzeiten de-facto-stabil sind. Am Beispiel von Cl₂SSCl konnte erstmals quantitativ gezeigt werden, dass die durch die paritätsverletzende Energiedifferenz ΔE_{pv} zwischen zwei Enantiomeren ((P)- und (M)-Cl₂SSCl; siehe Graph des Torsionspotentials) hervorgerufene De-lege-Asymmetrie bei weitem über die Tunnelaufspaltung im symmetrischen Fall dominiert. Diese Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung für das Verständnis molekularer Chiralität.



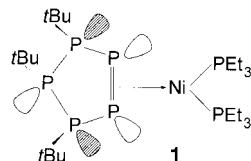
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4195–4198

R. Berger, M. Gottselig, M. Quack,*
M. Willeke 4342–4345

Paritätsverletzung dominiert die
Dynamik der Chiralität in
Dischwefeldichlorid

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Chiralität • Elektroschwache Wechselwirkungen • Paritätsverletzung • Torsionstunnelaufspaltung

Das erste gezielt herstellbare, strukturell charakterisierte Cyclooligophosphidan-Anion [*cyclo*(P₅tBu₄)]⁻ reagiert mit [NiCl₂(PEt₃)₂] unter Verlust einer tBu-Gruppe zu (η^2 -3,4,5-Tri-*tert*-butylcyclopentaphosphor)bis(triethylphosphan)nickel(0) **1**. Der bislang unbekannte Cyclopentaphosphor-Ring in **1** liegt sowohl im Festkörper als auch in Lösung in einer Envelope-Konformation vor, und die tBu-Gruppen sind all-*trans*-konfiguriert.



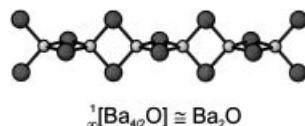
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4217–4219

A. Schisler, P. Lönnecke, U. Huniar,
R. Ahlrichs,
E. Hey-Hawkins * 4345–4348

Natriumtetra-*tert*-butylcyclopentaphosphidan – Synthese, Struktur und unerwartete Bildung eines Nickel(0)-tri-*tert*-butylcyclopentaphosphor-Komplexes

Stichwörter: Nickel • Phosphorheterocyclen • P-Liganden

Lineare $^{1\infty}[\text{Ba}_{42}\text{O}]$ -Ketten (siehe Bild) kantenverknüpfter Ba₄O-Tetraeder sind in der Kristallstruktur des neuen Natrium-Barium-Suboxids NaBa₂O voneinander durch Natriumatome getrennt. Die metallreiche Verbindung zeigt eine Kombination von ionischer und metallischer Bindung entsprechend der Formulierung Na⁺(Ba²⁺)₂O²⁻·3e⁻.



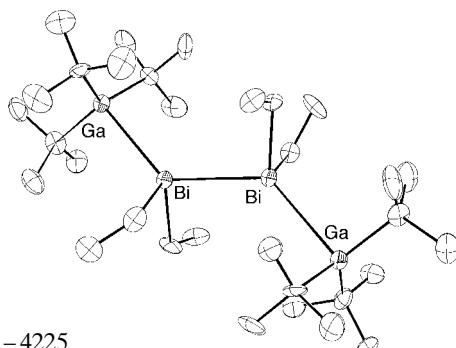
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4220–4222

G. V. Vajenine, A. Simon* .. 4348–4351

NaBa₂O – eine neue Perspektive in der Suboxidchemie

Stichwörter: Barium • Natrium • Niedervalente Verbindungen • Suboxide

Als zweizähnige Komplexliganden können Dibismutane gegenüber Lewis-Säuren fungieren. Bisaddukte des Typs [R₃M]₂[Bi₂R'₄] mit R₃M = tBu₃Al (**1**) und tBu₃Ga (**2**) (R' = Et) wurden synthetisiert und durch Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei strukturell charakterisiert (gezeigt ist die Struktur von **2** im Kristall).



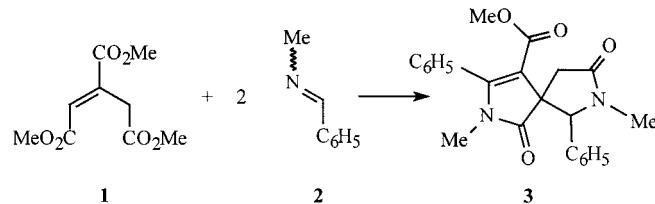
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4222–4225

A. Kuczkowski, S. Schulz,*
M. Nieger 4351–4353

Reaktionen von Et₄Bi₂ mit tBu₃M (M = Al, Ga) – Synthese von Komplexen mit einem zweizähnigen Dibismutanliganden

Stichwörter: Addukte • Aluminium • Bismuth • Gallium

Als Multitalent für die Synthese erweist sich Aconitsäuretrimethylester **1**, ein nachwachsender Rohstoff und bisher kaum beachteter C₆-Baustein mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen. In Dominoreaktionen aus Imin-Additionen und intramolekularen Acylierungen gelingt ausgehend von **1** die einfache Herstellung von Heteropolycyclen. Das Schema zeigt die mit 40% Ausbeute verlaufende Reaktion von **1** mit *N*-Methylbenzylidenamin **2** zum Spiro[pyrrolidinon-3,3'-dihydropyrrrolinon] **3**.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4212–4214

D. Witthaut, R. Fröhlich,
H. J. Schäfer* 4354–4356

Heterocyclen durch Dominoreaktionen
mit Aconitsäuretrimethylester, einem
vielseitigen Synthesebaustein

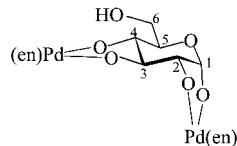
Stichwörter: Acylierungen ·
Dominoreaktionen · Imine ·
Spiroverbindungen ·
Stickstoffheterocyclen

Das wichtigste Monosaccharid – und nicht ein einziger strukturell aufgeklärter Übergangsmetallkomplex! Dies beschreibt die Verfügbarkeit von Basisdaten, wenn metallkatalysierte Reaktionen mit d-Glucose verstanden oder neu entworfen werden sollen. Mit dem Palladium(II)-Komplex (siehe Abbildung, en = Ethylenediamin) liegt nun eine erste Strukturanalyse vor.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4210–4212

P. Klüfers,* T. Kunte 4356–4358

Ein Übergangsmetallkomplex von
d-Glucose



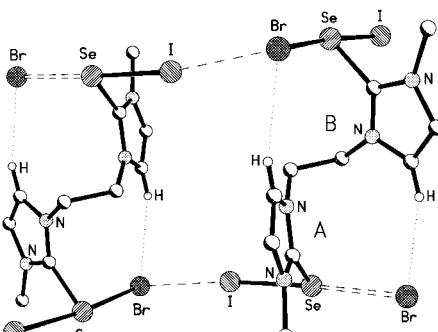
Stichwörter: Glucose · Kohlenhydrate ·
Palladium · Strukturaufklärung

Se-Br-Abstand größer als Se-I-Abstand: Fast lineare I-Se-Br-Gruppen mit $d(\text{Se-Br}) > d(\text{Se-I})$ liegen in **1**·2IBr vor (siehe Struktur), dem ersten „T-förmigen“ Se-Addukt mit IBr, das durch oxidative Addition von IBr an 1,2-Bis(3-methylimidazolin-2-selonyl)ethan **1** in MeCN synthetisiert wurde. Dichtefunktionalrechnungen zufolge sind intramolekulare Br···H-Wechselwirkungen der Grund für diese und weitere bemerkenswerte Eigenschaften der I-Se-Br-Gruppen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4229–4232

M. C. Aragoni, M. Arca, A. J. Blake,
F. A. Devillanova,* W.-W. du Mont,
A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis,* G. Verani,
C. Wilson 4359–4362

1,2-Bis(3-methyl-imidazolin-2-ylium
iodobromoselenanide)ethane: Oxidative
Addition of IBr at the Se Atom of a
 $>\text{C}=\text{Se}$ Group



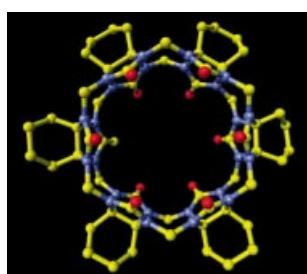
Stichwörter:
Dichtefunktionalrechnungen · Donor-
Acceptor-Systeme · Halogene ·
Hypervalente Verbindungen ·
Se-Liganden

An den von Ringen umgebenen Planeten Saturn erinnern die neuen Cucurbit[n]uril-Derivate CB*[5] und CB*[6], in denen Ringe den „Äquator“ schmücken. Die Ringe sind hier fünf bzw. sechs kondensierte Cyclohexanringe (die Struktur von CB*[6] ist gezeigt). Dank der bemerkenswerten Löslichkeit der neuen CB[n]-Derivate in Wasser und organischen Lösungsmitteln können nicht nur ihre ungewöhnlichen Bindungseigenschaften gegenüber Metall- und organischen Ionen in neutralem Wasser untersucht werden, sondern auch ihre Eignung als ionenselektive Elektroden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4233–4235

J. Zhao, H.-J. Kim, J. Oh, S.-Y. Kim,
J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi,
K. Kim* 4363–4365

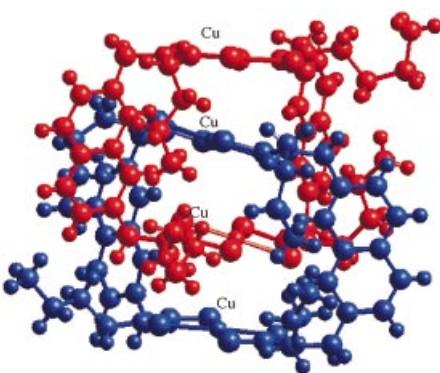
Cucurbit[n]uril Derivatives Soluble in
Water and Organic Solvents



Stichwörter: Cucurbituril ·
Ionenselektive Elektroden · Molekulare
Erkennung · Supramolekulare Chemie ·
Wirt-Gast-Systeme

Die chemische Oxidation zweier vorgeformter zweikerniger Kupfer(II)-Dithiocarbamat-Makrocyclen führt zur Bildung des neuen gemischvalenten vierkernigen Cu^{II}/Cu^{III}-Dithiocarbamat-[2]Catenans (siehe Struktur im Kristall) in nahezu quantitativer Ausbeute. Dies geht aus der Kristallstruktur, der magnetischen Suszeptibilität, den elektrochemischen Eigenschaften sowie den Elektrospray-Massenpektren hervor.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4235–4239



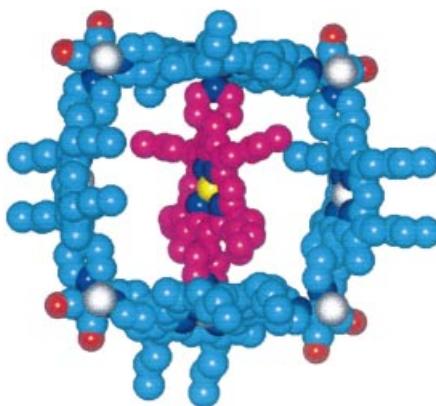
M. E. Padilla-Tosta, O. D. Fox,
M. G. B. Drew, P. D. Beer* ... 4365–4369

Self-Assembly of a Mixed-Valence Copper(II)/Copper(III) Dithiocarbamate Catenane

Stichwörter: Catenane · Gemischvalente Verbindungen · Kupfer · Redoxchemie · Selbstorganisation

Stabilität und Substratselektivität werden einem einfachen Epoxidierungskatalysator auf Manganporphyrin-Basis durch supramolekulare Komplexbildung verliehen: Hierbei wird der Katalysator in eine supramolekulare quadratische Struktur eingebettet, wodurch ein enzymartiges katalytisches System erhalten wird. Das „molekulare Quadrat“ (siehe Bild) übernimmt die Funktionen der Proteinüberstruktur in einem Enzym: Es schützt das katalytische Zentrum vor Zersetzung und induziert Selektivität.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4239–4242



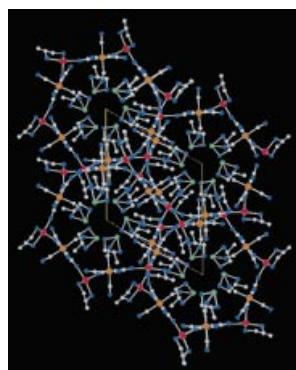
M. L. Merlau, M. del Pilar Mejia,
S. T. Nguyen,* J. T. Hupp* ... 4369–4372

Artificial Enzymes Formed through Directed Assembly of Molecular Square Encapsulated Epoxidation Catalysts

Stichwörter: Epoxidierungen · Homogene Katalyse · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

Ferrimagnetische Wechselwirkungen zwischen Mn^{II} und Cr^{III} wurden beim dreidimensional-polymeren, helicalen Komplex K_{0.4}[Cr(CN)₆][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0.6} beobachtet (pn = 1,2-Diaminopropan); dabei liegt die Néel-Temperatur mit 53 K relativ hoch. Der Komplex wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert (siehe Bild; Cr: braun, Mn: rot, C: grau, N: blau, K: grün).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4242–4245



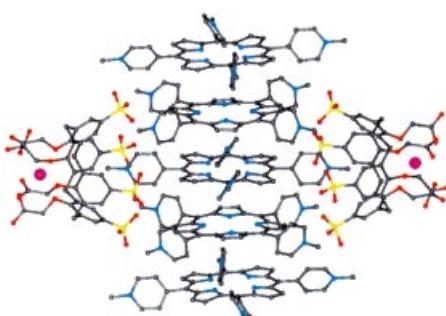
K. Inoue,* H. Imai, P. S. Ghalsasi,
K. Kikuchi, M. Ohba, H. Ōkawa,
J. V. Yakhmi 4372–4375

A Three-dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature (T_c) of 53 K Based on a Chiral Molecule

Stichwörter: Chiralität · Chrom · Helicale Strukturen · Magnetische Eigenschaften · Mangan

Selbstaggregation wasserlöslicher pyridiniumsubstituierter Porphyrine mit funktionalisierten Calixarenen führt zu wohldefinierten Stöchiometrien, die über den pH-Wert einstellbar sind. Zwei Anordnungen mit unterschiedlichen Porphyrin/Calixaren-Verhältnissen, die bei pH 2 und 6 kristallisierten (siehe Struktur im Kristall), wurden strukturell charakterisiert. Die Job-Auftragungen der Soret-Banden-Verbreiterungen zeigen an, dass diese Strukturen auch in Lösung erhalten bleiben.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4245–4247



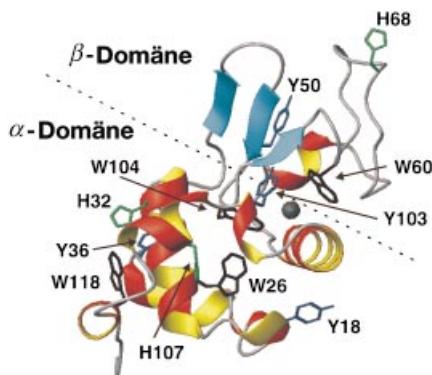
L. Di Costanzo, S. Geremia,
L. Randaccio,* R. Purrello,* R. Lauceri,
D. Sciotto,* F. G. Gulino,
V. Pavone 4375–4377

Calixarene–Porphyrin Supramolecular Complexes: pH-Tuning of the Complex Stoichiometry

Stichwörter: Calixarene · Porphyrinoide · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

Strukturelle Einzelheiten des Intermediats, das 200 ms nach Beginn der Ca^{2+} -induzierten Rückfaltung von α -Lactalbumin vorliegt, wurden durch zeitaufgelöste Photo-CIDNP-NMR-Methoden ermittelt. Die Rückfaltung bei konstanter Konzentration an Denaturierungsmittel wurde durch laserinduzierte Ionenfreisetzung aus photolabilen Chelatkomplexen initiiert. Die NMR-Analyse ergab, dass sich Teile der Polypeptidkette in der β -Domäne von α -Lactalbumin aus nichtnativen Konformationen zusammensetzen, während sich ein hydrophober Kern der α -Domäne bereits ausgebildet hat (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4248–4251



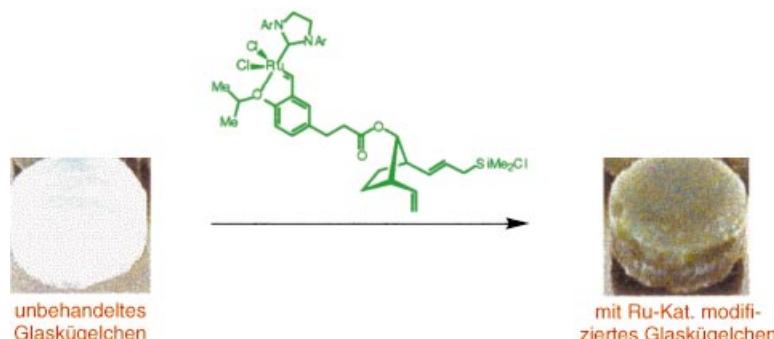
J. Wirmer, T. Kühn,
H. Schwalbe * 4378–4381

Millisecond Time Resolved Photo-CIDNP NMR Reveals a Non-Native Folding Intermediate on the Ion-Induced Refolding Pathway of Bovine α -Lactalbumin

Stichwörter: Calcium • NMR-Spektroskopie • Proteinfaltung • Strukturaufklärung



Glasfixierte Ruthenium-Katalysatoren: Ruthenium enthaltende Glaskügelchen (siehe Bild) lassen sich effizient für Olefinmetathesen einsetzen, insbesondere beim Aufbau kombinatorischer Bibliotheken. Diese robusten Katalysatoren sind luftstabil und aktiv in gängigen Lösungsmitteln, sie können bis zu 16-mal wiederverwendet werden, und aus den Reaktionsmischungen werden sie einfach mit einer Pinzette entfernt (minimaler Lösungsmittelverbrauch!).



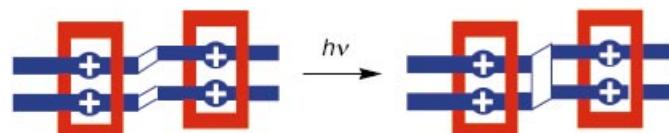
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4251–4256

J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos,
B. L. Gray, M. M. Okamoto, R. A. Farrer,
J. T. Fourkas,*
A. H. Hoveyda * 4381–4386

Immobilization of Olefin Metathesis Catalysts on Monolithic Sol–Gel: Practical, Efficient, and Easily Recyclable Catalysts for Organic and Combinatorial Synthesis

Stichwörter: Immobilisierung • Kombinatorische Chemie • Metathese • Ruthenium • Trägerkatalysatoren

Eine stereospezifische photochemische [2+2]-Cycloaddition im Festkörper wird begünstigt durch die relative Anordnung der Stilben-Doppelbindungen in einem Cokristallatis aus einem Bis(dialkylammonium)-substituierten Stilbenderivat und Bisparaphenylen[34]Krone-10. Nach Bestrahlung mit Licht entsteht ein einzelnes Diastereomer des Cyclobutan-Produkts (siehe schematische Darstellung), dessen Konfiguration durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei als *syn-anti-syn* bestimmt wurde.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4256–4261

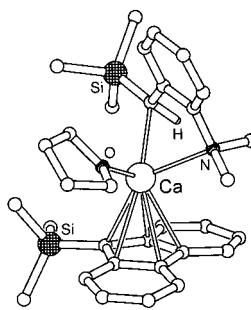
D. G. Amirsakis, M. A. Garcia-Garibay,*
S. J. Rowan, J. F. Stoddart,*
A. J. P. White,
D. J. Williams* 4386–4391

Host – Guest Chemistry Aids and Abets a Stereospecific Photodimerization in the Solid State

Stichwörter: Festkörperreaktionen • Photochemie • Pseudorotaxane • Selbstorganisation • Templatssynthesen

Taktik und Taktizität: Der erste wohldefinierte heteroleptische Benzyl-Calcium-Komplex (siehe Struktur) initiiert die lebende Polymerisation von Styrol. Die Kontrolle der Kettenenden führt zu einem mit syndiotaktischen Sequenzen angereicherten Polymer. Stereofehler kommen durch die schnelle Inversion der chiralen carbanionischen Kettenenden zustande, wobei eine Erhöhung der Styrolkonzentration die Insertion beschleunigt und zu einer beachtlichen Abnahme der Stereofehler führt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4261–4264



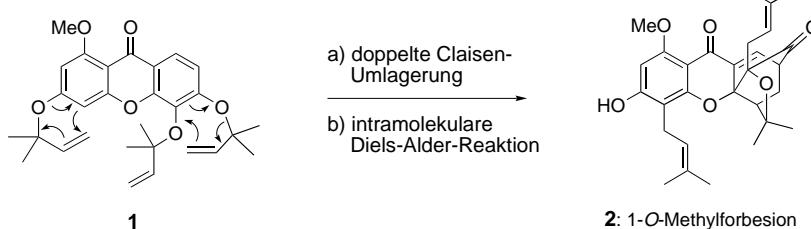
S. Harder,* F. Feil, K. Knoll . 4391–4394

Novel Calcium Half-Sandwich Complexes for the Living and Stereoselective Polymerization of Styrene

Stichwörter: Calcium • Carbanionen • Homogene Katalyse • Polymerisationen • Polystyrol



Der préparative Nutzen Biosynthese-inspirierter Strategien für die Naturstoffsynthese wird einmal mehr demonstriert anhand der Titelreaktion, die für den Aufbau von Verbindungen mit dem 4-Oxatricyclo[4.3.1.0]decan-2-on-Ringsystem ausgehend von prochiralen aromatischen Vorstufen entwickelt wurde. Diese biomimetische Kaskadenreaktion wurde auf die Eintopf-Synthese von 1-*O*-Methylforbesion **2** aus dem prenylierten Xanthon **1** angewandt.



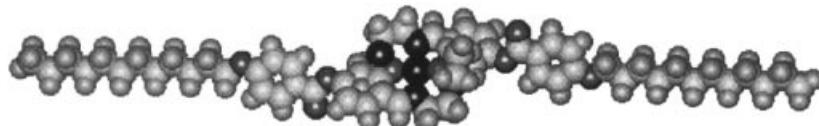
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4264–4268

K. C. Nicolaou,* J. Li 4394–4398

„Biomimetic“ Cascade Reactions in Organic Synthesis: Construction of 4-Oxatricyclo[4.3.1.0]decan-2-one Systems and Total Synthesis of 1-*O*-Methylforbesione via Tandem Claisen Rearrangement/Diels–Alder Reactions

Stichwörter: Cycloadditionen • Kaskadenreaktionen • Naturstoffe • Totalsynthesen • Umlagerungen

Der stabförmige Fe^{III}-Komplex eines *N*-Alkoxyloxsalicylidienyl-*N'*-ethylethylenediamin-Liganden, hier als Kalottenmodell gezeigt, ist die erste Verbindung, die gleichzeitig Spin-Crossover (SC) und flüssigkristalline Eigenschaften zeigt. Dies sollte einen Synergismus zwischen den magnetischen und optischen Eigenschaften von SC-Verbindungen mit der Empfindlichkeit von Flüssigkristallen gegenüber elektromagnetischen Feldern ermöglichen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4269–4271

Y. Galyametdinov,* V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gütlich,* W. Haase 4399–4401

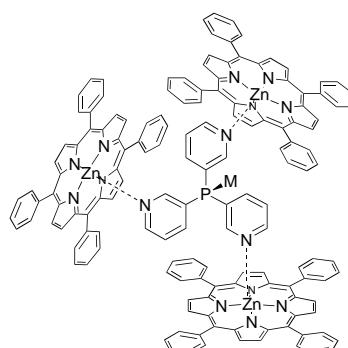
First Example of Coexistence of Thermal Spin Transition and Liquid-Crystal Properties

Stichwörter: Eisen • Flüssigkristalle • Metallomesogene • Spinumkehr



Die erzwungene Dissoziation eines von zwei Pyridylphosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen, die infolge sterischer Abstoßung erfolgt, wenn Zn^{II}-Porphyrin-Einheiten an die N-Atome dieser Liganden binden, bestimmt die katalytischen Eigenschaften der eingekapselten Komplexe (siehe Formelbild). Diese zeigen erhöhte katalytische Aktivität bei palladiumkatalysierten Heck-Reaktionen und rhodiumkatalysierten Hydroformylierungen. M = Metallkomplex-Fragment.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4271–4274

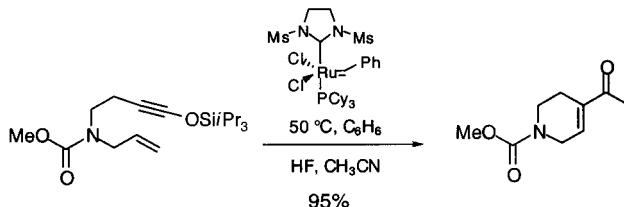


V. F. Slagt, J. N. H. Reek,* P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen 4401–4404

Assembly of Encapsulated Transition Metal Catalysts

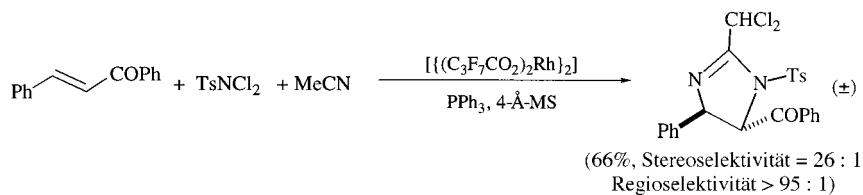
Stichwörter: Homogene Katalyse • Porphyrinoide • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

Eine mechanistisch interessante Beteiligung von Siloxyalkinen wurde bei der intramolekularen Ru-katalysierten Metathese mit terminalen Alkenen beobachtet (siehe Schema; Ms = Methansulfonyl). Mit einer anschließenden Protodesilylierung kombiniert, stellt diese Reaktion eine neue Methode für die Synthese hoch funktionalisierter Enone ausgehend von einfachen acyclischen Vorstufen dar. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wurde durch die Synthese einer Reihe von heterocyclischen und polycyclischen Verbindungen demonstriert.



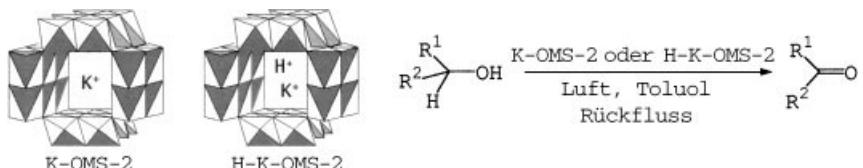
Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4274–4277

Eine elektrophile Dreikomponentenreaktion überführt Olefine in Imidazolin- bzw. Diaminderivate (siehe Schema). Als Katalysator wurde dimeres Rhodium(II)-heptafluorbutyrat (2 Mol-%) und als Stickstoffquellen *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid (*Ts*NCl₂) sowie Acetonitril verwendet. Dabei wurden, bei mäßigen bis guten Ausbeuten (45–82 %), hohe Regio- und Stereoselektivitäten erzielt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4277–4280

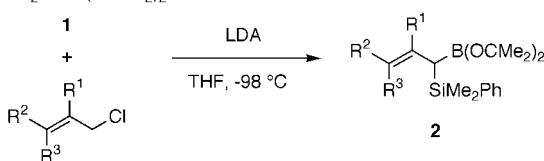
Die gemischtvalenten, oktaedrisch aufgebauten Manganmolekularsiebe K-OMS-2 und H-K-OMS-2 katalysieren die Oxidation einer Vielzahl an Alkoholen mit einer Selektivität von 100 % und einem Umsatz in den meisten Fällen von 90–100 %. Die Reaktion (siehe Schema) ist aerob, katalytisch, mild, effizient, stabil, kostengünstig, selektiv und umweltfreundlich.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4280–4283

Silylborylreagentien für die organische Synthese: 1-Silyl-1-boryl-2-alkene **2** wurden in effizienter Weise durch geminale Difunktionalisierung von α -Chlorallyllithiumverbindungen mit (Dimethylphenylsilyl)(pinacolato)boran **1** hergestellt (LDA = Lithiumdiisopropylamid). In Gegenwart von Lewis-Säuren können mit den Reagentien **2** Acetale und Aldehyde zu (*E*)-4-Alkoxyalkenylboronaten allyliert werden; nach Erhitzen zusammen mit Aldehyden (ohne Lewis-Säure) entstehen stereospezifisch (*Z*)-4-Hydroxyalkenylsilane.

PhMe₂Si—B(OCMe₂)₂



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4283–4286

M. P. Schramm, D. S. Reddy,
S. A. Kozmin * 4404–4407

Siloxalkyne – Alkene Metathesis: Rapid Access to Highly Functionalized Enones

Stichwörter: Enone • Homogene Katalyse • Metathese • Siloxalkyne • Synthesemethoden

G. Li,* H.-X. Wei, S. H. Kim,
M. D. Carducci 4407–4410

A Novel Electrophilic Diamination Reaction of Alkenes

Stichwörter: Aminierungen • Elektrophile Additionen • Homogene Katalyse • Rhodium • Stickstoffheterocyclen

Y.-C. Son, V. D. Makwana, A. R. Howell,
S. L. Suib * 4410–4413

Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves

Stichwörter: Alkohole • Heterogene Katalyse • Gemischtvalente Verbindungen • Mangan • Oxidationen

M. Shimizu,* H. Kitagawa, T. Kurashiki,
T. Hiyama * 4413–4416

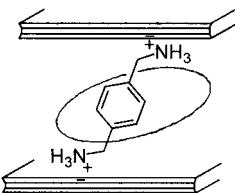
1-Silyl-1-boryl-2-alkenes: Reagents for Stereodivergent Allylation Leading to 4-Oxy-(*E*)-1-alkenylboronates and 4-Oxy-(*Z*)-1-alkenylsilanes

Stichwörter: Alkene • Allylierungen • Bor • Carbenoide • Silicium



Als eine Alternative zur Rotaxanmethode können mit organischen Kationen modifizierte Tone für eine effiziente Templatsynthese von Makrocyclen (Ring in der schematischen Darstellung) genutzt werden. Die Schritte der Synthese im Einzelnen: Herstellung eines Tones mit Säulenstruktur unter Verwendung von *p*-Xylylendiamin-Dihydrochlorid, Einbau von neutralem *p*-Xylylendiamin, Reaktion des neutralen *p*-Xylylendiamins mit Isophthaloylchlorid zum gewünschten makrocyclischen Tetraamid und schließlich Extraktion des Produkts aus dem Ton.

Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4286–4288

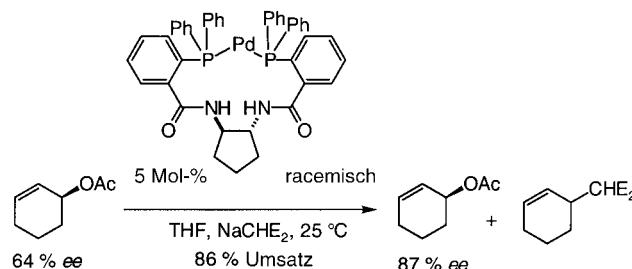


V. Georgakilas, D. Gournis,
D. Petridis* 4416–4418

Organoclay Derivatives in the Synthesis
of Macrocycles

Stichwörter: Makrocyclen ·
Supramolekulare Chemie ·
Templatsynthesen · Through-Bond-
Wechselwirkungen · Tone

Eine Methode zur Vorhersage, ob ein enantiomerenreiner Katalysator für eine kinetische Racematspaltung prinzipiell geeignet ist, wird vorgestellt: Dafür wurde nicht ein racemisches, sondern ein enantiomerenangereichertes Substrat eingesetzt (siehe Schema; E = CO₂Me) und unter Bedingungen einer Reaktionskinetik pseudo-nullter Ordnung das Enantiomerenverhältnis des Substrats geändert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4289–4291

B. Dominguez, N. S. Hodnett,
G. C. Lloyd-Jones* 4419–4421

Testing Racemic Chiral Catalysts for
Kinetic Resolution Potential

Stichwörter: Allylierungen ·
Asymmetrische Katalyse · Kinetische
Racematspaltung · Palladium



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

* Korrespondenzautor

Das Titelbild wurde von Erik Zuidema und Vincent Slagt angefertigt.



BÜCHER

Oxygen	Carl Djerassi, Roald Hoffmann	W. Koch 4423
Carbohydrates in Chemistry and Biology	Beat Ernst, Gerald W. Hart, Pierre Sinaÿ	H. S. Conradt 4424
Sciences of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations	E. Jim Thomas	J. Mulzer 4425
Electron Transfer in Chemistry	Vincenzo Balzani	S. R. Waldvogel, C. Mück-Lichtenfeld 4426
The Amide Linkage	Arthur Greenberg, Curt M. Breneman, Joel F. Liebman	T. Lectka 4429
High-Throughput Synthesis	Irving Suholeiki	J. Rademann 4430
NMR Imaging of Materials	Bernhard Blümich	K. Momot 4431



<http://www.vuw.ac.nz/~teespitt/essentials/>,
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/>,
<http://www.whfreeman.com/stryer4/>

Lehrbücher mit Websites

R. Breinbauer 4432

SERVICE

• VIPs	4238	• Stichwortregister	4436
• Inhalt der Schwestern-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	4433	• Autorenregister	4437
• Veranstaltungen	4251, 4252	• Vorschau	4438
• Stellenanzeigen	A163		

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

Heft 21, 2001 wurde am 31. Oktober online veröffentlicht.