

ANGEWANDTE CHEMIE

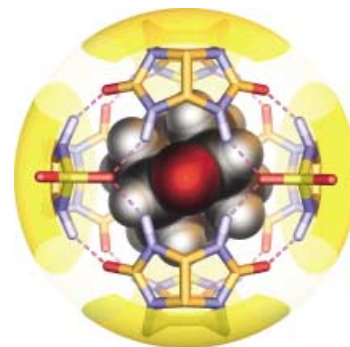
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/9

Seite 1513–1702

TITELBILD

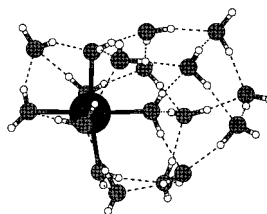
Das Titelbild zeigt Adamantan-2,6-dion in einer wasserstoffverbrückten Kapsel aus vier identischen Untereinheiten. Die Ketonfunktionen des Gastmoleküls (CPK-Modell, rot) sind an den strukturellen Nahtstellen an den jeweiligen Enden der Kapsel in Form von vergabelten Wasserstoffbrücken beteiligt. Mehr zu Verkapselungskomplexen erfahren Sie in dem Aufsatz von Rebek, Jr. et al. auf S. 1556 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Vor allem drei Gründe sind es, die die rechnerische Aufklärung von Clusterstrukturen erschweren: die schiere Größe der Cluster, die damit verbundene extrem hohe Zahl lokaler Energieminima und die immer wieder beobachtete diskontinuierliche Abhängigkeit des grundlegenden Aufbauprinzips der Cluster von ihrer Größe. Dabei können Strukturen wie die von Mikrohydratisierungscleistern des Natriumkations auftreten (siehe Bild), die intuitiv kaum zu verstehen sind. Ein exemplarischer Überblick über aktuelle Arbeiten zeigt, dass bis zu einem Verständnis solcher Strukturübergänge noch ein weiter Weg zurückzulegen ist.



B. Hartke * 1534–1554

Strukturübergänge in Clustern

Stichwörter: Aggregation •
Clusterverbindungen • Globale
Optimierung • Magische Zahlen •
Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1468–1487

Das Medium ist die Botschaft: Moleküle lassen sich im Innern von nichtkovalenten Wirtgerüsten verkapseln (siehe Bild) und können so bei Raumtemperatur und in Lösung reversibel vor dem Solvens und anderen Reagentien geschützt werden. Solche Verkapselungskomplexe zeigen eine Vielfalt von Eigenschaften und Funktionen, darunter die Fähigkeit zur chiralen Selektion, zur Weiterleitung optischer Signale sowie zur Polymerisation, Katalyse und Stabilisierung reaktiver Spezies.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1488–1508



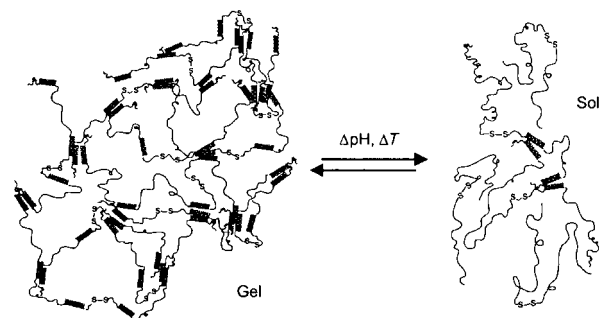
F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls,
J. Rebek, Jr. * 1556–1578

Molekulare Verkapselung

Stichwörter: Molekulare Erkennung •
Molekulare Kapseln •
Selbstorganisation • Wirt-Gast-Systeme

HIGHLIGHTS

Exakte Kettenlängen und Aminosäuresequenzen sowie definierte Faltungsmuster charakterisieren Struktur und Eigenschaften natürlicher Proteine. Fortschritte in der chemischen und biologischen Peptidsynthese ermöglichen eine bessere Kontrolle der Zusammensetzung und Struktur von künstlichen Proteinen und Peptidhybridmaterialien, wodurch neuartige Werkstoffe auf Peptidbasis, z. B. reversible Proteinhydrogele (siehe Bild), zugänglich werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1509–1513

H.-A. Klok * 1579–1583

Neue Materialien auf Peptidbasis:
Synthesekonzepte und potentielle
Anwendungen

Stichwörter: Biosynthese •
Festphasensynthesen • Peptide •
Proteine • Ringöffnende
Polymerisationen

VIPs

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

Synthese und Struktur von Na_3N

D. Fischer, M. Jansen* ♦

Synthesis and Characterization of a Digermanium Analogue of an Alkyne

M. Stender, A. D. Phillips,
R. J. Wright, P. P. Power* ♦

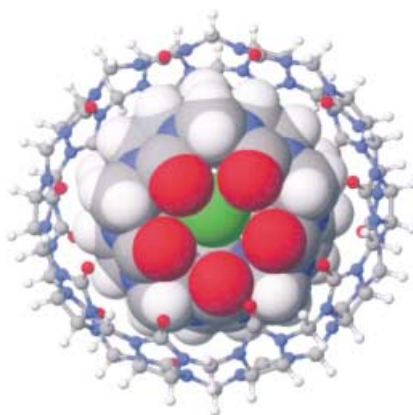
A Short Synthesis of (+)-13-Deoxyserratine

J. Cassayre, F. Gagosz,
S. Z. Zard* ♦

Catalytic Activity and Poisoning of Specific Sites on Supported Metal Nanoparticles

J. Hoffmann, V. Johánek,
J. Hartmann, J. Libuda,*
H.-J. Freund

Ein Kreisel in einer Halterung, das ist, vereinfacht ausgedrückt, ein Gyroskop. Ein „molekulares Gyroskop“, Gyroskan genannt (siehe Bild), wurde kürzlich synthetisiert. Oft werden solche Systeme als molekulare Maschinen bezeichnet – warum nicht als molekulares Spielzeug? Dass diese Begriffsbildung keinen negativen Beigeschmack haben muss, erläutert der Autor in diesem Beitrag.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1513–1515

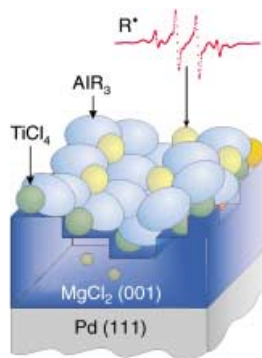
C. A. Schalley* 1583–1586

Von molekularen Gyroskopen,
Matroschka-Puppen und anderem
„Nano-Spielzeug“

Stichwörter: Cucurbiturile • Molekulare
Maschinen • Supramolekulare Chemie •
Wirt-Gast-Systeme

ZUSCHRIFTEN

Sind Radikale beteiligt? Für ein aktives Ziegler-Natta-Modellsystem wurde mit EPR-Spektroskopie unter Ultrahochvakuumbedingungen erstmals direkt gezeigt, dass die Aluminiumalkyl-initiierte Aktivierung des Titanzentrums im Falle des Trimethylaluminiums radikalisch verläuft (siehe Bild). Bei Verwendung des Ethylderivats ergaben sich dagegen keine Hinweise auf Radikale.



T. Risse,* J. Schmidt, H. Hamann,
H.-J. Freund 1587–1591

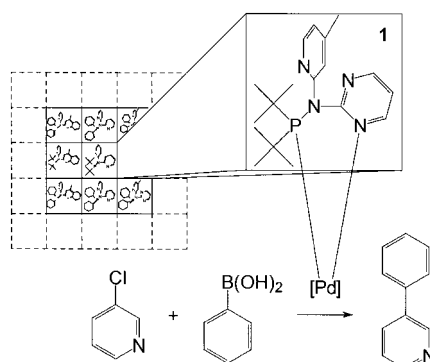
Direkte Beobachtung von Radikalen bei
der Aktivierung von Ziegler-Natta-
Katalysatoren

Stichwörter: EPR-Spektroskopie •
Heterogene Katalyse •
Oberflächenchemie • Ziegler-Natta-
Katalysatoren

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1517–1520



Die Parallelsynthese von Homogenkatalysatoren gelingt mit Liganden wie **1**. Sie koordinieren Metalle der Gruppe 10 unter Bildung eines Fünfringchelats (siehe Schema). Die entstehenden Metallkomplexe sind leistungsfähige Katalysatoren, die C(Aryl)-Chlor-Bindungen aktivieren und z.B. die Suzuki-Kupplung von 3-Chlorpyridin mit Phenylboronsäure zu 3-Phenylpyridin vermitteln.



T. Schareina, R. Kempe* ... 1591–1594

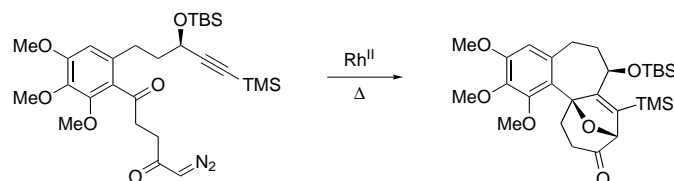
Kombinatorische Bibliotheken mit
P-funktionalisierten Aminopyridinen –
Liganden zur Herstellung effizienter
C(Aryl)-Cl-Aktivierungskatalysatoren

Stichwörter: C-C-Kupplungen •
C-Cl-Aktivierung • Chelate •
Kombinatorische Chemie •
N,P-Liganden

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1521–1523



Der Wirkstoff aus der Herbstzeitlose ist Colchicin, ein starkes Mitosegift, das schon seit dem 18. Jahrhundert gegen Gelenkschmerzen und Entzündungen bei Gichtanfällen verwendet und derzeit gegen eine Vielzahl anderer Krankheiten getestet wird. In einer bemerkenswerten Rh-katalysierten Domino-Transformation gelingt der Aufbau des kompletten Kohlenstoffgerüsts dieses wichtigen Alkaloids mit hoher Effizienz (siehe Schema). TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl.



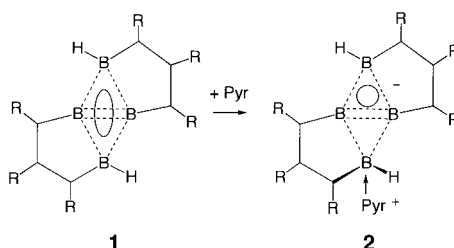
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1524–1526

T. Graening, W. Friedrichsen, J. Lex,
H.-G. Schmalz* 1594–1597

Ein einfacher Aufbau des Colchicingerüsts durch eine rhodiumkatalysierte Cyclisierungs/Cycloadditionskaskade

Stichwörter: Alkaloide • Cycloadditionen • Polycyclen • Rhodium • Ylide

Das rautenförmige Tetraboran(6) 1 und sein Pyridin-Addukt **2** sind die ersten aromatischen Verbindungen, in denen zwei π -Elektronen über vier bzw. drei Borzentren cyclisch delokalisiert sind (siehe Schema). Die beiden Verbindungen enthalten die kürzesten bislang beobachteten B-B-Abstände. R = SiMe₃, Pyr = 4-*tert*-Butylpyridin.



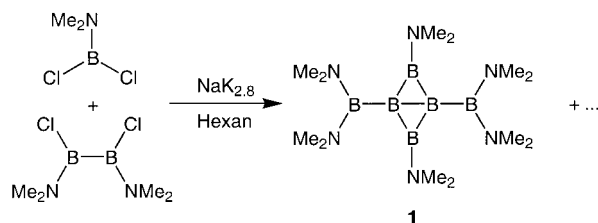
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1526–1529

C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler,
W. Massa, A. Berndt* 1597–1599

Aromatische Borane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen und sehr kurzen B-B-Abständen

Stichwörter: Aromatizität • Bor • Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenstruktur • Mehrzentrenbindungen

Bei der Reduktion von Dimethylaminodichlorboran und Dimethylaminodichlorboran(4) mit NaK_{2,8}-Legierung wurde das neue Tetraboran(4) **1** erhalten (siehe Schema). Die ungewöhnliche Bindungssituation in **1** wird anhand von Molekülorbitalrechnungen veranschaulicht.



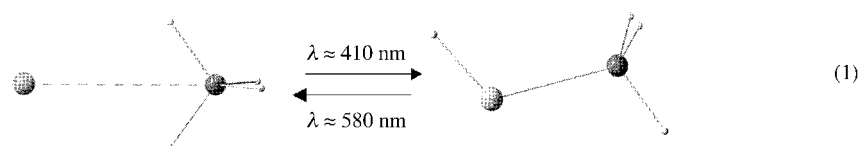
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1529–1532

A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow,
W. Siebert* 1600–1602

Ein planares, aromatisches bicyclo-Tetraboran(4)

Stichwörter: Aromatizität • Bor • Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenstruktur • Mehrzentrenbindungen

Photochemisch reversibel lässt sich der in einer Argonmatrix erstmalig charakterisierte Aluminium-Silan-Komplex Al·SiH₄ (η^2 -Koordination) in sein Isomer HAlSiH₃ überführen [Gl. (1)]. Die Breitband-UV/Vis-Photolyse führt zum Zerfall von HAlSiH₃ unter Bildung der Al^I-Verbindung AlSiH₃.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1538–1541

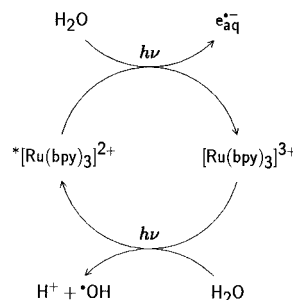
B. Gaertner, H.-J. Himmel* . 1602–1606

Charakterisierung und Photochemie des Silan-Aluminium-Komplexes Al·SiH₄ und der Photoprodukte HAlSiH₃ und AlSiH₃ in einer festen Argonmatrix

Stichwörter: Aluminium • Insertionen • Matrixisolation • Photolyse • Silan

Trotz ihres Modellcharakters hat der Mechanismus der hier beschriebenen Photoionisierung bisher sehr wenig Aufmerksamkeit gefunden. Wie nun gezeigt wurde, fungiert die elektronisch angeregte Spezies $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ bei dieser Reaktion als Katalysator und wird durch eine Photoreaktion des ionisierten Rutheniumkomplexes $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ mit Wasser im elektronisch angeregten Zustand zurückgebildet (siehe Katalysezyklus, bpy = 2,2'-Bipyridin).

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1535–1538



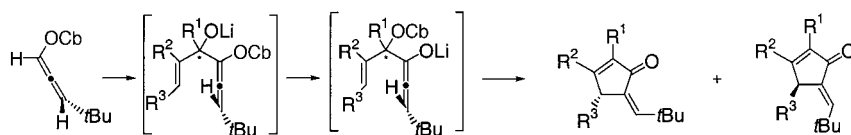
M. Goez,* M. Schiewek,
M. H. O. Musa 1606–1609

Photoionisierung von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ mit Licht im nahen UV-Bereich: ein katalytischer Zyklus mit einer angeregten Spezies als Katalysator

Stichwörter: Laserchemie • Photochemie • Reaktionskinetik • Ruthenium • Solvatisierte Elektronen



Ein stereospezifischer Ringschluss tritt bei der Umsetzung chiraler Allenylcarbamate mit Enonen auf. Nach Lithiierung, Carbonyladdition und anschließender Wanderung der Carbamoylgruppe (siehe Schema; Cb = CONiPr₂) bilden sich durch einen konrotatorischen Ringschluss stereoselektiv 5-Alkyliden-2-cyclopentenone.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1532–1535

C. Schultz-Fademrecht, M. A. Tius,*
S. Grimme,* B. Wibbeling,
D. Hoppe* 1610–1612

Synthese enantiomerenangereicherter 5-Alkyliden-2-cyclopentenone aus chiralen Allenylcarbamaten – Erzeugung chiraler Lithiumallenolate und allylische Aktivierung für die konrotatorische 4π-Elektrocyclisierung

Stichwörter: Allene • Asymmetrische Synthesen • Chiralitätstransfer • Cyclisierungen • Cyclopentenone

In-situ-Röntgen-Kleinwinkelstreuung wurde angewendet, um Polymer- und Protein-vermittelte Transformationen von SiO₂ zu untersuchen. Dabei wurde ein Phasentrennungsprozess beobachtet, bei dem die Aggregation des SiO₂ durch Mesophasen gesteuert wird. Die vom synthetisierten SiO₂ aufgenommenen Spektren ähneln denen, die von Porenstrukturen im Exoskelett von Diatomeen erhalten wurden. Die Autoren stellen die Hypothese auf, dass die Biomineralisation bei Diatomeen mit Mesophasen erklärbar ist.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1543–1546

E. G. Vrieling,* T. P. M. Beelen,
R. A. van Santen,
W. W. C. Gieskes* 1613–1616

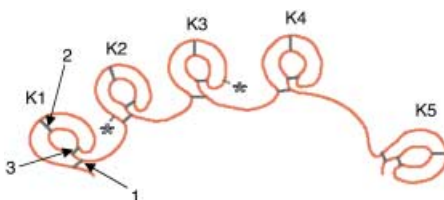
Mesophases of (Bio)Polymer–Silica Particles Inspire a Model for Silica Biomineralization in Diatoms

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Biomineralisation • Diatomeen • Röntgen-Kleinwinkelstreuung • Silicium

Topologie und mechanische Eigenschaften

von Angiostatin lassen sich über Redoxprozesse durch das Ausmaß der intramolekularen Verknüpfung beeinflussen, das durch je drei Disulfidbrücken (1–3, siehe Bild) innerhalb der fünf Kringeldomänen (K1–K5) bestimmt wird. Dies ist das Ergebnis von Einzelmolekül-Kraftmikroskopie-Untersuchungen, anhand derer auch die Verteilung von Thiol- und Disulfidspezies abgeschätzt werden konnte.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1546–1548



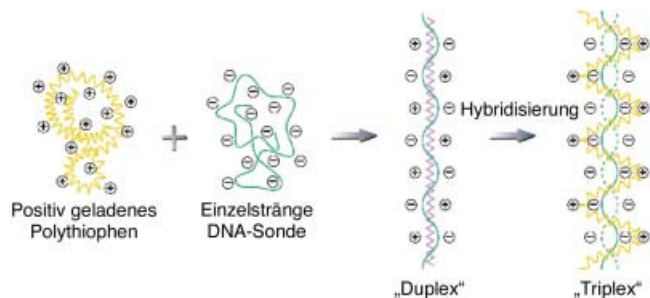
Y. Bustanji, B. Samori* 1616–1618

The Mechanical Properties of Human Angiostatin Can Be Modulated by Means of Its Disulfide Bonds: A Single-Molecule Force-Spectroscopy Study

Stichwörter: Einzelmolekül-Untersuchungen • Proteine • Rastersondenverfahren • Reduktionen



Unterschiede in den elektrostatischen Wechselwirkungen und Konformationen zwischen einzel- oder doppelsträngigen negativ geladenen oberflächengebundenen Nucleinsäuremolekülen und wasserlöslichen kationischen Poly(3-alkoxy-4-methylthiophen)-Derivaten (siehe Bild) bilden die Grundlage einer neuen empfindlichen optischen Detektionsmethode (kolorimetrisch oder fluorimetrisch) für die Oligonucleotidhybridisierung.



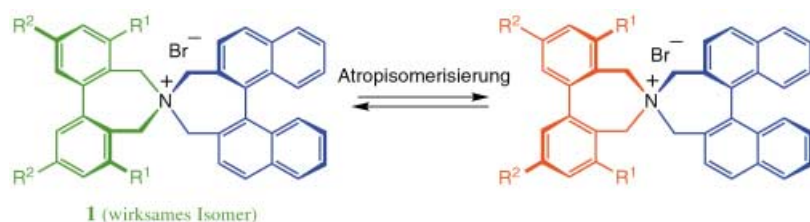
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1548–1551

H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Doré, D. Boudreau, M. Leclerc* 1618–1621

Colorimetric and Fluorometric Detection of Nucleic Acids Using Cationic Polythiophene Derivatives

Stichwörter: DNA-Erkennung • Elektrostatische Wechselwirkungen • Fluoreszenz • Leitfähige Materialien • Nucleinsäuren • Sensoren

Einfach und doch leistungsfähig ist die hier vorgestellte Strategie für das Moleküldesign chiraler Phasentransferkatalysatoren: Die konformativ flexiblen, chiralen quartären Ammoniumionen mit Spiro-N-Atom des Typs **1** erwiesen sich als sehr effizient für die asymmetrische Katalyse. Dabei wurde aus der raschen konformativen Umwandlung der diastereomeren homo- (links) und heterochiralen Isomere (rechts) mit deutlich unterschiedlichen Aktivitäten Vorteil gezogen.



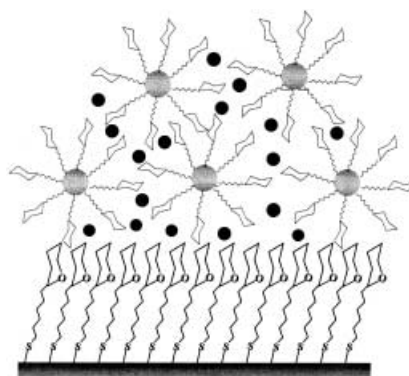
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1551–1554

T. Ooi, Y. Uematsu, M. Kameda, K. Maruoka* 1621–1624

Conformationally Flexible, Chiral Quaternary Ammonium Bromides for Asymmetric Phase-Transfer Catalysis

Stichwörter: Alkylierungen • Asymmetrische Katalyse • Atropisomerie • Konformative Flexibilität • Phasentransferkatalyse

Weitere Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen Kohlenhydraten als erster Schritt bei der Zelladhäsion und -erkennung wurden bei Experimenten erhalten, die an Gold-Glyconanopartikeln und selbstorganisierten Monoschichten mit Kohlenhydrat-Epitopen durchgeführt wurden (siehe Bild). Durch Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie wurden die Ca^{2+} -abhängigen Wechselwirkungen untersucht und auch quantifiziert. Graue Kreise = Goldnanopartikel, schwarze Kreise = Ca^{2+} -Ionen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1554–1557

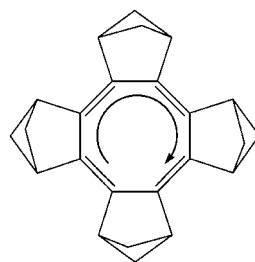
M. J. Hernáiz, J. M. de la Fuente, Á. G. Barrientos, S. Penadés* 1624–1627

A Model System Mimicking Glycosphingolipid Clusters to Quantify Carbohydrate Self-Interactions by Surface Plasmon Resonance

Stichwörter: Glycolipide • Kohlenhydrate • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Oberflächenplasmonenresonanz • Selbstorganisation

Trotz beträchtlicher Bindungslängenalternanz besteht im Cyclooctatetraen-Kern von **1** (D_{4h}) ein starker paratroper Ringstrom, wie er für einen antiaromatischen Monocyclus zu erwarten wäre. Das Vorhandensein dieses Ringstroms lässt sich über die Beeinflussung des rotationserlaubten HOMO-LUMO-Übergangs kontrollieren, indem entweder gesättigte oder ungesättigte Ringe an den Kern anelliert werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1558–1560



1 (D_{4h})

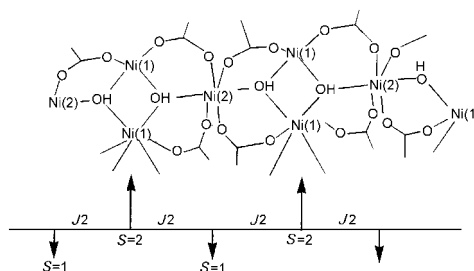
P. W. Fowler, R. W. A. Havenith,
L. W. Jenneskens,* A. Soncini,
E. Steiner 1628–1630

Paratropic Delocalized Ring Currents in
Flattened Cyclooctatetraene Systems with
Bond Alternation

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Annulene • Aromatizität • NMR-
Spektroskopie • Ringstrom

Verknüpfte oktaedrische Ni^{II}-Einheiten bilden ein dreidimensionales Netzwerk und sind damit das erste Beispiel für einen homometallischen 3-D-Ferrimagneten. Die Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse und Tieftemperatur-Magnetismusuntersuchungen charakterisiert. Die Struktur besteht aus einer unendlich ausgedehnten Ni(μ_3 -OH)-Ni₂-Kette, und der Spin benachbarter Ni-Zentren alterniert zwischen $S=1$ und 2 (siehe Abbildung).

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1561–1563



S. Konar, P. S. Mukherjee, E. Zangrando,
F. Lloret,* N. R. Chaudhuri* 1631–1633

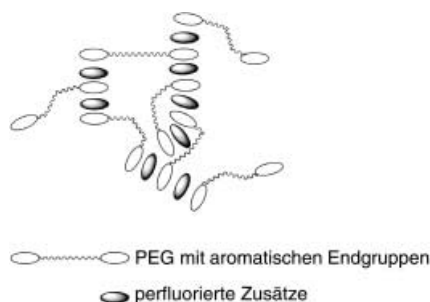
A Three-Dimensional Homometallic
Molecular Ferrimagnet

Stichwörter: Ferrimagnetismus •
Koordinationschemie • Magnetische
Eigenschaften • Nickel • O-Liganden



Steife PEGs: Die Viskosität wässriger Lösungen von Poly(ethylenglycolen) (PEGs) mit endständigen Pyrenresten erhöht sich durch Zusatz von Octafluornaphthalin vermutlich infolge von Face-to-Face-Stapelaggregation (siehe Bild). Der Einsatz des supramolekularen Aren-Perfluoraren-Synthesebausteins in Lösung wird beschrieben.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1563–1566

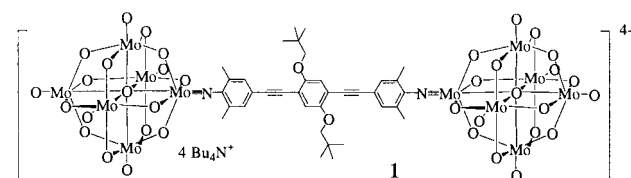


A. F. M. Kilbinger,
R. H. Grubbs* 1633–1636

Arene–Perfluoroarene Interactions as
Physical Cross-Links for Hydrogel
Formation

Stichwörter: Aggregation • Gele •
Nichtkovalente Wechselwirkungen •
Polymere • Stapelwechselwirkungen

Starke elektronische Wechselwirkungen bestehen zwischen den Polyoxometallat(POM)-Clustern und dem π -Elektronensystem im Verbindungsstück von organisch-anorganischen Hybrid-„Hanteln“ wie **1**, die durch Sonogashira-Kupplung aus Organoimido-substituierten POM-Vorstufen erhalten wurden.



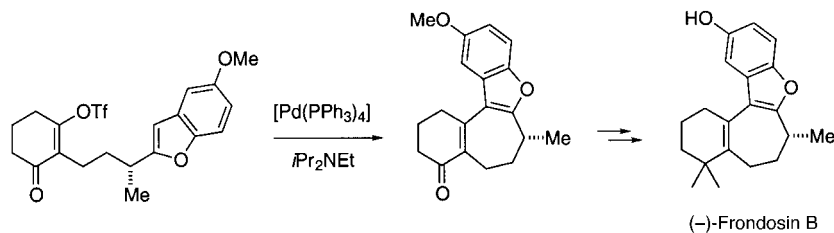
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1566–1568

M. Lu, Y. Wei, B. Xu, C. F.-C. Cheung,
Z. Peng,* D. R. Powell 1636–1638

Hybrid Molecular Dumbbells: Bridging
Polyoxometalate Clusters with an Organic
 π -Conjugated Rod

Stichwörter: C-C-Kupplungen •
Molybdän • Organisch-anorganische
Hybridverbindungen • Palladium •
Polyoxometallate

Der Konfigurationsumkehr ausgewichen: (–)-Fronodosin B wurde durch eine effiziente asymmetrische Totalsynthese hergestellt, wobei das tetracyclische Gerüst durch eine neuartige Pd-katalysierte Cyclisierung aufgebaut wurde (siehe Schema). Die absolute Konfiguration des marinen Naturstoffs (+)-Fronodosin B, eines Interleukin-8-Inhibitors, wurde anhand der Ergebnisse dieser Arbeit revidiert. Tf = Trifluormethansulfonyl.




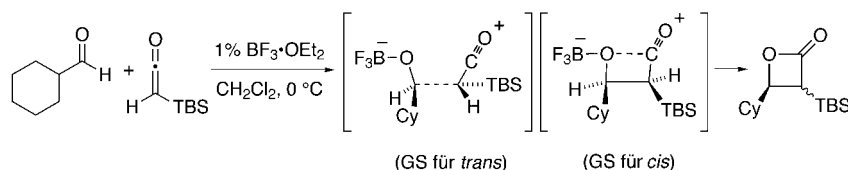
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1569–1572

C. C. Hughes, D. Trauner* .. 1639–1642

Concise Total Synthesis of
(–)-Fronodosin B Using a Novel
Palladium-Catalyzed Cyclization

Stichwörter: Cyclisierungen •
Naturstoffe • Palladium • Polycyclen •
Totalsynthesen

 **Jeweils andere geschwindigkeitsbestimmende Schritte** (GS) für die Bildung diastereomerer Produkte wurden bei der Lewis-Säure-katalysierten [2 + 2]-Cycloaddition von Ketenen an Aldehyde sowohl experimentell als auch durch Rechnungen gefunden. Die Stereoselektivität dieser Reaktion, die zu *cis*- und *trans*- β -Lactonen führt (siehe Schema; cy = Cyclohexyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl), kann so erklärt werden.



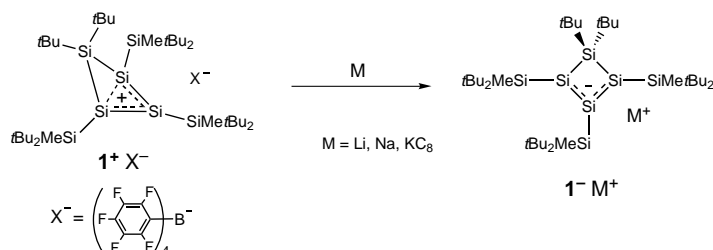
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1572–1575

D. A. Singleton,* Y. Wang, H. W. Yang,
D. Romo* 1642–1645

Mechanism and Origin of
Stereoselectivity in Lewis Acid Catalyzed
[2 + 2] Cycloadditions of Ketenes with
Aldehydes

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Cycloadditionen • Isotopeneffekte •
Ketene • Lactone

Anion, Radikal, Kation: Alkalimetallderivate des Cyclotetrasilens 1^- wurden durch Reduktion des Cyclotetrasilenyliumions 1^+ oder des Cyclotetrasilenylradikals 1^\bullet mit Li, Na oder KC_8 in Diethylether hergestellt. Anhand der Struktur von $1^- Li^+$ im Kristall ließ sich zeigen, dass ein Cyclotetrasilen-Gerüst mit einer Si=Si-Bindung vorliegt und drei Si-Atome das Li^+ -Ion koordinieren. Da sich 1^- zu 1^\bullet und 1^+ zurück oxidieren lässt, liegt ein reversibles chemisches Redoxsystem vor.



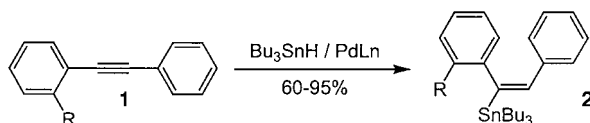
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1575–1577

T. Matsuno, M. Ichinohe,
A. Sekiguchi* 1645–1647

Cyclotetrasilene Ion: A Reversible
Redox System of Cyclotetrasilene
Cation, Radical, and Anion

Stichwörter: Alkalimetalle •
Kleineringsysteme • Lithium •
Redoxchemie • Silicium

Einen starken Einfluss auf die Regioselektivität bei der Hydrostannierung der Dreifachbindung haben die *ortho*-Substituenten im Diarylalkin **1**, das zu dem unsymmetrischen 1,2-Diaryllolefin **2** reagiert (siehe Schema; R = elektronenziehende Gruppe). In welchem Ausmaß jeweils sterische, elektronische oder koordinative Faktoren dabei eine Rolle spielen, wird diskutiert. Die Ergebnisse werden mit einer Polarisierung der Dreifachbindung, unabhängig von der elektronischen Natur des Substituenten erklärt.



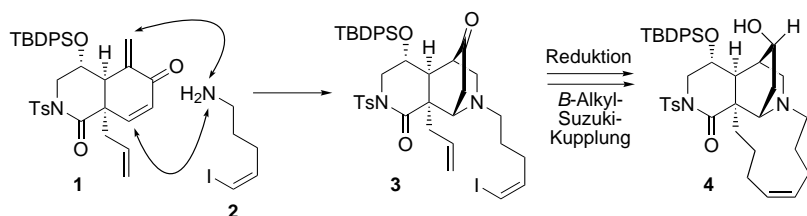
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1578–1580

M. Alami,* F. Liron, M. Gervais,
J.-F. Peyrat, J.-D. Brion 1648–1650

Ortho Substituents Direct Regioselective
Addition of Tributyltin Hydride to
Unsymmetrical Diaryl (or Heteroaryl)
Alkynes: An Efficient Route to
Stannylated Stilbene Derivatives

Stichwörter: Alkene • Alkine •
Hydrostannierung • Palladium • Zinn

Brückenbau: Der Aufbau der Ansa-Brücke des Isochinolidin-Makrocyclus **4**, dem Kernstück des Proteinkinase-C-Inhibitors Xestocyclamin A, gelang mit einer effizienten Reaktionssequenz bestehend aus der zweifachen Michael-Addition des Amins **2** an **1** und anschließender intramolekulare *B*-Alkyl-Suzuki-Kupplung von **3**. TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl; Ts = *p*-Toluolsulfonyl.




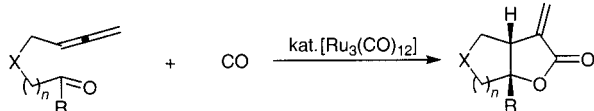
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1581–1584

A. Gagnon,
S. J. Danishefsky * 1651–1654

Evaluation of Diene Hierarchies for
Diels–Alder Reactions En Route to
Xestocyclamine A: Elaboration of an
Ansa Bridge by *B*-Alkyl Suzuki
Macrocyclization

Stichwörter: Alkaloide •
Cycloadditionen • Kreuzkupplungen •
Makrocyclen • Ringschlussreaktionen

 **Zahlreiche biologisch aktive Naturstoffe** enthalten die α -Methylen- γ -butyrolacton-Einheit. Ein effizientes Verfahren für ihre Synthese, eine Ru-katalysierte [2+2+1]-Cycloaddition von Allenylaldehyden und -ketonen mit CO, wird vorgestellt (siehe Schema; $n = 1, 2$; R = H, CH₃; X = NTs, O, C(CO₂Et)₂; Ts = Toluol-4-sulfonyl).




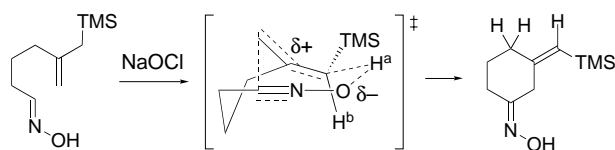
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1584–1586

S.-K. Kang,* K.-J. Kim,
Y.-T. Hong 1654–1656

Synthesis of α -Methylene- γ -
butyrolactones: Ru-Catalyzed
Cyclocarbonylation of Allenyl Aldehydes
and Allenyl Ketones

Stichwörter: Aldehyde • Allene •
Cycloadditionen • Ketone • Lactone •
Ruthenium

 **„Zwei Wege boten sich mir dar, ich nahm den Weg, der weniger begangen war“** – so hätte sich wohl Robert Frost (1875–1963) zu dieser Reaktion geäußert: Statt die erwartete [3+2]-Cycloaddition einzugehen, reagierten Allyltrimethylsilylfunktionalisierte Oxime des im Schema gezeigten Typs nach Deprotonierung im Sinne einer En-artigen Cycloisomerisierung. Die intermediär gebildete Nitriloxid-Gruppe dient als Enophil, und das cyclisierte Endprodukt enthält wie das Edukt zwei für weitere Umsetzungen geeignete funktionelle Gruppen. TMS = SiMe₃.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1586–1588

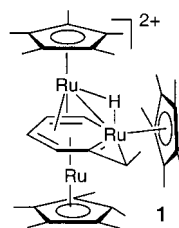
T. Ishikawa,* J. Urano, S. Ikeda,
Y. Kobayashi, S. Saito * 1656–1658

Novel Ene-Like Cycloisomerization
Reaction of Nitrile Oxides with a
Tethered Allyltrimethylsilyl Group

Stichwörter: Cycloisomerisierungen •
Nitriloxide • Oxime • Synthesemethoden

Vor acht Jahren wurde ihre Existenz vorgeschlagen, nun wurde mit dem Ruthenabenzol-verbrückten Komplex **1** das erste Beispiel eines Tripel-decker-Komplexes mit einem zentralen Metallabenzolring synthetisiert. Der ungewöhnliche Zentralligand wurde aus koordinativ gebundenem Norbornadien über Vinylcyclopentadien als Intermediat gebildet.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1589–1591



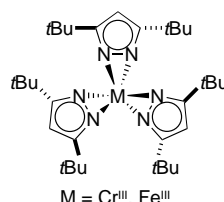
S. H. Liu, W. S. Ng, H. S. Chu, T. B. Wen,
H. Xia, Z. Y. Zhou, C. P. Lau,
G. Jia* 1659–1661

A Triple-Decker Complex with a Central Metallabenzene

Stichwörter: C-C-Aktivierung • Koordinationschemie • Metallacyklen • Ruthenium • Sandwichkomplexe

Die η^2 -Koordination von Pyrazolatloliganden wurde bisher bei Übergangsmetallkomplexen mit d^2 -Konfiguration oder höher nicht beschrieben, und alle bekannten Pyrazolatokomplexe von Metallen der Gruppen 6–11 enthalten diese Liganden η^1 -, μ -, η^1 -, η^1 - oder η^5 -artig gebunden. Mit Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)chrom(III) und Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)eisen(III) (siehe Bild) wurden nun zwei solche Komplexe mit η^2 -Pyrazolatoliganden synthetisiert, obwohl MO-Rechnungen an einem Eisen(III)-Modellkomplex zufolge dieser Koordinationsmodus weniger stabil sein sollte als die η^1 -Koordination.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1591–1594



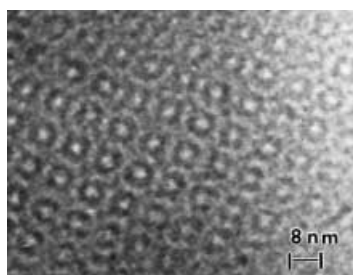
K. R. Gust, J. E. Knox, M. J. Heeg,
H. B. Schlegel,
C. H. Winter* 1661–1664

Synthesis, Structure, and Molecular Orbital Calculations of Chromium(III) and Iron(III) Complexes Containing η^2 -Pyrazolato Ligands

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Chrom • Eisen • Ligandendesign • N-Liganden

Saure Poren: Die ersten kubischen mesoporösen Zinn(IV)-Phosphate und ihre hexagonalen Formen wurden durch Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie (siehe Bild der kubischen Phase) und Brunauer-Emmet-Teller-Methoden zur Oberflächenbestimmung charakterisiert. Die bemerkenswert sauren Feststoffe katalysieren die Umsetzung von NO zu N_2 („DeN-Ox-Katalysatoren“).

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1594–1597

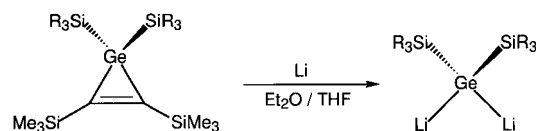


C. Serre,* A. Auroux, A. Gervasini,
M. Hervieu, G. Férey 1664–1667

Hexagonal and Cubic Thermally Stable Mesoporous Tin(IV) Phosphates with Acidic and Catalytic Properties

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Mesoporöse Materialien • Mikrokolorimetrie • Phosphate • Stickstoffoxide • Zinn

Ungewöhnliche Struktur, ungewöhnliches Reagens: Die stabilen 1,1-Dilithiogermane **1a** und **1b** ließen sich durch die Reaktion von Persilyl-substituiertem Germacyclopropen mit Lithium synthetisieren. Röntgenbeugung ergab für **1b** eine dimere Struktur mit einer ungewöhnlichen Anordnung der beiden Lithiumatome. **1** ließ sich als Reagens zur Herstellung von Doppelbindungsderivaten von schwereren Elementen der Gruppe 14 des Periodensystems verwenden.



a: $R_3 = iPr_3$, **b:** $R_3 = tBu_2Me$

1

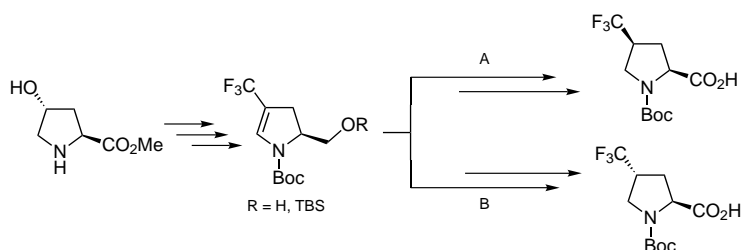
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1598–1600

A. Sekiguchi,* R. Izumi, S. Ihara,
M. Ichinohe, V. Y. Lee 1668–1670

The First Isolable 1,1-Dilithiogermane and Its Unusual Dimeric Structure—An Effective Reagent for the Preparation of Double-Bonded Derivatives of Group 14 Elements

Stichwörter: Alkalimetalle • Germanium • Kleinringssysteme • Lithium • Reduktionen

Den Knick im Peptid modellieren: Um nichtnatürliche *cis*- und *trans*-substituierte Proline zu synthetisieren, wurden zunächst ausgehend von Hydroxyprolin Pyrrolin-Zwischenprodukte hergestellt. Diese ließen sich durch asymmetrische Hydrierung mit zwei unterschiedlichen Methoden mit hohen Diastereomerenüberschüssen zum *cis*-(4*S*)- und *trans*-(4*R*)-Trifluormethyl-L-prolin umsetzen (siehe Schema; A = sterisch kontrollierte Hydrierung, B = Hydroxygruppen-gesteuerte Hydrierung).



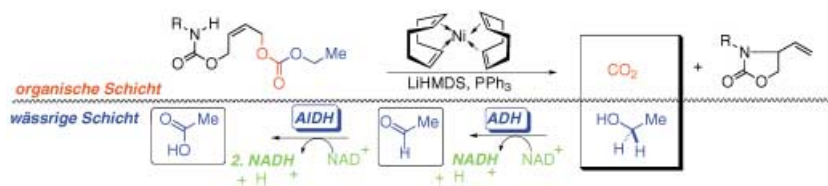
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1600–1602

J. R. Del Valle,
M. Goodman* 1670–1672

Stereoselective Synthesis of Boc-Protected *cis* and *trans*-4-Trifluoromethylprolines by Asymmetric Hydrogenation Reactions

Stichwörter: Aminosäuren • Diastereoselektivität • Hydrierungen • Peptidmimetika • Trifluormethylierungen

Können Enzyme zur Identifizierung von Übergangsmetall-Katalysatoren beitragen? Erstmals beschrieben wird ein In-situ-Enzym-Monitoring einer organischen Reaktion: Bei einer übergangsmetallvermittelten allylischen Aminierung in organischer Phase wird Ethanol freigesetzt und reduziertes NADH gebildet, das sich in wässriger Phase spektroskopisch erfassen lässt (siehe Schema; R = *para*-Methoxyphenyl, Tosyl). Mit diesem Ansatz wurde ein neuer Ni⁰-katalysierter Reaktionsweg zur Herstellung von β,γ -ungesättigten Aminosäuren entwickelt. HMDS = 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan.



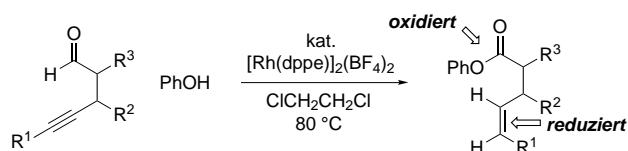
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1603–1607

D. B. Berkowitz,* M. Bose,
S. Choi 1673–1677

In Situ Enzymatic Screening (ISES):
A Tool for Catalyst Discovery and
Reaction Development

Stichwörter: Allylische Substitution • Aminosäuren • Enzyme • Katalysator-Screening • Nickel • Übergangsmetalle

Oxidation und Reduktion in einem Schritt: Ein Phenol reagiert in einer rhodiumkatalysierten Konsekutivreaktion mit 4-Alkynalen in guter Ausbeute zu *cis*-4-Alkenoaten (siehe Schema). Bei diesem Prozess geht die Reduktion eines Alkyns zu einem Alken mit der Oxidation eines Aldehyds zu einem Ester einher.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1607–1609

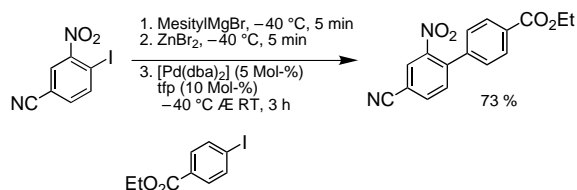
K. Tanaka, G. C. Fu* 1677–1679

A Novel Rhodium-Catalyzed
Reduction–Oxidation Process: Reaction
of 4-Alkynals with Phenol to Provide
cis-4-Alkenoates

Stichwörter: Alkine • Homogene Katalyse • Oxidationen • Reduktionen • Rhodium



Grignard jetzt mit Nitrofunktionalität: Ausgehend von 2-Iodnitroarenen wurden durch I-Mg-Austausch mit PhMgCl oder Mesitylmagnesiumbromid (siehe Schema) funktionalisierte Aryl-Grignard-Reagentien mit *ortho*-Nitrosubstituenten hergestellt. Die Reagentien sind stabil (einige Stunden bei $T < -20^\circ\text{C}$) und lassen sich in Gegenwart eines Cu- oder Pd-Katalysators für eine Reihe von Kreuzkupplungen einsetzen (dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone; tfp = Tri-*o*-furylphosphan).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1610–1611

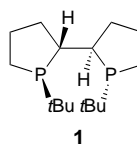
I. Sapountzis, P. Knochel* ... 1680–1681

General Preparation of Functionalized *o*-Nitroarylmagnesium Halides through an Iodine–Magnesium Exchange

Stichwörter: Grignard-Reaktionen • Halogen-Magnesium-Austausch • Iod • Kreuzkupplungen • Nitroarene



Asymmetrische Hydrierungen gelingen mit Tang-Phos 1, einem leicht zugänglichen chiralen 1,2-Bisphospholan-Liganden. Die Rh-katalysierte Hydrierung von α -(Acylamino)acrylsäuren sowie von α -Arylenamiden wurde mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten und hohen Turnover-Zahlen durchgeführt.



W. Tang, X. Zhang* 1682–1684

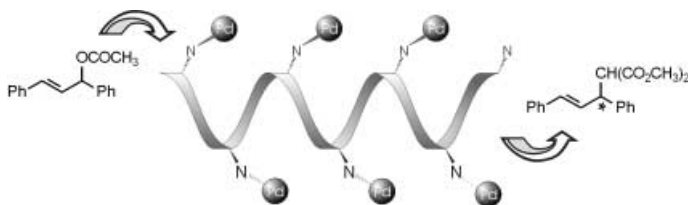
A Chiral 1,2-Bisphospholane Ligand with a Novel Structural Motif: Applications in Highly Enantioselective Rh-Catalyzed Hydrogenations

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Enamide • Hydrierungen • P-Liganden • Rhodium

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1612–1614



Kein stereogenes Element außer seiner Helizität weist der hier schematisch gezeigte, durch gangselektive Polymerisation hergestellte polymere Ligand auf. Palladiumkomplexe mit diesem Liganden katalysieren asymmetrische Allylierungen, wobei die asymmetrische Induktion allein auf die Helizität des polymeren Liganden zurückzuführen ist.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1614–1617

M. Reggelin,* M. Schultz,
M. Holbach 1684–1687

Helical Chiral Polymers without Additional Stereogenic Units: A New Class of Ligands in Asymmetric Catalysis

Stichwörter: Allylierungen • Asymmetrische Katalyse • Chiralität • Helicale Strukturen • Polymere



Beschleunigt publizierte Zuschriften

Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

* Korrespondenzautor

Das Titelbild wurde von Dr. Lubomir Sebo mit den Programmen Macromodel/Maestro, WebLab Viewer Lite und POV-Ray erstellt.



BÜCHER

Inhalt

Chemiker unter Hitler	Heinrich Kahlert	<i>K. Möckel</i> 1689
Flüchten, Mitmachen, Vergessen	Ute Deichmann	<i>B. Schrader</i> 1690
Polymere und Patente	Heinz Martin	<i>H. Butenschön</i> 1691
Handbook of Metalloproteins	Albrecht Messerschmidt, Robert Huber, T. Poulos, K. Wieghardt	<i>F. Tuczek</i> 1692
Handbook of Nucleoside Synthesis	Helmut Vorbrüggen, Carmen Ruh-Pohlenz	<i>P. Herdewijn</i> 1693
Polyisoprenoids	Tanetoshi Koyama, Alexander Steinbüchel	<i>H. Lichtenthaler</i> 1694
Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie	Ursula Bünzli-Trepp	<i>K.-H. Hellwich</i> 1695
Chiral Intermediates	Cynthia A. Challener	<i>H. J. Martin</i> 1696
Solid Support Oligosaccharide Synthesis and Combinatorial Carbohydrate Libraries	Peter H. Seeberger	<i>G. Drager, A. Kirschning</i> 1697
Nanotechnologie	Michael Köhler	<i>F. Ibarra</i> 1697



WEB SITES

http://www.innocentive.com	InnoCente: mehr als nur organisch-chemischer Denksport	<i>B. Kreidler</i> 1699
---	--	-------------------------------

SERVICE

• VIPs	1516	• Stichwortregister	1700
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der Angewandten	1529 – 1531	• Autorenregister	1701
• Bezugsquellen	A57 – A61	• Vorschau	1702
• Stellenanzeigen	A63		

Heft 8, 2002 wurde am 16. April online veröffentlicht.

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

In der Zuschrift von **A. Plückthun** und **G. M. Blackburn et al.** in Heft 5, 2002, S. 801–803, war eine Fußnote nicht aufgenommen, die darauf hinweist, dass die Autoren J. R. Betley und S. Cesaro-Tadic zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen haben. Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler.

In dem Aufsatz von **S. J. Rowan et al.** in Heft 6, 2002, S. 938–993, hat sich in Schema 49 während des Druckvorgangs versehentlich ein Fehler eingeschlichen. Das korrekte Schema ist hier gezeigt. Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler.

