

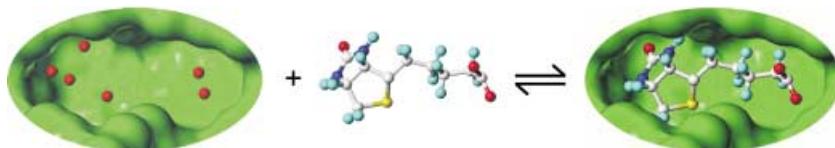
Das Titelbild zeigt das Innere einer rotfigurigen Trinkschale aus der Zeit 440–430 v. Chr. (British Museum, London), auf der die großen Taten des Theseus, eines Helden der griechischen Mythologie, abgebildet sind. In der Bildmitte schleppt Theseus den getöteten Minotaurus aus dem Labyrinth, rechts erhebt er die Hand gegen Skeiron mit seiner menschenfressenden Schildkröte. Im Uhrzeigersinn sind weiter der Fang des Stieres von Marathon, die Bestrafung des Sinnis, das Erschlagen des Schweins Phä, der Kampf gegen Kerkyon und schließlich die Bestrafung des Prokrustes dargestellt. Die Mühen des Theseus unterscheiden sich kaum von denen heutiger Syntheschemiker, die auf dem Gebiet der Totalsynthese arbeiten. Ein solches Abenteuer, die Totalsynthese der CP-Moleküle mit ihren Herausforderungen, ihren Windungen und Wendungen und Sackgassen, aber auch mit ihrem Lohn, stellen K. C. Nicolaou und P. S. Baran in ihrem Aufsatz auf S. 2800 ff. der Suche nach dem Minotaurus gegenüber.



AUFSÄTZE

Inhalt

Biologische Aktivität bedeutet auf die molekulare Ebene übertragen die Bindung eines Liganden an einen makromolekularen Rezeptor (siehe Schema), in aller Regel ein Protein in wässriger Lösung. Enthalpisch und entropisch bedingte inter- und intramolekulare Beiträge bestimmen dabei die Affinität beider Bindungspartner zueinander. Der Aufsatz geht der Frage nach, wie gut diese Schlüsselgröße für die Lebenswissenschaften heute verstanden ist.



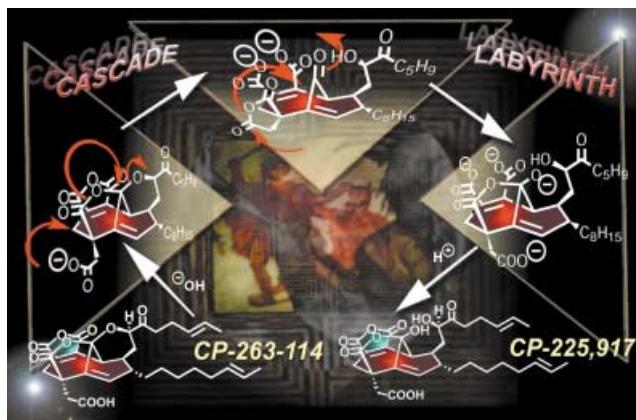
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2644–2676

H. Gohlke, G. Klebe * 2764–2798

Ansätze zur Beschreibung und Vorhersage der Bindungsaffinität niedermolekularer Liganden an makromolekulare Rezeptoren

Stichwörter: Bindungsaffinität • Kalorimetrie • Protein-Ligand-Wechselwirkungen • Scoring-Funktion • Wirkstoff-Forschung

Die Reise durch ein Syntheselabyrinth, in deren Mittelpunkt die erfolgreiche Totalsynthese der CP-Verbindungen steht, wird hier beschrieben. Die großartige chemische Struktur der CP-Verbindungen und die mit ihrer Totalsynthese verbundenen Herausforderungen inspirierten die Entwicklung und Entdeckung neuer Synthesemethoden und Synthesestrategien. Die auf dem Weg durch das Labyrinth stehenden Hürden führten zu einer interessanten Reise und zeigten gleichzeitig die Leistungsfähigkeit der organischen Synthese.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2678–2720

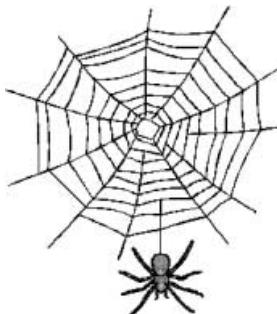
K. C. Nicolaou,* P. S. Baran . 2800–2843

Das Labyrinth der CP-Verbindungen: Ein Musterbeispiel dafür, wie Bemühungen in der Totalsynthese zu Entdeckungen und Erfindungen in der Organischen Synthese führen

Stichwörter: CP-Verbindungen • Naturstoffe • Synthesemethoden • Totalsynthesen

Transgene Ziegen sollen Spinnseide herstellen!
Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften ist man sehr an der Herstellung größerer Mengen von Spinnseide interessiert. Kürzlich wurde mit einem mikrobiologischen Verfahren ein Faserprotein hergestellt, das nach dem Verspinnen eine ähnliche Elastizität und Festigkeit wie natürliche Spinnseide hat. Die amerikanische Firma Nexia Biotechnologies plant, transgene Ziegen einzusetzen, die das Seidenprotein in ihrer Milch exprimieren.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2721–2723



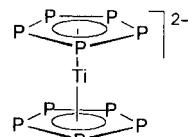
S. Kubik * 2845–2847

Hochleistungsfasern aus Spinnseide

Stichwörter: Gentechnik • Mechanische Eigenschaften • Polymere • Proteindesign • Spinnseide

Die P_5 -Ringe des ersten rein anorganischen Metallocens $[Ti(\eta^5-P_5)_2]^{2-}$ (siehe Bild) entstehen in einer selektiven Reaktion aus weißem Phosphor und verleihen diesem präzedenzlosen Sandwichkomplex durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften eine bemerkenswerte Stabilität.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2723–2724



H. Sitzmann * 2847–2848

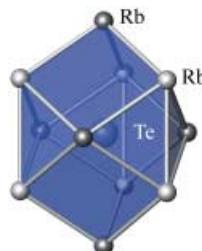
Das Decaphosphatitanocen-Dianion – ein neues Kapitel in der Chemie nackter Polyphosphorliganden

Stichwörter: Cyclopentadienylliganden • Metallocene • Phosphor • P-Liganden • Sandwichkomplexe • Titan

ZUSCHRIFTEN

In mindestens vier verschiedenen Modifikationen, darunter eine bei Raumtemperatur metastabile Phase und zwei Hochtemperaturphasen, kann die erstmals strukturell charakterisierte Verbindung Rb_2Te auftreten. Bei einer der Hochtemperaturphasen sind die Te-Atome in Form des gezeigten Edshammar-Polyeders koordiniert. Damit nimmt Rb_2Te unter den Dialkalimetallmonotelluriden eine Sonderstellung ein.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2725–2730



K. Stöwe,* S. Appel 2849–2854

Polymorphe Formen des Rubidiumtellurids Rb_2Te

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Polymorphie • Rubidium • Strukturaufklärung • Tellur

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.

Atom-Transfer Tandem Radical Cyclization Reactions Promoted by Lewis Acids

D. Yang,* S. Gu, H.-W. Zhao, N.-Y. Zhu ◆

Metallabenzenes and Valence Isomers: Synthesis and Characterization of a Platinabenzene

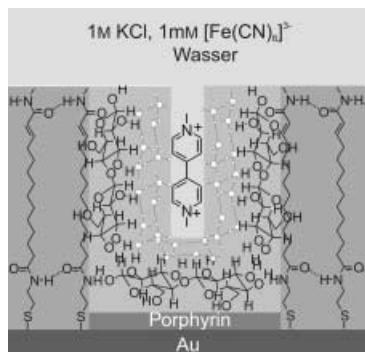
V. Jacob, T. J. R. Weakley, M. M. Haley*

Stereoselective Synthesis of β -D-Mannopyranosides with Reactive Mannopyranosyl Donors Possessing a Neighboring Electron-Withdrawing Group

R. R. Schmidt,* A. A.-H. Rahmann, S. Jonke E. S. H. El Ashry*

In hydrophoben Nanometerspalten von Membranen lassen sich starre Moleküle wie Cellobiose über Monate fixieren. Sie diffundieren nicht in benachbartes Volumenwasser, und Elektrolyte aus dem Volumenwasser dringen nicht in die immobilisierte Schicht ein. Durch Cyclovoltammetrie in Gegenwart von Dimethylviologen können die fixierten Moleküle in das Volumenwasser eingerührt werden (siehe Bild: Die wässrige Volumenphase mischt sich nicht mit der Hydrathülle, das Viologen-Molekül kann aber dort eindringen).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2730–2734



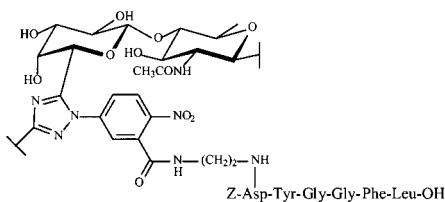
G. Li, K. Doblhofer,
J.-H. Fuhrhop * 2855–2859

Irreversible Adsorption von Cellobiose, Ascorbinsäure und Tyrosin an hydrophobe Oberflächen in Wasser und ihre Ablösung durch Molekulares Rühren

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · Membranen · Nanostrukturen · Selbstorganisation ·

An jeder beliebigen Peptid-Carboxygruppe ist eine Kohlenhydratanknüpfung möglich. Der Prozess basiert auf einer neuen hochselektiven, biokatalytischen Synthesemethode zur Herstellung von Kohlenhydrat-Peptid-Konjugaten (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2735–2738



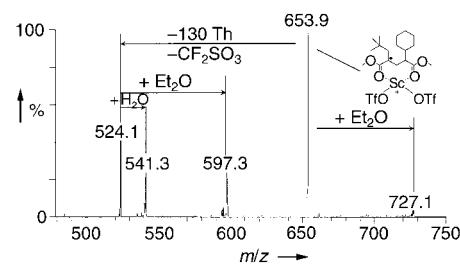
N. Wehofsky, R. Löser, A. Buchynskyy,
P. Welzel, F. Bordusa * 2859–2863

Synthese von Neo-Peptidoglycanen: eine überraschende Aktivität proteolytischer Enzyme

Stichwörter: Chemoenzymatische Synthesen · Enzymkatalyse · Glycopeptide · Proteasen · Substratmimetika

Als nützliches Werkzeug zur Untersuchung präparativ wichtiger Tributylzinn-vermittelter Radikalkettenreaktionen erweist sich die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS). Dafür wurde ein Mikroreaktionssystem online an die ESI-Quelle gekoppelt. Transiente Radikale wurden eindeutig durch MS/MS-Methoden nachgewiesen (siehe Diagramm).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2738–2742

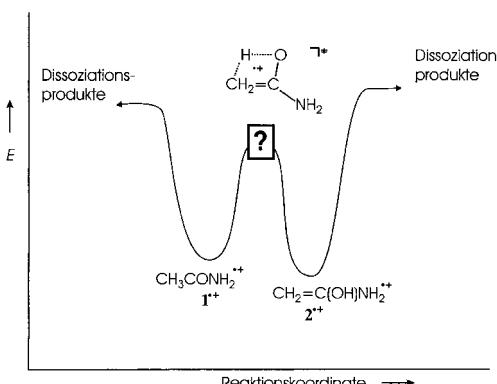


J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn,
J. O. Metzger * 2863–2866

Untersuchung von reaktiven Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen in Lösung mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie: Radikalkettenreaktionen

Stichwörter: Carbokationen · Massenspektrometrie · Radikale · Reaktive Zwischenstufen · Scandium

Mit einer neuen „Titrationsmethode“ konnte die Aktivierungsbarriere der unimolekularen 1,3-H-Verschiebung $\mathbf{1}^+ \rightarrow \mathbf{2}^+$ bestimmt werden (0.74 ± 0.06 eV). Bei dieser Technik wird die innere Energie von $\mathbf{1}^+$ durch Ionisierung von Acetamid mit Photonen abstimmbarer Wellenlänge kontrolliert und die Bildung des Enols $\mathbf{2}^+$ durch strukturspezifische Ion/Molekül-Reaktionen verfolgt.



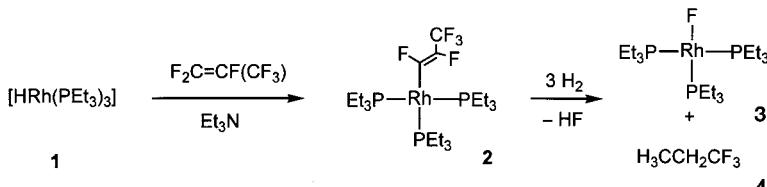
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2748–2751

D. Schröder,* J. Loos, R. Thissen,
O. Dutuit, P. Mourguès, H.-E. Audier,
C. Lifshitz, H. Schwarz 2867–2870

Bestimmung der Aktivierungsenergie
durch Kombination von Photoionisierung
mit Reaktivitätsassays: Keto/Enol-
Umlagerung des Radikalations von
Acetamid

Stichwörter: Elektronentransfer ·
Massenspektrometrie ·
Photoionisierung · Tautomerie ·
Wasserstofftransfer

Spontan und regioselektiv wird eine C-F-Bindung in Hexafluorpropen durch Reaktion mit **1** aktiviert. Durch Umsetzung des gebildeten Komplexes **2** mit Wasserstoff erhält man den Rhodiumfluorokomplex **3** und 1,1,1-Trifluorpropan **4**.

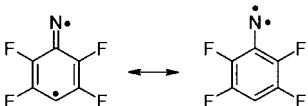


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2745–2748

T. Braun,* D. Noveški, B. Neumann,
H.-G. Stamm 2870–2873

Synthese von 1,1,1-Trifluorpropan aus
Hexafluorpropen durch Rhodium-
vermittelte C-F-Aktivierung

Elemente eines Carbens und eines Nitrens, die über ein gemeinsames delokalisiertes π -Elektron miteinander verknüpft sind (siehe Bild), vereint das organische High-Spin-Moleköl mit einem Quartett-Grundzustand, dessen photochemische Erzeugung in einer Argonmatrix bei 3 K hier beschrieben wird.



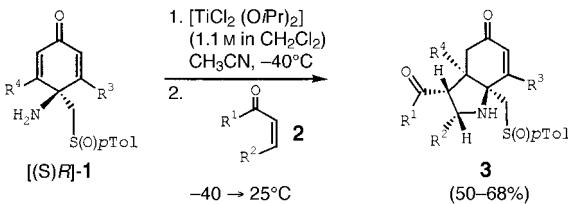
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2742–2745

H. H. Wenk, W. Sander* 2873–2876

2,3,5,6-Tetrafluorphenylnitren-4-yl: ein
Nitrenradikal mit Quartett-Grundzustand

Stichwörter:
Dichtefunktionalrechnungen · High-
Spin-Moleküle · Matrixisolation ·
Nitrene · Radikale

Stereozentren im Multipack: Bei der $[\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2]$ -katalysierten Reaktion von (S,R) -[(*p*-Tolylsulfinyl)methyl]-*p*-chinamin **1** mit den α,β -ungesättigten Ketonen **2** zu den Hydroindol-substituierten Systemen des Typs **3** werden in einem Domino-Prozess neue Stereozentren erzeugt – bis zu vier bei Verwendung von Cycloalkenonen und bis zu fünf, wenn acyclische Enone (2 Äquiv.) eingesetzt werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2753–2755

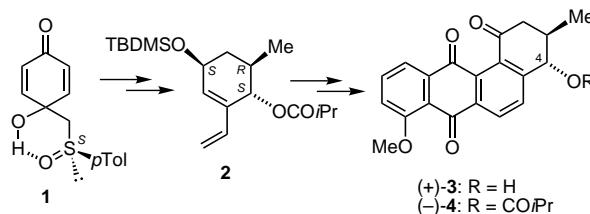
M. C. Carreño,* M. Ribagorda,
G. H. Posner 2877–2879

Titanium-Promoted Stereoselective
Synthesis of Hydroindolones from
p-Quinamines by Domino Conjugate
Additions

Stichwörter: Chinamine · Michael-
Additionen · Stickstoffheterocyclen ·
Sulfoxide · Titan



Synthese von Antibiotika mit breitem Einsatzgebiet: Bei der Totalsynthese der C4-oxygenierten Antibiotika Rubiginon A₂ (+)-**3** und Rubiginon C₂ (-)-**4** vom Angucyclin-Typ wurde zunächst in neun Stufen und mit einer Gesamtausbeute von 26 % aus dem Sulfinyl-substituierten *p*-Chinol **1** das enantiomerenreine Vinylcyclohexen **2** hergestellt. Das Vierring-Gerüst wurde durch die Diels-Alder-Reaktion eines racemischen Sulfinyl-substituierten Methyljuglons mit **2** aufgebaut.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2755–2757

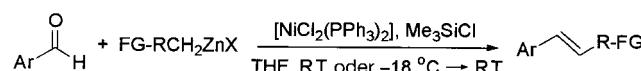
M. C. Carreño,* M. Ribagorda,
Á. Somoza, A. Urbano* 2879–2881

Enantioselective Total Synthesis of
Angucyclinone-Type Antibiotics
Rubiginones A₂ and C₂

Stichwörter: Antibiotika ·
Asymmetrische Synthesen · Chinone ·
Cycloadditionen · Sulfoxide



Stereoselektiv zu Alkenen: Unter milden Bedingungen und in Gegenwart eines Silylierungsreagens führt die Ni-katalysierte Reaktion von Organozinkhalogeniden mit Aldehyden in ausgezeichneten Ausbeuten zu *E*-Alkenen und *E*-Stilbenen (siehe Schema).



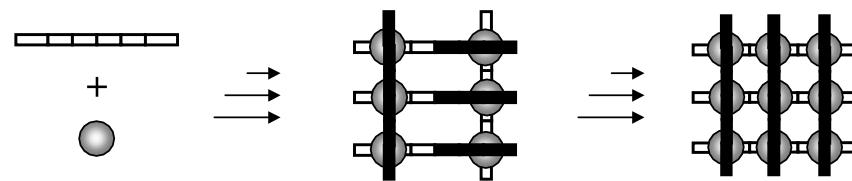
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2757–2760

J.-X. Wang,* Y. Fu, Y. Hu ... 2881–2884

Carbon–Carbon Double-Bond
Formation from the Reaction of
Organozinc Reagents with Aldehydes
Catalyzed by a Nickel(II) Complex

Stichwörter: Aldehyde · Alkene ·
Homogene Katalyse · Nickel ·
Organozink-Reagenzien

Ein Ag⁺-[3×3]-Gitter entsteht nach einem hoch komplexen Mechanismus, bei dem mehrere Intermediate eine Rolle spielen, die bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen erhalten werden. Durch NMR-Untersuchungen ließen sich die Strukturen dieser Spezies ermitteln, und es wurde festgestellt, dass starke Kooperativität beim letzten Schritt (siehe Schema) des Aufbaus dieses stabilen Gitters auftritt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2760–2764

A. Marquis, J.-P. Kintzinger, R. Graff,
P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn* 2884–2888

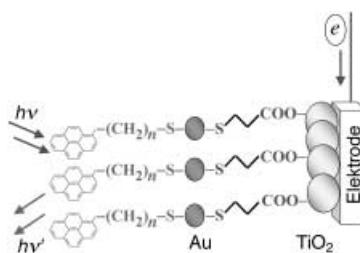
Mechanistic Features, Cooperativity, and
Robustness in the Self-Assembly of
Multicomponent Silver(I) Grid-Type
Metalloarchitectures

Stichwörter:
Komplexbildungsmechanismen ·
Kooperative Effekte ·
Selbstorganisation · Silber ·
Supramolekulare Chemie



Durch Unterdrücken des Charge-Transfer-Löschens mit einer externen elektrochemischen Vorspannung lässt sich die Fluoreszenz eines Fluorophors (Pyren) auf Goldnanopartikeln verstärken (siehe Schema). Bei positiver Vorspannung ist das Fluorophor auf der Goldoberfläche vollständig gelöscht, während es bei einer negativen Vorspannung (weniger als -0.5 V) stark fluoresziert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2764–2767



P. V. Kamat,* S. Barazzouk,
S. Hotchandani 2888–2891

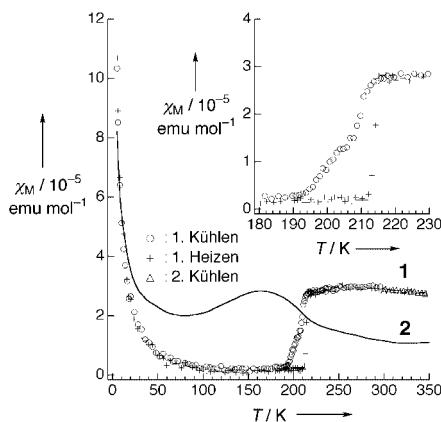
Electrochemical Modulation of
Fluorophore Emission on a
Nanostructured Gold Film

Stichwörter: Fluoreszenz ·
Goldnanopartikel · Nanostrukturen ·
Organisch-anorganische
Hybridverbindungen ·
Spektroelektrochemie



Kettenwechsel: Wie aus einer Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse hervorgeht, lassen sich die Valenzordnungsstrukturen der Grundzustände von NMX-Kettenverbindungen $[\text{Pt}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}]_\infty$ (**1**: R = nBu, **2**: R = Et) durch die Formel $-\text{Pt}^{2+}\text{-}\text{Pt}^{3+}\text{-I}^-\text{-}\text{Pt}^{3+}\text{-}\text{Pt}^{2+}\text{-I}^-$ beschreiben. Messungen ergaben, dass die magnetische Suszeptibilität von **1** bei 210 K begleitet von einem Phasenübergang 1. Ordnung abrupt abfällt (siehe Diagramm). Der Kurvenverlauf entspricht einem Übergang von einem eindimensionalen antiferromagnetischen Spinsystem zu einem Spin-Singulett-Zustand. Für **2** beobachtet man dagegen den Erhalt der Spin-Freiheitsgrade bis 2 K.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2767–2771

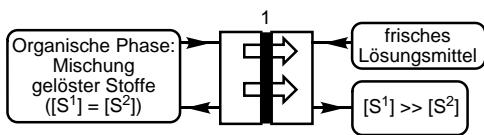


M. Mitsumi,* K. Kitamura, A. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi,* Y. Iso, H. Kitagawa, T. Mitani 2891–2895

Valence-Ordering Structures and Magnetic Behavior of Metallic MMX Chain Compounds

Stichwörter: Elektronenstruktur · Gemischvalente Verbindungen · Leitfähige Materialien · Magnetische Eigenschaften · Phasenumwandlungen

Trennen, stetig und effektiv: Durch selektiven Transport durch eine in einer Trägermembran immobilisierte Flüssigkeit lassen sich in einem kontinuierlichen Verfahren organische Verbindungen trennen. Die Membran besteht aus der bei Raumtemperatur in den Poren einer hydrophilen Polyvinylidenfluorid-Membran immobilisierten ionischen Flüssigkeit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat. Ohne erkennbaren Selektivitätsverlust wurde 14 Tage lang kontinuierlich eine Mischung der isomeren Amine Diisopropylamin (S^1) und Triethylamin (S^2) im molaren Verhältnis 1:1 fraktioniert (siehe Schema).



1: Selektiver Transport durch Membran

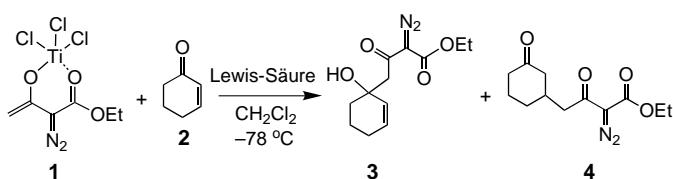
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2771–2773

L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso* 2895–2897

Highly Selective Transport of Organic Compounds by Using Supported Liquid Membranes Based on Ionic Liquids

Stichwörter: Amine · Ionische Flüssigkeiten · Membranen · Selektiver Transport · Trennprozesse

Die Wahl der Lewis-Säure entscheidet, ob bei der Addition des Ti^{IV} -Enolats **1** an die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung **2** ein 1,2- oder ein 1,4-Additionsprodukt (**3** bzw. **4**) entsteht. Dass bei Aktivierung durch TiCl_4 oder SnCl_4 stark die 1,4-Addition bevorzugt wird, beruht vermutlich auf dem verbrückenden Effekt der Chloridliganden.



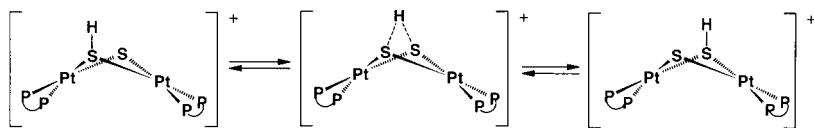
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2773–2776

G. Deng, X. Tian, Z. Qu, J. Wang* 2897–2898

Lewis Acid Controlled Regioselective 1,2 and 1,4 Reaction of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Ti^{IV} Enolates Derived from α -Diazoo β -Keto Carbonyl Compounds

Stichwörter: Additionen · Diazoverbindungen · Enone · Lewis-Säuren · Michael-Additionen

Eigentlich sind S–H…S-Wechselwirkungen nur schwach, und in Übergangsmetallkomplexen kommen sie auch nur selten vor, doch durch dynamische NMR-Spektroskopie und theoretische Rechnungen wurde nun gezeigt, dass zwischen den verbrückenden Schwefelatomen in den Komplexen $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}_2\cdot(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{ClO}_4$ ($n=2, 3$; siehe Schema) ein schneller intramolekularer Protonenaustausch stattfindet.



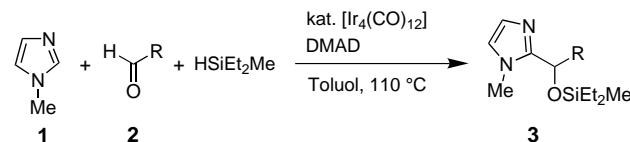
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2776–2778

G. Aullón, M. Capdevila, W. Clegg,
P. González-Duarte,* A. Lledós,*
R. Mas-Ballesté 2900–2902

First Evidence of Fast S–H…S Proton Transfer in a Transition Metal Complex

Stichwörter: Platin • Protonentransfer • S-Liganden • Wasserstoffbrücken

Eine deutliche Ausbeutesteigerung bewirkt die Zugabe von Acetylendicarbon-säuredimethylester (DMAD) bei der Reaktion von 1-Methylimidazol **1** mit Aldehyden **2** und Diethylmethylsilan in Gegenwart von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ als Katalysator, die zu 2-(1-Diethylmethylsiloxyalkyl)imidazolen **3** führt.



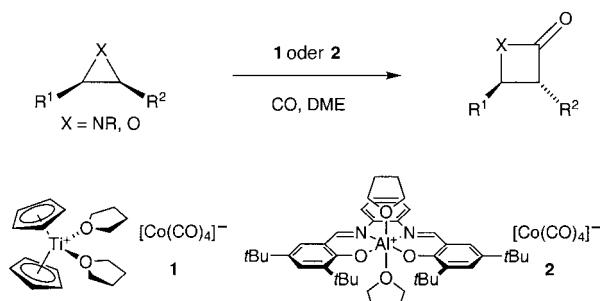
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2779–2781

Y. Fukumoto, K. Sawada, M. Hagihara,
N. Chatani, S. Murai* 2903–2905

$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ -Catalyzed Coupling Reaction of Imidazoles with Aldehydes in the Presence of a Hydrosilane to Give 2-Substituted Imidazoles

Stichwörter: Aldehyde • Alkylierungen • Imidazole • Iridium • Silane

Mit Lewis-Säuren zu β -Lactonen und β -Lactamen: Mit Komplexen des Typs $[\text{Lewis-Säure}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, z.B. **1** und **2**, lässt sich in die C–O- und die C–N-Bindung von Epoxiden und Aziridinen effizient, stereoselektiv und unter milden Bedingungen eine Carbonylgruppe inserieren, wobei β -Lactone bzw. β -Lactame entstehen. Merkmal beider mechanistisch gleichen Reaktionen ist die Konfigurationsumkehr an der Position der CO-Insertion.



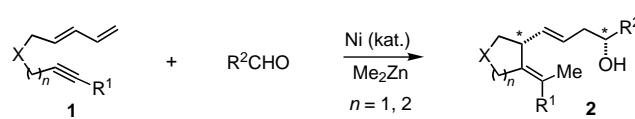
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2781–2784

V. Mahadevan, Y. D. Y. L. Getzler,
G. W. Coates* 2905–2908

[Lewis Acid] $^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ Complexes:
A Versatile Class of Catalysts for
Carbonylative Ring Expansion of
Epoxides and Aziridines

Stichwörter: Carbonylierungen • Cobalt • Lactame • Lactone • Ringöffnende Polymerisationen

Vierkomponentenreaktion: Ein Nickelkatalysator vermittelt die konjugierte Addition von Me_2Zn und einer Carbonylverbindung an die entsprechenden Enden der Alkin- und der Dieneinheit von $1,\omega$ -Dienin **1**, wobei die räumlichen Wechselwirkungen der beiden Endgruppen die interne C–C-Kupplung begünstigen. Die Produkte **2** entstehen mit guten Ausbeuten und ausgezeichneten 1,5-Diastereoselektivitäten an der exocyclischen Doppelbindung.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2784–2786

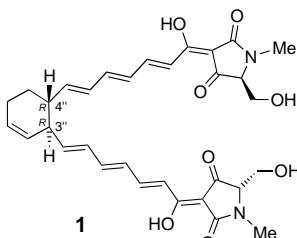
A. Ezoe, M. Kimura,* T. Inoue, M. Mori,
Y. Tamaru* 2908–2910

Remarkably High 1,5-Diastereoselectivity
in a Nickel-Catalyzed Conjugate Addition
of Me_2Zn and Carbonyl Compounds to
 $1,\omega$ -Dienynes with Through-Space
Coupling

Stichwörter: Aldehyde • Alkine • Diene • Ketone • Nickel • Zink

Nur durch eine Totalsynthese konnte die absolute Konfiguration der 3",4"-R-Ringverknüpfung der Polyenol-Tetramärsäure Polycephalin C **1** unzweideutig nachgewiesen werden. Besondere Merkmale dieser Synthese sind die jeweils doppelt ausgeführte Swern-Oxidation, Stille-Kupplung und Takai-Olefinierung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2786–2790



D. A. Longbottom, A. J. Morrison,
D. J. Dixon, S. V. Ley* 2910–2914

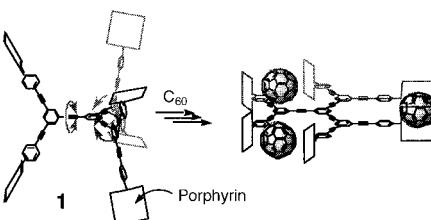
Total Synthesis of Polycephalin C and
Determination of the Absolute
Configurations at the 3",4" Ring Junction

Stichwörter: Alkene • Lactame •
Naturstoffe • Totalsynthesen



Fullerene fördern eigene Bindung:

Der dendritische Rezeptor **1** hat drei für die Aufnahme von Fullerenen geeignete Bindungstaschen, die aus jeweils zwei Porphyrin-Einheiten bestehen. Wenn ein C₆₀-Molekül gebunden wird, so wird die Bindung des nächsten durch Einschränkung der Rotation in der Wirtverbinding erleichtert usw. – ein Fall von positiver homotroper Allosterie. Erwartungsgemäß wurden insgesamt große Bindungskonstanten ermittelt.



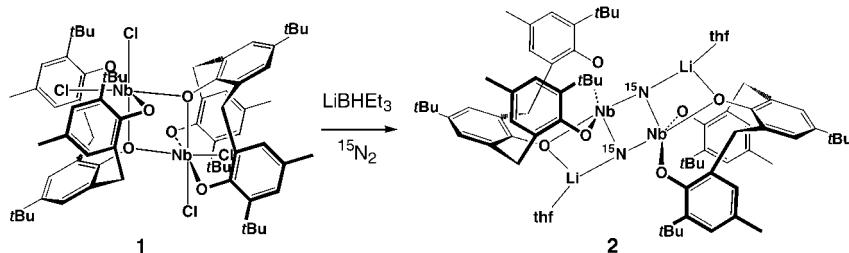
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2790–2792

M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo,
M. Takeuchi, S. Shinkai* 2914–2916

A Dendritic Porphyrin Receptor for C₆₀
Which Features a Profound Positive
Allosteric Effect

Stichwörter: Allosterie • Fullerene •
Porphyrinoide • Wirt-Gast-Systeme •
Zink

Distickstoff aktiviert und gespalten: Bei der Reaktion des verbrückten Aryloxid-Niob-Komplexes **1** mit einem Hydrierungsmittel entsteht das Nitrid-verbrückte Dimer **2**. Wie aus einem analogen Experiment unter ¹⁵N₂-Atmosphäre hervorgeht, stammt der Nitridligand aus N₂.



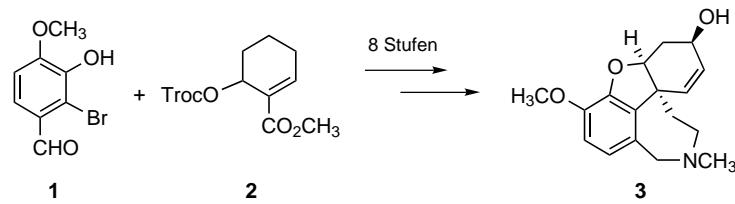
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2792–2794

H. Kawaguchi,* T. Matsuo .. 2916–2918

Dinitrogen-Bond Cleavage in a Niobium
Complex Supported by a Tridentate
Aryloxide Ligand

Stichwörter: Hydride • Niob • Nitride •
O-Liganden • Stickstoff-Fixierung

Aller guten Reaktionen sind drei: Palladium-katalysierte asymmetrische Allylierung, Heck-Cyclisierung und diastereoselektive Oxidation in Allylstellung kamen bei der Totalsynthese von (–)-Galanthamin **3** zum Einsatz, das ausgehend von **1** und **2** (Troc = 2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl) in 14.8% Gesamtausbeute und mit 96% ee erhalten wurde. Diese Synthese ist die kürzeste und effizienteste nichtbiomimetische Route zum Acetylcholinesterase-Hemmer **3**.



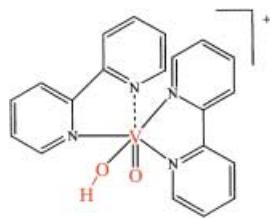
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2795–2797

B. M. Trost,* W. Tang 2919–2921

An Efficient Enantioselective Synthesis of
(–)-Galanthamine

Stichwörter: Alkylierungen •
Allylverbindungen • Asymmetrische
Synthesen • Naturstoffe • Palladium

Modell des aktiven Zentrums von Metalloproteinen: Als Beispiel für monomere Metallverbindungen mit einer *cis*-[M(=O)(OH)]ⁿ⁺-Einheit wurden die V^{IV}O²⁺-Komplexe [V^{IV}O(OH)(bipy)₂]BF₄ (siehe Bild) und [V^{IV}O(OH)(phen)₂]BF₄ · H₂O isoliert und strukturell charakterisiert. Durch Continuous-Wave-EPR- und 2D-ESEEM(„Electron Spin Echo Envelope Modulation“)-Spektroskopie wurden charakteristische Parameter bestimmt, die eine Zuordnung des *cis*-[V^{IV}O(OH)]⁺-Zentrums in Biomolekülen ermöglichen.



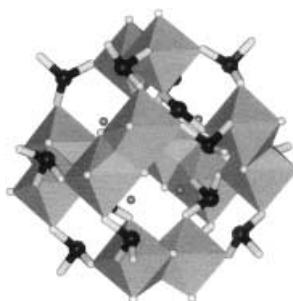
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2797–2801

E. J. Tolis, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, M. P. Sigalas,* Y. Deligiannakis,* T. A. Kabanos * 2921–2925

Monomeric Compounds Containing the *cis*-[V(=O)(OH)]⁺ Core

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Dichtefunktionalrechnungen · EPR-Spektroskopie · ESEEM-Spektroskopie · Hydroxyliganden · Vanadium

Eine unerforschte Gruppe von Polyoxometallaten erhält ihre ersten Mitglieder: Die ersten Mo^V-Sulfit-Heteropolyanionen wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Das hier gezeigte zwölfkernige Molybdän(v)-sulfit hat eine für Polyoxometallate einzigartige Struktur (graue Polyeder stehen für oktaedrische Mo^VO₆-Einheiten, die schwarzen, weißen und grauen Kugeln sind S-, O- bzw. N-Atome).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2801–2805

M. J. Manos, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin,* T. A. Kabanos * 2925–2929

Polyoxomolybdenum(v) Sulfite Complexes: Synthesis, Structural, and Physical Studies

Stichwörter: Clusterverbindungen · Molybdän · Polyoxometallate · Sulfat

Riesenringe und Nanoscheren: Während sich Nanoobjekte auf Mo-O-Basis mit einer Vielzahl von Modifikationen einer Grundstruktur durch Selbstaggregation bei variablen Randbedingungen generieren lassen, können drastische Veränderungen – quasi durch die Wirkungsweise einer molekularen Schere – zu (großen) verknüpfbaren Objektfragmenten führen, sogar mit der Option der Bildung von Riesenclusterkollektiven (siehe Bild {Mo₂}^{*} ≡ {Mo^{VI/V}O₇(H₂O)}³⁻).



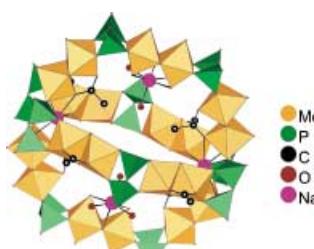
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2805–2808

L. Cronin, C. Beugholt, E. Krickemeyer, M. Schmidtmann, H. Bögge, P. Kögerler, T. K. K. Luong, A. Müller* 2929–2932

„Molecular Symmetry Breakers“ Generating Metal-Oxide-Based Nanoobject Fragments as Synthons for Complex Structures: [{Mo₁₂₈Eu₄O₃₈₈H₁₀(H₂O)₈₁}]²⁰⁻, a Giant-Cluster Dimer

Stichwörter: Clusterverbindungen · Europium · Molybdän · Nanostrukturen · Polyoxometallate · Symmetriebruch

Verschachtelte Ringe bildet der erste Pyrophosphat/Mo^V-Komplex Na₂₄[Na₄(H₂O)₆ ⊂ [(Mo₂O₄)₁₀(P₂O₇)₁₀(CH₃COO)₈(H₂O)₄]] · 97H₂O. Die Struktur dieser unter milden Bedingungen synthetisierten Verbindung wurde röntgenkristallographisch (siehe Polyederdarstellung) und ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt und lässt sich als zwei nahezu senkrecht stehende verschachtelte Reifen beschreiben – eine für anorganische Verbindungen bislang einmalige Topologie.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2808–2810

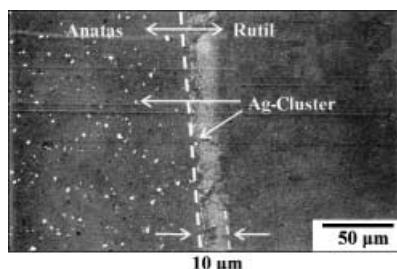
C. du Peloux, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, F. Sécheresse* 2932–2934

Mo^V/Pyrophosphate Polyoxometalate: An Inorganic Cryptate

Stichwörter: Cryptanden · Molybdän · Natrium · Phosphate · Polyoxometallate · Wirt-Gast-Systeme

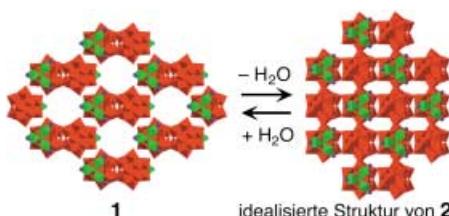
Die Kombination zweier Kristallformen von TiO_2 , Anatase und Rutil, in einer Doppelschichtanordnung erhöht die photokatalytische Aktivität relativ zu der von Anatase oder Rutil allein. Eine Verringerung der Dimensionen der Phasengrenze bis zum Abstand, bei dem Ladungstrennung erfolgt, ist dafür unabdingbar. Der Elektronentransfer durch die Phasengrenze von Anatase zu Rutil ($< 10 \mu\text{m}$) wurde durch Markieren und Sichtbarmachen der Reduktionsstellen durch Abscheiden von Ag-Nanopartikeln untersucht (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2811–2813



Ein atmendes Molekularsieb für kleine Alkohole: Durch Komplexbildung des Keggin-artigen Polyoxometallats $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (rot) mit dem Makrokation $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (grün und weiß) wird der atmende Ionenkristall **1** synthetisiert. Die Gastmolekül-freie Phase **2** wird einfach durch Evakuierung der Wassermoleküle hergestellt. Von der Verbindung **2**, die als neuartiges Molekularsieb für kleine hydrophile Moleküle wirkt, werden reversibel kleine Alkohole, Nitrile und Wassermoleküle adsorbiert, während längerkettige Alkohole und Nitrile ausgeschlossen bleiben.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2814–2817



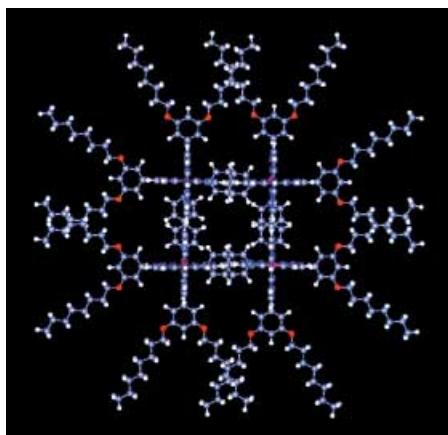
T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada,*
N. Tohge, J. Nishii, S. Ito 2935–2937

A Patterned TiO_2 (Anatase)/ TiO_2 (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity

Stichwörter: Dünne Filme · Halbleiter · Heterogene Katalyse · Sol-Gel-Prozesse

Ein Tetramer aus Dimeren: Ein sehr stabiles, kastenförmiges, cyclisches Tetramer (siehe Bild) wurde aus *meso*-Pyridyl-substituierten *meso*-*meso*-verknüpften Zink(II)-diporphyrinen erhalten, wobei die Porphyrineinheiten streng senkrecht zueinander orientiert sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2817–2821



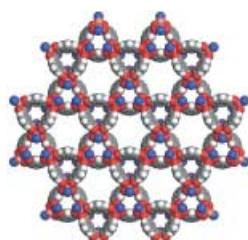
S. Uchida, M. Hashimoto,
N. Mizuno* 2938–2941

A Breathing Ionic Crystal Displaying Selective Binding of Small Alcohols and Nitriles: $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot [\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Stichwörter: Alkohole · Hydrophilie · Mikroporöse Materialien · Nitrile · Polyoxometallate

Durch Selbstorganisation nanoskaliger dreieckiger sekundärer Bausteine entsteht ein Kagomé-Gitter (siehe Bild), das bei Raumtemperatur magnetische Hysterese zeigt. Der Grund dafür ist eine durch die Dreieckstopologie des Gitters auferlegte Spinfrustration, wie der direkte Vergleich mit einem Netz derselben Zusammensetzung aber anderer Topologie belegt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2821–2824



A. Tsuda, T. Nakamura, S. Sakamoto,
K. Yamaguchi, A. Osuka* .. 2941–2945

A Self-Assembled Porphyrin Box from *meso*-*meso*-Linked Bis[5-*p*-pyridyl-15-(3,5-di-octyloxyphenyl)porphyrinato zinc(II)]

Stichwörter: Chiralität · Porphyrinoide · Selbstorganisation · Zink

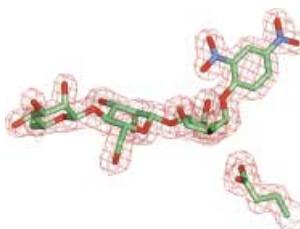
B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl,
S. Hariharan,
M. J. Zaworotko* 2945–2948

Crystal Engineering of a Nanoscale Kagomé Lattice

Stichwörter: Kagomé-Gitter · Kristall-Engineering · Magnetische Eigenschaften · Nanostrukturen · Selbstorganisation



Der konformative Reaktionspfad, der hier für β -Mannosidasen vorgeschlagen wird, unterscheidet sich von dem von Glucosidasen und Cellulasen. Der Vorschlag beruht auf Substratverzerrungen entlang dem Reaktionspfad einer β -Mannosidase (siehe Bild), die röntgenographisch nachgewiesen wurden und dem Konformationsraum bekannter β -Mannosidase-Inhibitoren nahestehen.



V. M.-A. Ducros, D. L. Zechel,
G. N. Murshudov, H. J. Gilbert, L. Szabó,
D. Stoll, S. G. Withers,
G. J. Davies* 2948–2951

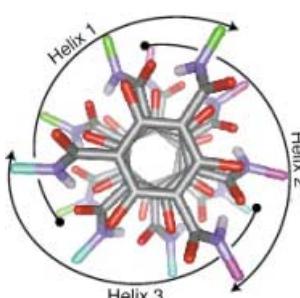
Substrate Distortion by a β -Mannanase:
Snapshots of the Michaelis and Covalent-
Intermediate Complexes Suggest a $B_{2,5}$
Conformation for the Transition State

Stichwörter: Enzymkatalyse •
Glycosylierungen • Inhibitoren •
Mannosidasen • Röntgenbeugung

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2824–2827



Chirale Seitenketten in den Stapeln sterisch überladener Arene erzwingen Helixkonformationen (siehe Bild). Die Selbstorganisation kann mit elektrischen Feldern gesteuert werden, weil ein Dipolmoment parallel zur Stapelrichtung existiert. In konzentrierten Lösungen bilden sich Überhelices, die circular polarisiertes Licht reflektieren.



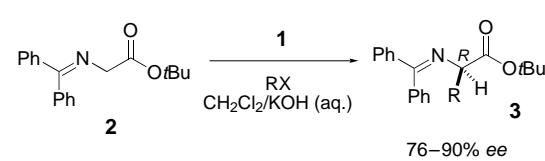
M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens,
C. Nuckolls* 2952–2955

The Consequences of Chirality in
Crowded Arenes—Macromolecular
Helicity, Hierarchical Ordering, and
Directed Assembly

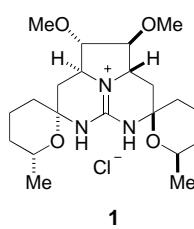
Stichwörter: Helicale Strukturen •
Molekulare Erkennung • Polare
Ordnung • Selbstorganisation •
Wasserstoffbrücken

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2828–2831

Guanidin als Baustein für chiralen Katalysator: Die Schiff-Base **2** wurde in Gegenwart des neuen pentacyclischen Guanidin-haltigen Phasentransferkatalysators **1** unter Bildung von **3** in Enantiomerenüberschüssen von 76–90 % enantioselektiv alkyliert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2832–2834



T. Kita, A. Georgieva, Y. Hashimoto,
T. Nakata, K. Nagasawa* 2956–2958

C_2 -Symmetric Chiral Pentacyclic
Guanidine: A Phase-Transfer Catalyst for
the Asymmetric Alkylation of *tert*-Butyl
Glycinate Schiff Base

Stichwörter: Alkylierungen •
Asymmetrische Synthesen •
Phasentransferkatalyse •
Synthesemethoden



Ein elektronischer Zuschauer in stabilen Carbennen: Ein schwacher π -Donorstituent, z.B. eine Phosphanylgruppe, stabilisiert Phosphanylmesitylcarbene (siehe Bild, Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl), die durch Photolyse aus Diazoverbindungen hergestellt wurden, sodass die Mesitylgruppe weiterhin die Rolle eines elektronischen Zuschauers einnehmen kann. Die Carbene sind so stabil, dass Phosphanyl-*tert*-butyl- und sogar Phosphanylmethyldcarbene NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können.



R = Mesityl, *tert*-Butyl, Methyl

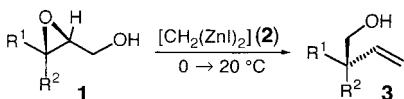
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2835–2837

E. Despagnet, H. Gornitzka,
A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller,
D. Bourissou, G. Bertrand* 2959–2961

Stable Non-Push–Pull
Phosphanylcarbenes: NMR Spectroscopic
Characterization of a Methylcarbene

Stichwörter: Carbene • Phosphor •
Reaktive Zwischenstufen •
Substituenteneffekte

Retention der Konfiguration wird bei einer Variante der Pinakol-Umlagerung von 2,3-Epoxyalkoholen **1** in Gegenwart von $[\text{CH}_2(\text{ZnI})_2]$ **2** beobachtet. Die 1,3-Wanderung der Hydroxymethylgruppe liefert ein 2-Hydroxyaldehyd als Intermediat, das durch **2** in situ zum Homoallylalkohol **3** umgesetzt wird.



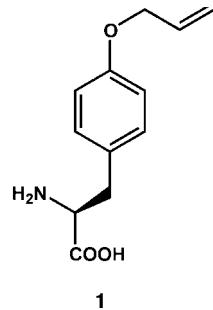
S. Matsubara,* H. Yamamoto,
K. Oshima 2961–2964

Stereoselective Pinacol-Type
Rearrangement of 2,3-Epoxy Alcohols
with Retention of Configuration
Mediated by Bis(iodozincio)methane

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen ·
Lewis-Säuren · Nukleophile ·
Umlagerungen · Zink

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2837–2840

Synthetischer Anker: Eine eingebaute Allylgruppe kann eine domänen spezifische Proteinmodifikation ermöglichen. Die nicht natürlich vorkommende Aminosäure *O*-Allyl-L-tyrosin **1** wurde domänen spezifisch in ein Protein in *E. coli* eingebaut. Die Ausbeute des mutierten Z-Domänenproteins (volle Länge) beträgt 5.6 mg L⁻¹ gegenüber 9.2 mg L⁻¹ beim natürlichen Z-Domänenprotein. Aus dem hochauflösten Massenspektrum lässt sich ableiten, dass mehr als 99.8% von **1** in das Protein eingebaut wurden.

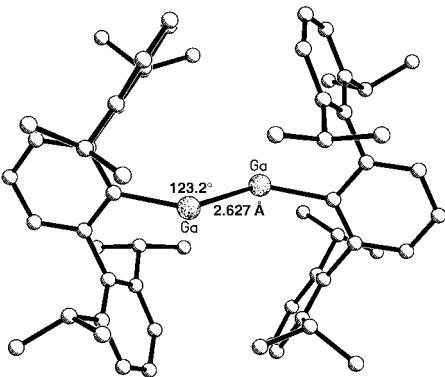


Z. Zhang, L. Wang, A. Brock,
P. G. Schultz* 2964–2966

The Selective Incorporation of Alkenes
into Proteins in *Escherichia coli*

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2840–2842

Eine Ga-Ga-Bindungsordnung wesentlich kleiner als 1 in dem „Digallen“ Ar'GaGaAr' (Ar' = 2,6-Dipp₂C₆H₃, Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃; siehe Struktur) – darauf lassen Struktur und Verhalten in Lösung schließen.



N. J. Hardman, R. J. Wright,
A. D. Phillips, P. P. Power* .. 2966–2968

Synthesis and Characterization of the Neutral „Digallene“ Ar'GaGaAr' and Its Reduction to Na₂Ar'GaGaAr' (Ar' = 2,6-Dipp₂C₆H₃, Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃)

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2842–2844

Beschleunigt publizierte Zuschriften

Stichwörter: Arylsubstituenten ·
Gallium · Metall-Metall-
Wechselwirkungen · Strukturaufklärung

* Korrespondenzautor

Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Faszination Lebenswissenschaften

Erwin Beck

B. Hauer 2969

Nomenclature of Organic Compounds

Robert B. Fox, Warren H. Powell

K.-H. Hellwich 2969

Stereochemistry

David G. Morris

H. M. Muchall 2970

Cross-Coupling Reactions - A Practical Guide

Norio Miyaura

L. J. Goosßen 2971

Nanoscale Materials in Chemistry

Kenneth J. Klabunde

A. Mews 2972

Drug-Membrane Interactions

Joachim K. Seydel, Michael Wiese

J.-H. Fuhrhop 2974

<http://www.webreactions.net/>Frei zugängliche, schnelle Suche nach
chemischen Reaktionen*U. Iserloh* 2975

SERVICE

- | | | | |
|---|-----------|---------------------|------|
| • VIPs | 2744 | • Stichwortregister | 2976 |
| • Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 2757–2759 | • Autorenregister | 2977 |
| • Stellenanzeigen | A107 | • Vorschau | 2978 |
| • Bezugsquellen | A99–103 | | |

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

Heft 14, 2002 wurde am 15. Juli online veröffentlicht.