

ANGEWANDTE CHEMIE

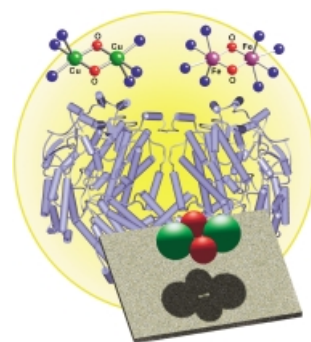
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/7

Seite 1123–1304

TITELBILD

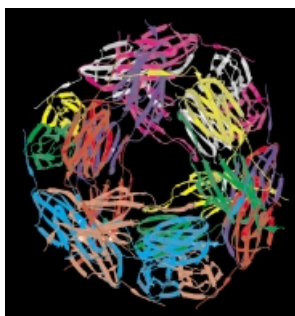
Das Titelbild zeigt je ein Beispiel für einen $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplex mit dem rautenförmigen $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern sowie ein Multimetallenzym (Hydroxylase-Baustein der Methan-Monooxygenase, im Hintergrund), das nicht zur Gruppe der Häm-Proteine gehört. Obwohl solche rautenförmigen $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne bei mehrwertigen Mangankomplexen schon länger bekannt sind, wurden sie erst kürzlich bei synthetischen Kupfer- und Eisenkomplexen nachgewiesen. Trotz unterschiedlicher Elektronenstrukturen, die durch experimentelle und theoretische Untersuchungen bestätigt wurden, zeigen $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne analoge kovalente Metall-Oxo-Bindungen und eine ähnliche Neigung zum Abstrahieren von Wasserstoffatomen bei Substraten. Die Kenntnisse über die Biokatalyse wurden durch die Isolierung und die umfassende Charakterisierung der $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe wesentlich erweitert. Insbesondere haben die Untersuchungsergebnisse zur Entwicklung neuer mechanistischer Vorstellungen geführt, wie Nichthäm-Multimetallenzyme, z. B. Methan-Monooxygenase, Fettsäure-Desaturase und Tyrosinase, Disauerstoffmoleküle aktivieren und damit viele unterschiedliche organische Umwandlungen katalysieren. Weitere Einzelheiten erfahren Sie im Aufsatz von L. Que, Jr. und W. B. Tolman auf Seite 1160 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Eine komplexe und hoch entwickelte Proteinmaschinerie ist an der Proteinfaltung in der Zelle beteiligt. Sie ermöglicht die Erhaltung des funktionellen Zustands von Proteinen unter Bedingungen, die normalerweise zu Entfaltung und Aggregation führen. Als Beispiel für ein solches System ist die Struktur des kleinen Hitzeschockproteins aus *Methanococcus jannaschii* dargestellt. Die prinzipiellen Eigenschaften dieser molekularen Chaperone, ihre Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und die zugrunde liegenden molekularen Mechanismen werden in diesem Aufsatz diskutiert.



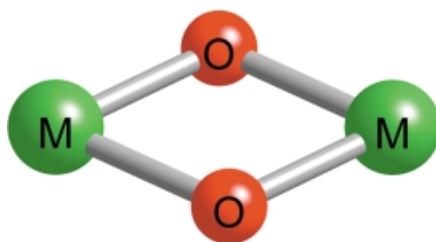
S. Walter, J. Buchner* 1142–1158

Molekulare Chaperone: zelluläre
Maschinen für die Proteinfaltung

Stichwörter: Chaperonproteine •
Proteinaggregation • Proteinfaltung •
Proteinstrukturen • Struktur-Aktivitäts-
Beziehungen

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1098–1113

Eisen- und Kupferrauten: Die Charakterisierung metastabiler Eisen- und Kupferkomplexe mit dem rautenförmigen Bis(μ -oxo)-Kern (siehe Bild) lieferte neue Einblicke in die Vorgänge bei der Sauerstoffaktivierung und -katalyse an Dimetallzentren in Proteinen. Detaillierte Untersuchungen haben gezeigt, dass Eisen- und Kupferkomplexe trotz unterschiedlicher Elektronenstrukturen eine Reihe von verwandten Strukturmerkmalen, spektroskopischen Eigenschaften und Reaktivitäten aufweisen.



L. Que, Jr.,* W. B. Tolman* . 1160–1185

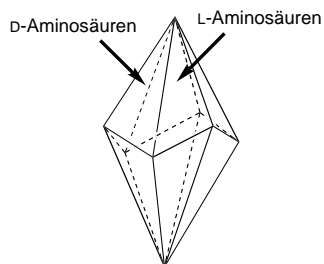
Biokatalytisch relevante rautenförmige Bis(μ -oxo)dimetall-Kerne in Kupfer- und Eisenkomplexen

Stichwörter: Bioanorganische Katalyse • Eisen • Kupfer • Metalloenzyme • Metall-Oxo-Komplexe • Sauerstoffaktivierung

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1114–1137

KURZAUFSATZ

Chiralität gab es, bevor sich Hände entwickelten: Die molekulare Chiralität ist ein faszinierendes Thema, das mit dem Ursprung des Lebens verknüpft ist. Dieser Kurzaufsatz stellt einige neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet vor, bei denen teilweise ältere Gedanken und Erfolge neu entdeckt wurden. Auch wird die Frage angesprochen, ob die Chiralität lebender Systeme von einer quantenmechanischen elektroschwachen Kraft oder von vertrauten chemischen Einflüssen, etwa der chiroselektiven Adsorption einiger Aminosäuren an Mineralien mit enantiomorphen Kristallflächen (siehe Grafik), ausgeht.



P. Cintas* 1187–1193

Die Chiralität lebender Systeme: Hilfe von Kristallen und Oligopeptiden

Stichwörter: Autokatalyse • Biomineralisation • Chiralität • Präbiotische Chemie • Ursprung des Lebens

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1139–1145

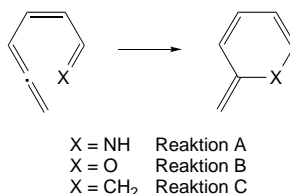
VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft). Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „<http://www.angewandte.de>“ abgerufen werden.

Semiconductor Nanohelices Templated by Supramolecular Ribbons	E. D. Sone, E. R. Zubarev, S. I. Stupp*	♦
Phase-Sensitive Supramolecular Chirogenesis in Bisporphyrin Systems	V. V. Borovkov,* T. Harada, Y. Inoue, R. Kuroda*	♦
The Stable Pentamethylcyclopentadienyl Cation	J. B. Lambert,* L. Lin, V. Rassolov	♦
Polymeric Surfactants for the New Millennium: A pH-Responsive, Zwitterionic, Schizophrenic Diblock Copolymer	S. Liu, S. P. Armes*	♦
Cyclo[8]pyrrole: A Simple-to-Make Expanded Porphyrin with No <i>meso</i> Bridges	D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler*	♦
Cyclotetrasilene Ion: A Reversible Redox System of Cyclotetrasilene Cation, Radical, and Anion	T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi*	
Synthese und Struktur von Na ₃ N	D. Fischer, M. Jansen*	



Eine erneute Betrachtung der Ergebnisse von Cossío und de Lera et al. zeigt, dass die Reaktionen A und B grundsätzlich pericyclisch ablaufen, auch wenn das einsame Elektronenpaar des Heteroatoms einen Einfluss ausübt. Es verringert den Energieaufwand für den Reaktionsweg, aber die wesentlichen Merkmale der disrotatorischen Elektrocyclisierung wie in Reaktion C bleiben erhalten.



J. Rodríguez-Otero,*
E. M. Cabaleiro-Lago 1195–1198

Electrocyclization of (Z)-1,2,4,6-Heptatetraene and its Heterosubstituted Analogues: Pericyclic or Pseudopericyclic?

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1147–1150

Unterschiedliche Annahmen und Voraussetzungen bei den Rechnungen von Rodríguez-Otero und Cabaleiro-Lago führten zu der gegenläufigen Interpretation des Mechanismus der Reaktionen A und B (siehe Schema). Dennoch sind die Autoren überzeugt, dass geometrische, elektronische, orbitaltheoretische und magnetische Kriterien deutlich machen, dass die Reaktionen A und B nach einem pseudopericyclischen Mechanismus ablaufen, während Reaktion C eine disrotatorische (aromatische) Elektrocyclisierung durchläuft.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1150–1152

A. R. de Lera,* F. P. Cossío* 1198–1200

Reply

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Aromatizität • Dichtefunktionalrechnungen • Elektrocyclische Reaktionen • Übergangszustände

ZUSCHRIFTEN

Immobilisierte Gold-Nanopartikel wurden durch Abscheidung auf einem makroporösen Film mit dreidimensionaler Ordnung erhalten. Die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz der Nanopartikel und die photonische Bandlücke des Films sind nach der Immobilisierung noch vorhanden und hängen vom Brechungsindex des umgebenden Mediums ab. Das Bild zeigt einen solchen Film vor (links) und nach der Beschichtung (rechts) mit Gold-Nanopartikeln.



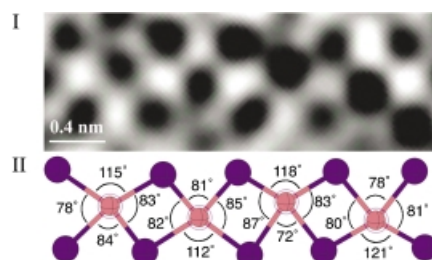
Z.-Z. Gu, R. Horie, S. Kubo, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato * 1201–1204

Fabrication of a Metal-Coated Three-Dimensionally Ordered Macroporous Film and its Application as a Refractive Index Sensor

Stichwörter: Gold • Kolloide • Nanostrukturen • Sensoren • UV/Vis-Spektroskopie

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1153–1156

In makroskopischem BaI₂ unbekannt: Ba-Koordinationszahlen 5 und 6 liegen in den eindimensionalen Kristallketten vor, die BaI₂ in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) bildet. Dies folgt aus hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (I). Im abgeleiteten Strukturmodell II sind die Bindungswinkel eingetragen, die für die äquatorialen BaI₄-Einheiten entlang der zentralen oktaedrischen eindimensionalen BaI₂-Kette in einer SWNT-Kapillare ermittelt wurden.



J. Sloan,* S. J. Grosvenor, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green 1204–1207

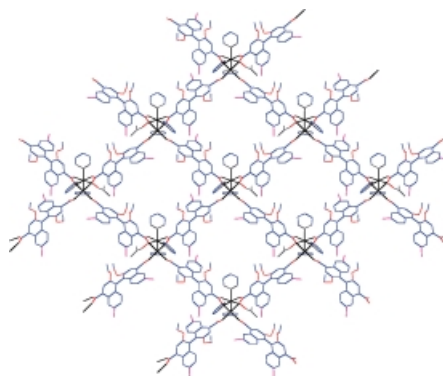
A One-Dimensional BaI₂ Chain with Five- and Six-Coordination, Formed within a Single-Walled Carbon Nanotube

Stichwörter: Barium • Elektronenmikroskopie • Halogenide • Nanoröhren

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1156–1159



Ein chirales 2D-Koordinationsnetzwerk bildet die Grundstruktur eines Zeolith-ähnlichen porösen Feststoffes mit Metall-Carboxylat-Koordination. Zum Aufbau werden enantiomerenreine Dicarboxylat-Brückenliganden verwendet. Eine Ethoxy-geschützte BINOL-Funktionalität ragt in die chiralen Hohlräume (siehe Bild).



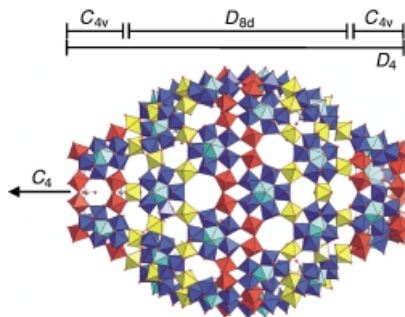
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1159–1162

Y. Cui, O. R. Evans, H. L. Ngo,
P. S. White, W. Lin * 1207–1210

Rational Design of Homochiral Solids
Based on Two-Dimensional Metal
Carboxylates

Stichwörter: Chiralität •
Koordinationspolymere • Kristall-
Engineering • Supramolekulare Chemie •
Zeolithanaloga

Molybdän-Monster: Die Herstellung eines gewaltigen Molybdän-Clusters wird beschrieben, wobei große Untereinheiten jeweils unterschiedliche lokale Symmetrien aufweisen (die Farben im Bild repräsentieren die kleineren Molybdat-Fragmente). Verknüpft werden diese Molybdat-Fragmente durch einen „Split-and-Link“-Prozess auf vielfältige Arten, wobei geringfügige Änderungen in den Randbedingungen, insbesondere die das Wachstum kontrollierenden Redox-Einflüsse, aber auch die H^+ -Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess haben.



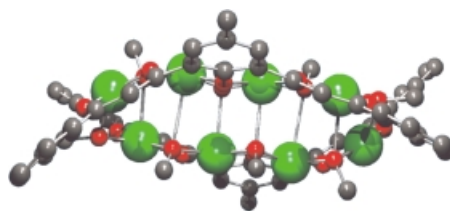
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1162–1167

A. Müller,* E. Beckmann, H. Bögge,
M. Schmidtman, A. Dress . 1210–1215

Inorganic Chemistry Goes Protein Size:
A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating
Nanochemistry by Symmetry Breaking

Stichwörter: Nanostrukturen •
Polyoxometallate • Selbstorganisation •
Symmetriebruch • Topologien

Wie ein Raumschiff sieht der Cu_8 -Cluster aus (siehe Bild), der entsteht, wenn zwei lineare $[Cu_4^{II}]$ -Einheiten verknüpft werden, welche zuvor in Gegenwart eines fünfzähligen O-Liganden als Templat zusammengesetzt wurden. Der Kern dieses Clusters weist für die Familie von magnetisch gekoppelten Cu-Aggregaten eine vollständig neue Topologie auf. Die Alkoxid-verbrückten achtkernigen Einheiten sind untereinander durch Nitratliganden verbunden; diese Art von Cluster-Polymer ist bislang ohne Beispiel.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1168–1170

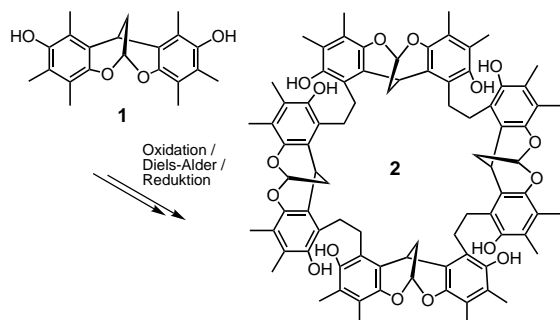
G. Aromí, P. Gamez, O. Roubeau,
H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Driessen,
J. Reedijk * 1216–1218

Ligand-Templated Four-Metal Chains
Dimerize into a Unique $[Cu^{II}_8]$ Cluster

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Kupfer • Magnetochemie •
Supramolekulare Chemie •
Templateffekte

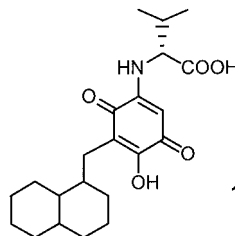


Sicher nicht so gesund wie Vitamin E ist das α -Tocopherol-Derivat **1**, dessen Struktur einem „Siamesischen Zwillingsspaar“ entspricht. Dafür lassen sich aber alle wichtigen Reaktionen von α -Tocopherol mit **1** gleich zweimal durchführen. Die Umsetzung von **1** in einer dreistufigen Reaktionsfolge aus Oxidation, Hetero-Diels-Alder-Reaktion und Reduktion eröffnet zudem einen Zugang zu neuartigen calixarenartigen Makrocyclen wie **2**.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1171–1173

Zentrale Wachstumsregulatoren von Blut- und Lymphgefäßen wie die Tie-2- und VEGF-3-Rezeptortyrosinkinasen spielen entscheidende Rollen bei Tumorstadium und -metastasierung. Eine neue Klasse von Inhibitoren dieser signaltransduzierenden Proteine und der IGF1R-Kinase (z. B. **1**) wurde aus einer von einem Naturstoff abgeleiteten Substanzbibliothek identifiziert. Diese Befunde eröffnen neue Möglichkeiten für die Entwicklung von Tumortheraeutika.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1174–1178

T. Rosenau, A. Potthast, A. Hofinger,
P. Kosma* 1219–1221

Calixarenartige Makrocyclen durch
Oxidation phenolischer Vitamin-E-
Derivate

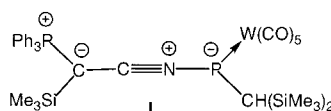
Stichwörter: Cycloadditionen • Diels-
Alder-Reaktionen • Makrocyclen •
Spiroverbindungen • Vitamin E

P. Stahl, L. Kissau, R. Mazitschek,
A. Giannis,* H. Waldmann* 1222–1226

Naturstoffanaloga als
Tyrosinkinasen-Inhibitoren: Identifikation
von IGF1R-, Tie-2- und VEGFR-3-
Inhibitoren

Stichwörter: Angiogenese •
Kombinatorische Chemie • Naturstoffe •
Tumortheraeutika • Tyrosinkinasen

Überraschend „heiß“ ist der intermediär gebildete Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex **I**, der durch terminale Addition eines elektrophilen Phosphandiyl-Komplexes an das Nitril-Stickstoffatom eines Ylides gebildet wird. Durch eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition mit einer *P*-Phenylgruppe konnte **I** unter Bildung eines neuartigen Tricyclus abgefangen werden.



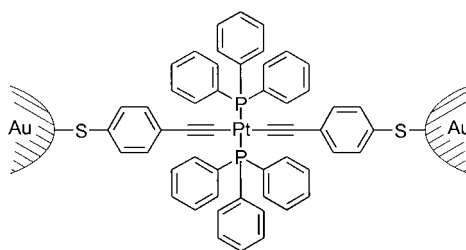
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1186–1188

N. Hoffmann, P. G. Jones,
R. Streubel* 1226–1228

Intramolekulare [3+2]-Cycloaddition
eines Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes
an die *P*-Phenylgruppe eines Wittig-
Ylides

Stichwörter: Cycloadditionen •
1,3-Dipole • Phosphorheterocyclen •
Stickstoffheterocyclen • Ylide

Ein weiteres Bauelement für die molekulare Elektronik: Die Herstellung eines Einzelmolekülisolators gelang durch Immobilisierung eines Platin(II)-Komplexes zwischen zwei Goldelektroden (siehe Bild). Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Anordnung verlaufen wie bei einem typischen Isolator und zeigen eine Tunnelbarrierrhöhe von 2.5 eV an.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1183–1186

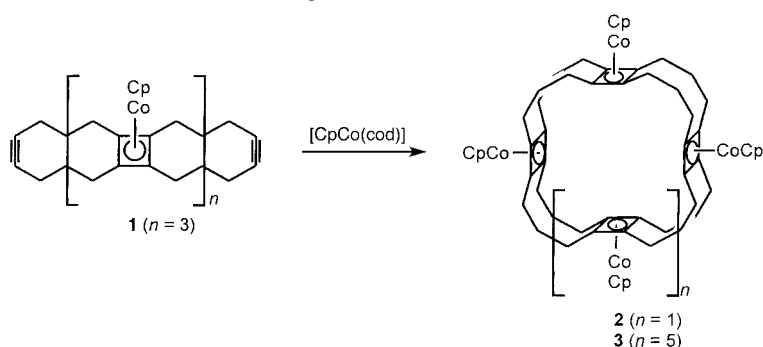
M. Mayor,* C. von Hänisch,
H. B. Weber,* J. Reichert,
D. Beckmann 1228–1231

Ein *trans*-Platin(II)-Komplex als
Einzelmolekülisolator

Stichwörter: Einzelmoleküle •
Elektronentransport • Isolatoren •
Molekulare Elektronik • Platin



Der gezielte Aufbau von Cyclophanen, die metallorganische π -Systeme enthalten, wird durch die 1,6-Cyclodecadiin-Einheiten enthaltende Verbindung **1** möglich (cod = Cyclooctadien): Durch intra- und intermolekularen Ringschluss bilden die flexiblen Zehnring-Einheiten Tetramere **2** bzw. Octamere **3**.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1181–1183

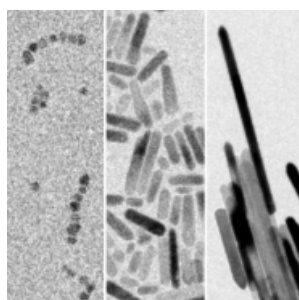
R. J. Schaller, R. Gleiter,* J. Hofmann,
F. Rominger 1231–1234

Gürtelförmige Makrocyclen mit vier und acht (Cyclopentadienyl)-(cyclobutadienyl)cobalt-Bausteinen durch stufenweise Oligomerisierung von 1,6-Cyclodecadiin-Einheiten

Stichwörter: Alkine • Cobalt • Cycloadditionen • Cyclophane • Makrocyclen



Orientierte Anlagerung macht's möglich: Einkristalline ZnO-Nanostäbchen von bis zu 500 nm Länge lassen sich schrittweise aus quasisphärischen Nanoteilchen herstellen. Erst nach der Bildung perlenkettenartiger Strukturen (Bild links) schließen sich die aggregierten Partikel beim Erhitzen zu Nanostäbchen zusammen (Bild Mitte und rechts).



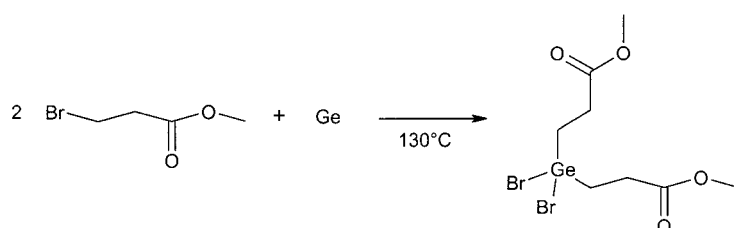
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1188–1191

C. Pacholski, A. Kornowski,
H. Weller* 1234–1237

Selbstorganisation von ZnO: von Nanopartikeln zu Nanostäbchen

Stichwörter: Kolloide • Kristallwachstum • Nanostrukturen • Oxide • Zink

Kinetische Hemmung aufgehoben: Die gezielte Knüpfung von Ge-E-Bindungen (E = Halogen, C) ist bereits bei 130°C durch direkte Synthese aus aktiviertem Germanium möglich. Alkylbromide mit einer zusätzlichen Carbonylfunktion (siehe Schema) können kontrolliert zu Dibromdiorganylgermanen umgesetzt werden.



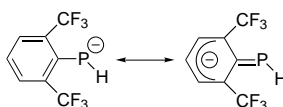
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1178–1180

S. Schlecht* 1237–1239

Selektive Direktsynthese funktionalisierter Dialkylgermane aus lösungchemisch aktiviertem Germanium

Stichwörter: Amorphe Materialien • Direktsynthesen • Germanium • Hauptgruppenelemente

Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl(Ar_f)-Substituenten stabilisieren ein nacktes zweifach koordiniertes Phosphor-Anion (siehe Schema) in dem primären Phosphanidsalz $[\text{K}([15]\text{Krone-5})_2][\text{Ar}_f\text{PH}]$ sowohl im festen Zustand als auch in Lösung.



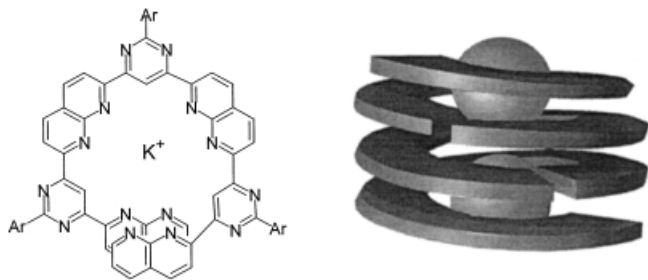
V. L. Rudzevich, H. Gornitzka,
K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos,
G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko,
G. Bertrand* 1241–1243

The First „Naked“ Primary Phosphanide anion $[\text{ArPH}]^-$

Stichwörter: Acidität • Anionen • Koordinationschemie • Phosphanide • Phosphor

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1193–1195

Alternierende Naphthyridin-Pyrimidin-Stränge sind zur Selbstorganisation in eine helicale Konformation mit stark polarem Hohlraum fähig. Metall- und Ammonium-Kationen fördern als Effektoren das Wachstum dieser supramolekularen Einheiten. Es entstehen polymolekulare Stapel (siehe Bild), die als Fasern im Elektronenmikroskop sichtbar sind und deutlich Merkmale von Ionenkanälen tragen.



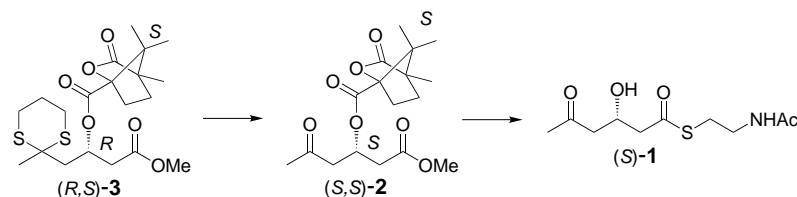
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1195–1198

A. Petitjean, L. A. Cuccia,
J.-M. Lehn,* H. Nierengarten,
M. Schmutz 1243–1246

Cation-Promoted Hierarchical Formation
of Supramolecular Assemblies of Self-
Organized Helical Molecular Components

Stichwörter: Helicale Strukturen •
Heterocyclen • Kationen •
Selbstorganisation • Supramolekulare
Chemie

Konfiguration aufgeklärt: Die Konfiguration potentieller Substrate bei der enzymatischen Synthese von 6-Methylsalicylsäure, (*R*)-**1** und (*S*)-**1**, wurde durch die Kristallstrukturanalyse ihrer Intermediate (*S,S*)-**2** (siehe Bild) und (*S,S*)-**3** (nicht dargestellt) bestimmt.




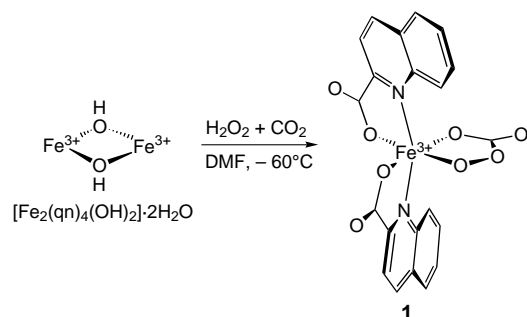
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1198–1202

K.-M. Cheung, S. J. Coles,
M. B. Hursthouse, N. I. Johnson,
P. M. Shoolingin-Jordan* ... 1246–1250

The Determination of the Absolute
Configurations of Diastereomers of (*S*)-
Camphanoyl 3-Hydroxy-5-oxohexanoic
Acid Derivatives by X-ray
Crystallography

Stichwörter: Chirale Auxiliare •
Enzyme • Konfigurationsbestimmung •
Polyketide • Röntgenbeugung

 **Stabilisierung eines Peroxocarbonatliganden** durch Bildung eines fünfgliedrigen Chelatrings: Durch Reaktion eines Bis(*u*-hydroxo)diseisen(III)-Komplexes mit H₂O₂ und CO₂ wurde der einkernige Komplex **1** synthetisiert, der erste kristallographisch charakterisierte Übergangsmetallkomplex mit einem Peroxocarbonatliganden. Die Bildung der Peroxocarbonatereinheit in **1** erfolgt durch nucleophile Addition eines Peroxidations an CO₂. Hqn = Chinaldinsäure.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1202–1205

K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami,
H. Furutachi, S. Ogo, M. Suzuki,*
A. Uehara, Y. Maeda, Y. Watanabe,*
T. Kitagawa* 1250–1253

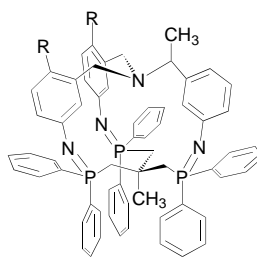
A New Mononuclear Iron(III) Complex
Containing a Peroxocarbonate Ligand

Stichwörter: Eisen • Peroxoliganden •
Raman-Spektroskopie •
Röntgenbeugung • Sauerstoffaktivierung



Chiralität für den Propeller: Bei der Herstellung von chiralen Käfigen mit Propeller-artigem Aufbau und Pseudo- C_3 -Symmetrie (siehe Bild; R = H, Cl) lässt sich durch Kontrolle der topologischen Asymmetrie ein ausgezeichneter Chiralitätstransfer erzielen. Zwei tripodale Einheiten werden durch drei P=N-Bindungen verknüpft, ein „Tripod-Tripod-Kupplungsprozess“, der von einer bemerkenswerten dreifachen Stickstoffabspaltung begleitet ist.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1205–1208

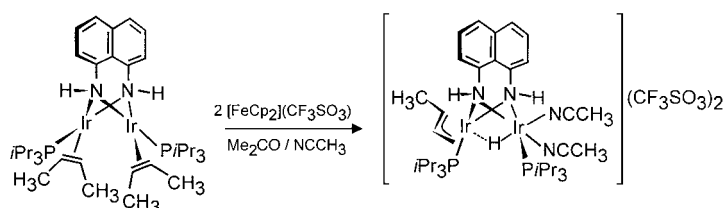


M. Alajarín,* C. López-Leonardo,
A. Vidal, J. Berná,
J. W. Steed* 1253–1256

Helical Sense Bias Induced by Point
Chirality in Cage Compounds

Stichwörter: Chiralität • Helicale
Strukturen • Käfigverbindungen •
Kooperative Effekte • Phosphazene

Aufhebung der Metall-Metall-Wechselwirkungen bei d^8d^8 -Diiridium-Komplexen durch Oxidation geht mit C-H-Aktivierung und oxidativer Addition eines Alkenliganden einher. Bezüglich dieses Liganden wurde eine bemerkenswerte Substratselektivität festgestellt (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1208–1211

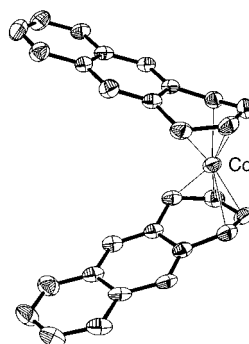
M. V. Jiménez, E. Sola, J. Caballero,
F. J. Lahoz, L. A. Oro* 1256–1259

Alkene C–H Activations at Dinuclear
Complexes Promoted by Oxidation

Stichwörter: C-H-Aktivierung •
Hydridliganden • Iridium • Metall-
Metall-Wechselwirkungen • Oxidationen

Zwei Dinge sind bemerkenswert an Bis-(anthracen)cobaltat(1–) (siehe Bild): 1) Es ist der erste homoleptische Anthracen-Übergangsmetall-Komplex, der durch eine konventionelle Synthese im präparativen Maßstab erhalten wurde. 2) Es ist der erste anionische Komplex eines späten Übergangsmetalls, der nur aromatische Kohlenwasserstoffe als Liganden enthält.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1211–1215



W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr.,
J. E. Ellis* 1259–1263

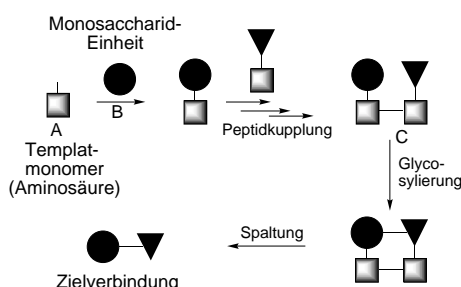
Bis(1,2,3,4- η^4 -anthracene)cobaltate(1–)

Stichwörter: Arenliganden • Cobalt •
Dienliganden • Isocyanidliganden •
Phosphanliganden



Im Reißverschlussverfahren wurden Disaccharide synthetisiert, indem Glycosyldonor und -acceptor an einem als Templat dienenden, festphasengebundenen Peptidgerüst zur Reaktion gebracht wurden (siehe schematische Darstellung). Das Peptidtemplat beeinflusst bei dieser effizienten Disaccharid-Synthese die Stereoselektivität der Glycosylierung.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1215–1218

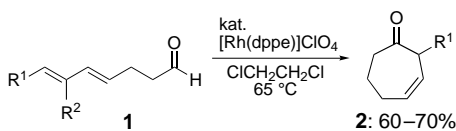


D. R. Greenwell, A. F. Ibnouzaki,
S. L. Warriner* 1263–1266

Peptide-Templated Saccharide Synthesis
on a Solid Support

Stichwörter: Festphasensynthesen •
Kohlenhydrate • Peptide •
Synthesemethoden • Templat-synthesen

Die Größe des Rings, der bei der Rh^{I} -katalysierten intramolekularen Hydroacylierung von 4,6-Dienalen **1** gebildet wird, hängt von zwei Faktoren ab: Cycloheptonone **2** entstehen als Hauptprodukt, wenn sich an C7 ein Substituent befindet (siehe Schema), anderenfalls führt die Reaktion bevorzugt zu Fünfring-Produkten. Auch die 6*E*-Konfiguration führt vorzugsweise zu Cycloheptononen, während die 6*Z*-Konfiguration wiederum Cyclopentanonderivate zur Folge hat. dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan.



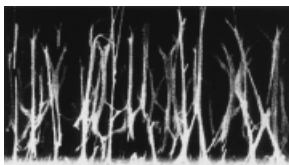
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1218–1221

Y. Sato, Y. Oonishi,
M. Mori * 1266–1269

A New Method for the Synthesis of Cycloheptonones by Rh^{I} -Catalyzed Intramolecular Hydroacylation of 4,6-Dienals

Stichwörter: Aldehyde • Cyclisierungen • Diene • Hydroacylierungen • Rhodium

Ein Wasser-Kontaktwinkel von über 170° kennzeichnet die Oberfläche von unbehandelten, ausgerichteten Polyacrylnitril(PAN)-Nanofasern (das Bild zeigt einen Querschnitt durch die Nanofasern direkt nach der Synthese). Die Nanofasern wurden mittels einfachem Extrudieren einer PAN-Lösung durch ein anodisches Aluminiumoxidtemplat in die Ausfäll-Lösung erhalten. Die Faktoren, die die Hydrophobie ausgerichteter Nanostrukturen bestimmen, werden diskutiert.



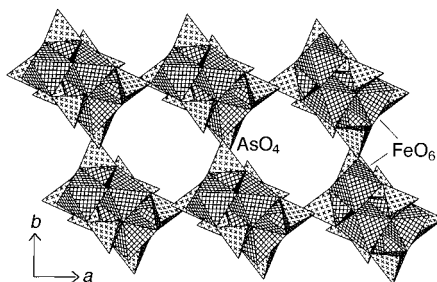
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1221–1223

L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song,
L. Jiang,* D. Zhu 1269–1271

Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers

Stichwörter: Elektronenmikroskopie • Hydrophober Effekt • Nanostrukturen • Oberflächenchemie

Aus Eins mach Drei: Eisenarsenatoxalat, hergestellt als eindimensionaler Kristall, ließ sich einfach zu zweidimensionalen und gemischtvalenten ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) dreidimensionalen Eisenarsenatkristallen umwandeln (siehe Bild). Durch die sequenzielle Kristallisation konnte gezeigt werden, wie sich offene Architekturen von niedrigen nach höheren Dimensionen aufbauen lassen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1224–1226

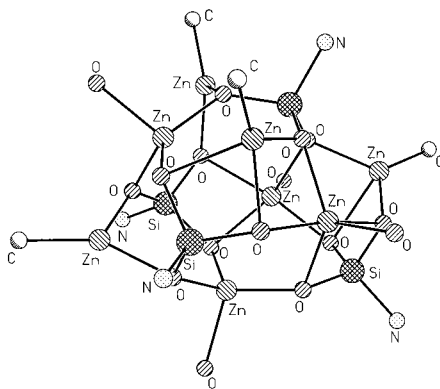
S. Chakrabarti,
S. Natarajan * 1272–1274

A Reactive Intermediate in the Synthesis of Iron Arsenates: Synthesis of the First One-Dimensional Iron Arsenate Oxalate and Its Transformation into Two- and Three-Dimensional Iron Arsenates

Stichwörter: Eisen • Festkörperstrukturen • Gemischtvalente Verbindungen • Kristallwachstum • Mikroporöse Materialien



Zinkatome in drei unterschiedlichen Koordinationsmodi und chemisch verschiedenen Koordinationssphären sind bei der Titelverbindung zu erkennen (siehe Struktur). Diese achtkernige Zink-Silicium-Verbindung wurde durch Zugabe von Me_2Zn zu $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)$) im Molverhältnis 2:1 in THF/Hexan bei Raumtemperatur erhalten. Die Methode ermöglicht auch die Synthese größerer Aggregate.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1226–1229

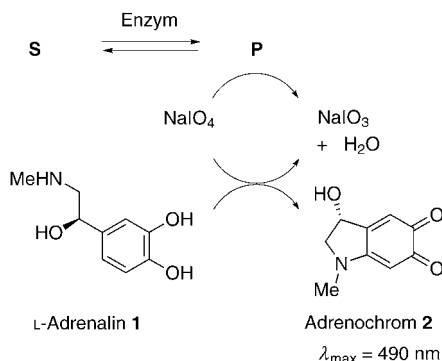
G. Anantharaman, H. W. Roesky,*
J. Magull 1274–1277

$[\text{Zn}_4(\text{thf})_4(\text{MeZn})_4(\text{O}_3\text{SiR})_4]$ ($\text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)$), A Compound Containing Trigonal-Planar, Tetrahedral, and Trigonal-Bipyramidal Metal Atoms: A New Route to Larger Aggregates

Stichwörter: Aggregation • Käfigverbindungen • Silicium • Zink

Das senkt den Adrenalinspiegel:

Aufbauend auf der Rücktitration von NaIO_4 mit L-Adrenalin **1** wurde ein vielseitiger Hochdurchsatz-Enzymassay entwickelt. Die Enzymaktivität äußert sich in einer Verringerung der Konzentration an NaIO_4 infolge der Reduktion durch das Produkt **P** der Enzymreaktion; bei der Umsetzung von restlichem NaIO_4 mit **1** entsteht der rote Farbstoff Adrenochrom **2**.



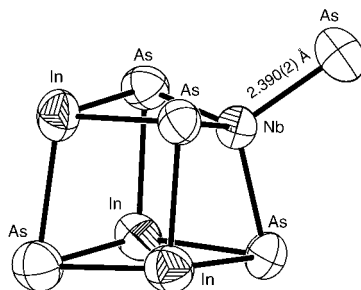
D. Wahler, J.-L. Reymond* · 1277–1280

The Adrenaline Test for Enzymes

Stichwörter: Enzymassays · Hochdurchsatz-Screening · Hydrolasen · Lipasen · Phytasen

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1229–1232

Ein Zintl-Cuban, in dem drei Indium-, vier Arsen- und ein Niobatom die Würfecken besetzen, weist auch noch einen „Henkel“ in Form eines fünften Arsenatoms auf; dieses ist über eine Mehrfachbindung mit der „Niob-Ecke“ verknüpft (siehe Struktur).



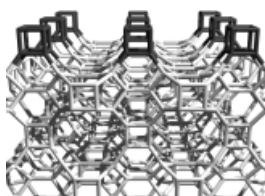
F. Gascoin, S. C. Sevov* · 1280–1282

Cubane with a Handle:
 $[\{\text{In}_3\text{As}_4\text{Nb}\}-\text{As}]^{7-}$ in $\text{Cs}_7\text{NbIn}_3\text{As}_5$

Stichwörter: Arsen · Festkörperstrukturen · Mehrfachbindungen · Polyanionen · Zintl-Phasen

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1232–1234**Neue Erkenntnisse über das Kristallwachstum**

beim siliciumreichen Zeolith Beta C wurden durch Computersimulation gewonnen. Die Gegenwart von Doppel-Viererringen könnte demnach das Kristallwachstum erleichtern (siehe Bild), wobei zwei verschiedene Topologien der äußeren Oberflächen möglich sind. Die Ergebnisse der Rechnungen sind nicht nur in Einklang mit früheren experimentellen Beobachtungen, sondern können für diese auch Erklärungen liefern.



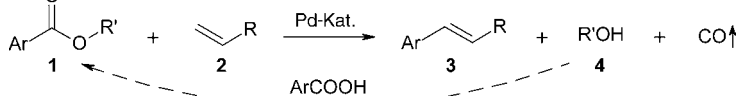
B. Slater,* C. R. A. Catlow, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor · 1283–1285

Surface Structure and Crystal Growth of Zeolite Beta C

Stichwörter: Computerchemie · Kristallwachstum · Oberflächenchemie · Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1235–1237

Einfach und sauber: Eine neuartige, Palladium(0)-katalysierte Heck-Olefinierung unter Decarbonylierung der aktivierten Ester von Aryl-, Heteroaryl- und Vinylcarbonsäuren eröffnet die Möglichkeit, die Heck-Olefinierung vollkommen ohne Abfallprodukte durchzuführen (siehe Schema).



L. J. Gooßen,* J. Paetzold · 1285–1289

Pd-Catalyzed Decarbonylative Olefination of Aryl Esters: Towards a Waste-Free Heck Reaction

Stichwörter: Arene · Ester · Heck-Reaktion · Homogene Katalyse · Palladium

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1237–1241

Die Stabilisierung von Elektronen-Loch-Paaren für mehr als zwölf Monate bei Raumtemperatur wurde erreicht durch Okklusion von Biphenyl im Zeolith Al-ZSM-5 (siehe Bild). Die ungepaarten Elektronen sind im Zeolithgerüst in der Nähe der eingeschlossenen Biphenylmoleküle lokalisiert. Es wurde für das stabilisierte Elektronen-Loch-Paar ein ferromagnetischer Grundzustand festgestellt.



A. Moissette,* H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, C. Brémard · 1289–1292

Electron-Hole Pairs Stabilized in Al-ZSM-5 Zeolites

Stichwörter: Biphenyl · Elektronentransfer · EPR-Spektroskopie · Raman-Spektroskopie · Zeolithe

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1241–1244

Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Inhalt

Morde, Macht, Moneten	Dierck Raabe	<i>R. D. Fischer</i> 1293
Drug Targeting	Dirk K. F. Meijer	<i>R. Duncan</i> 1294
The Biochemistry of Cell Signalling	Ernst J. M. Helmreich	<i>C. Herrmann</i> 1295
Operators and Promoters	Harrison Echols, Carol A. Gross	<i>B. Müller-Hill</i> 1296
Principles and Practice of Analytical Chemistry	F. W. Fifield, D. Kealey	<i>W. Frenzel</i> 1296
Encyclopedia of Chromatography	Jack Cazes	<i>T. Welsch</i> 1298
Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry	James Grimshaw	<i>B. Speiser</i> 1299
Medicinal Chemistry into the Millennium	Malcolm M. Campbell, Ian S. Blagbrough	<i>T. Böhme</i> 1300



WEB SITES

http://vigen.biochem.vt.edu/xpd/xpd.htm	Die Phosphorylation-Site-Datenbank – ein wertvolles Werkzeug für Biologen und Biochemiker?	<i>H. Waldmann, L. Kissau</i> 1301
---	--	--

SERVICE

• VIPs	1126	• Stellenanzeigen	A49
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der Angewandten	1137 – 1139	• Stichwortregister	1302
		• Autorenregister	1303
• Wer? Was? Wo?	A43 – 47	• Vorschau	1304

Heft 5, 2002 wurde am 7. März online veröffentlicht.
 Heft 6, 2002 wurde am 15. März online veröffentlicht.

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