

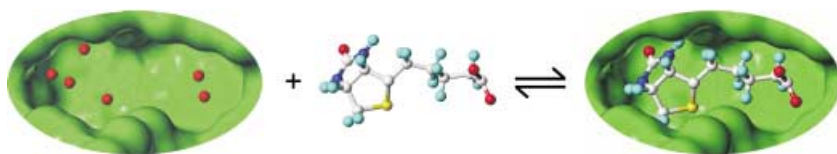
Das Titelbild zeigt das Innere einer rotfigurigen Trinkschale aus der Zeit 440–430 v. Chr. (British Museum, London), auf der die großen Taten des Theseus, eines Helden der griechischen Mythologie, abgebildet sind. In der Bildmitte schleppt Theseus den getöteten Minotaurus aus dem Labyrinth, rechts erhebt 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 Phäa, der Kampf gegen Kerkyon und schließlich die Bestrafung des Prokrustes dargestellt. Die Mühen des Theseus unterscheiden sich kaum von denen heutiger Synthesechemiker, 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.



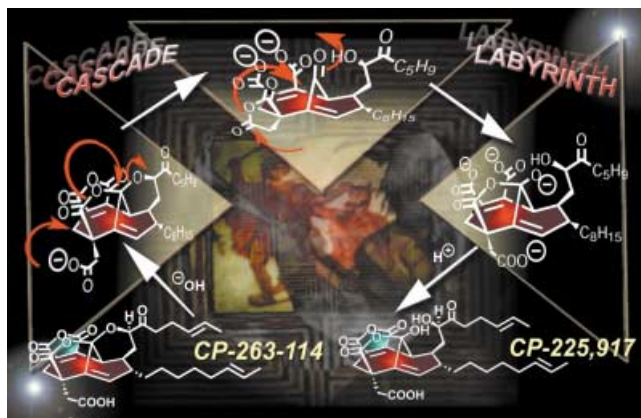
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2644–2676

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

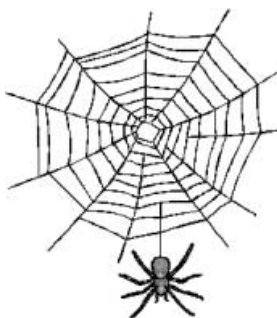
Das Labyrinth der CP-Verbindungen: Ein Musterbeispiel dafür, wie Bemühungen in der Totalsynthese zu Entdeckungen und Erfindungen in der Organischen Synthese führen

**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



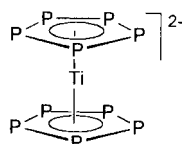
S. Kubik \* ..... 2845–2847

Hochleistungsfasern aus Spinnseide

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

**Die P<sub>5</sub>-Ringe des ersten rein anorganischen Metallocens [Ti(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>** (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

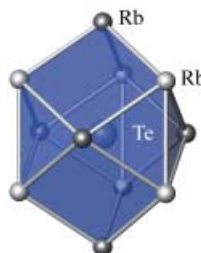
Das Decaphosphatitanocen-Dianion – ein neues Kapitel in der Chemie nackter Polyphosphorliganden

**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<sub>2</sub>Te auftreten. Bei einer der Hochtemperaturphasen sind die Te-Atome in Form des gezeigten Edshammar-Polyeders koordiniert. Damit nimmt Rb<sub>2</sub>Te 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<sub>2</sub>Te

**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 ♦

Metallabenzene und Valence Isomere: Synthese und Charakterisierung von Platinabenzene

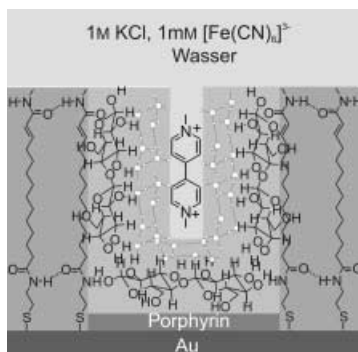
V. Jacob, T. J. R. Weakley, M. M. Haley\*

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 eingebracht 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



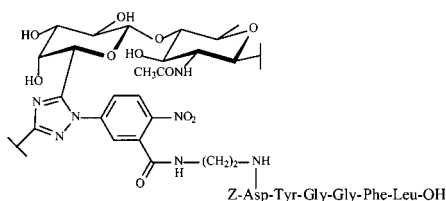
G. Li, K. Doblhofer,  
J.-H. Fuhrhop\* ..... 2855–2859

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).



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

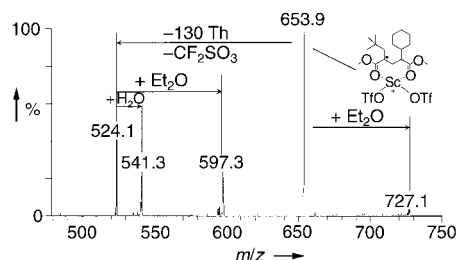
Synthese von Neo-Peptidoglycanen: eine überraschende Aktivität proteolytischer Enzyme

**Stichwörter:** Chemoenzymatische Synthesen • Enzymkatalyse • Glycopeptide • Proteasen • Substratmimetika

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



**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).



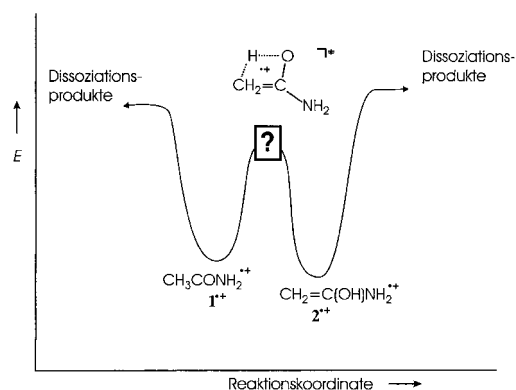
J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn,  
J. O. Metzger\* ..... 2863–2866

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

**Stichwörter:** Carbokationen • Massenspektrometrie • Radikale • Reaktive Zwischenstufen • Scandium

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

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



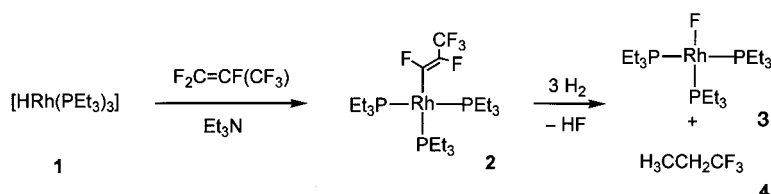
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2748–2751

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

Bestimmung der Aktivierungsenergie  
durch Kombination von Photoionisierung  
mit Reaktivitätsassays: Keto/Enol-  
Umlagerung des Radikalkations 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. Noveski, B. Neumann,  
H.-G. Stammer ..... 2870–2873

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

**Stichwörter:** Alkene • C-F-Aktivierung •  
Fluor • Fluorierte Liganden • Rhodium

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



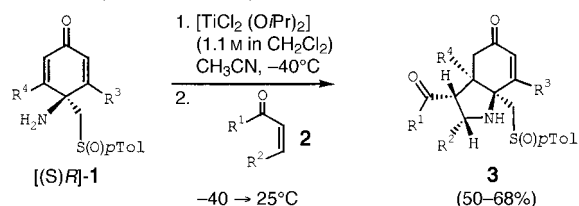
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2742–2745

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  $\alpha,\beta$ -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 Cycloalkanonen und bis zu fünf, wenn acyclische Enone (2 Äquiv.) eingesetzt werden (siehe Schema).



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

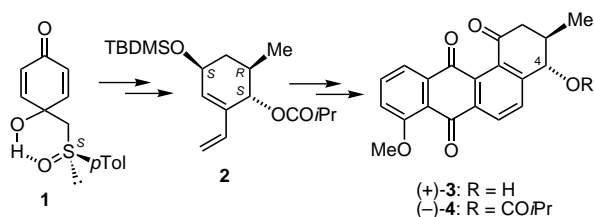
M. C. Carreño,\* M. Ribagorda,  
G. H. Posner ..... 2877–2879

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 A<sub>2</sub> (+)-**3** und Rubiginon C<sub>2</sub> (–)-**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

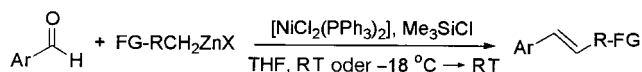
M. C. Carreño,\* M. Ribagorda,  
Á. Somoza, A. Urbano\* ... 2879–2881

Enantioselective Total Synthesis of  
Angucyclinone-Type Antibiotics  
Rubiginones A<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>

**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).



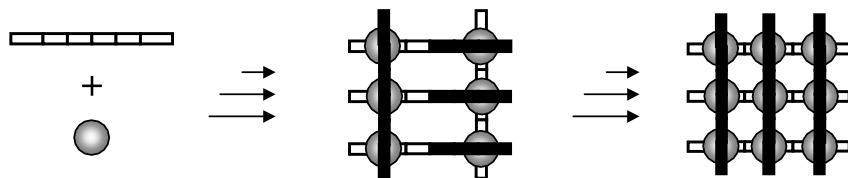
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2757–2760

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-Reagentien

Ein Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>-[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

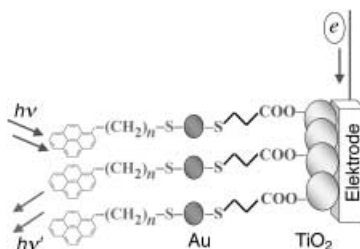
Mechanistic Features, Cooperativity, and  
Robustness in the Self-Assembly of  
Multicomponent Silver(I) Grid-Type  
Metalloarchitectures

**Stichwörter:**  
Komplexierungsmechanismen •  
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



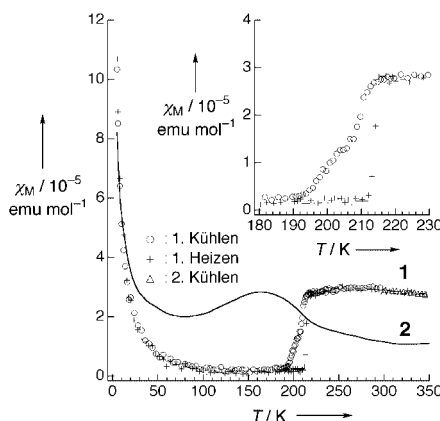
P. V. Kamat,\* S. Barazzouk,  
S. Hotchandani ... 2888–2891

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  $[\text{Pt}_2(\text{RCS}_2)_4]_\infty$  (**1**:  $\text{R} = n\text{Bu}$ , **2**:  $\text{R} = \text{Et}$ ) durch die Formel  $-\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}-\text{I}^--\text{Pt}^{3+}-\text{Pt}^{2+}-\text{I}^-$  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.



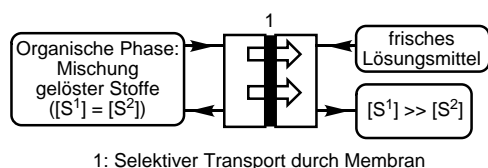
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2767–2771

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 •  
Gemischtvalente Verbindungen •  
Leitfähige Materialien • Magnetische  
Eigenschaften • Phasenumwandlungen

**Trennen, stetig und effektiv:** Durch selektiven Transport durch eine in einer Trägermembran immobilisierten 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 ( $\text{S}^1$ ) und Triethylamin ( $\text{S}^2$ ) im molaren Verhältnis 1:1 fraktioniert (siehe Schema).



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

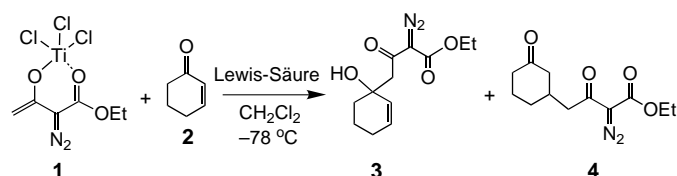
L. C. Branco, J. G. Crespo,  
C. A. M. Afonso\* ..... 2895–2897

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  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Enolats **1** an die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung **2** ein 1,2- oder ein 1,4-Additionsprodukt (**3** bzw. **4**) entsteht. Dass bei Aktivierung durch  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{SnCl}_4$  stark die 1,4-Addition bevorzugt wird, beruht vermutlich auf dem verbrückenden Effekt der Chloridliganden.



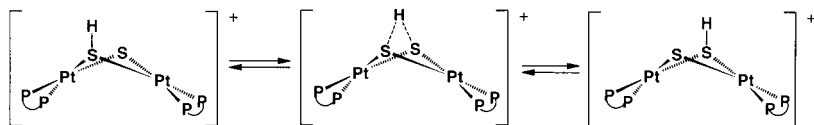
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2773–2776

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

Lewis Acid Controlled Regioselective 1,2  
and 1,4 Reaction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  
Carbonyl Compounds with  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  Enolates  
Derived from  $\alpha$ -Diazo  $\beta$ -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  $[\text{Pt}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{ClO}_4$  ( $n = 2, 3$ ; siehe Schema) ein schneller intramolekularer Protonenaustausch stattfindet.



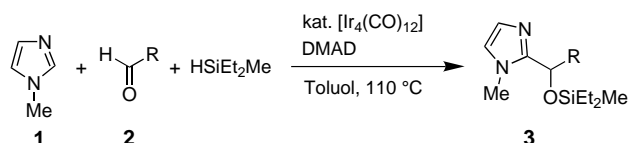
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2776–2778

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 Acetylendicarbonsäuredimethylester (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-Diethylmethylsiloxylalkyl)imidazolen **3** führt.



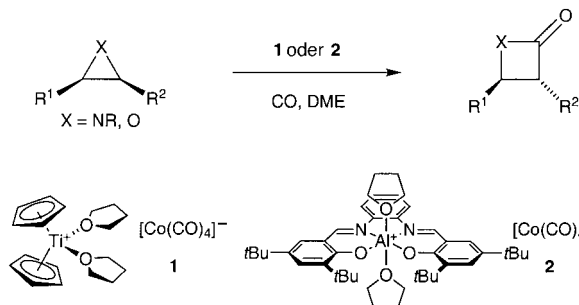
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2779–2781

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  $\beta$ -Lactonen und  $\beta$ -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  $\beta$ -Lactone bzw.  $\beta$ -Lactame entstehen. Merkmal beider mechanistisch gleichen Reaktionen ist die Konfigurationsumkehr an der Position der CO-Insertion.



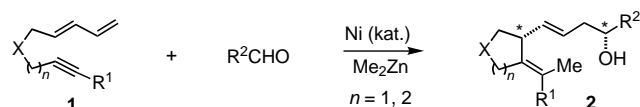
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2781–2784

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

$[\text{Lewis Acid}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  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  $\text{Me}_2\text{Zn}$  und einer Carbonylverbindung an die entsprechenden Enden der Alkin- und der Dieneinheit von  $1,\omega$ -Dienin **1**, wobei die räumlichen Wechselwirkungen der beiden Dieneinheiten 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

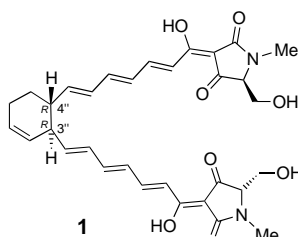
A. Ezoe, M. Kimura,\* T. Inoue, M. Mori,  
Y. Tamaru\* ..... 2908–2910

Remarkably High 1,5-Diastereoselectivity  
in a Nickel-Catalyzed Conjugate Addition  
of  $\text{Me}_2\text{Zn}$  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''*R*,4''*R*-Ringverknüpfung der Polyenol-Tetramsäure 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

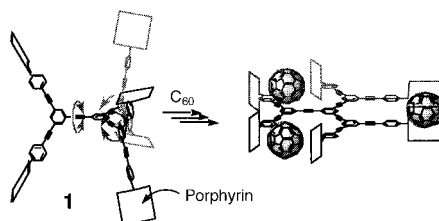
**Stichwörter:** Alkene • Lactame •  
Naturstoffe • Totalsynthesen



### 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 C<sub>60</sub>-Molekül gebunden wird, so wird die Bindung des nächsten durch Einschränkung der Rotation in der Wirtverbindung erleichtert usw. – ein Fall von positiver homotroper Allosterie. Erwartungsgemäß wurden insgesamt große Bindungskonstanten ermittelt.

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

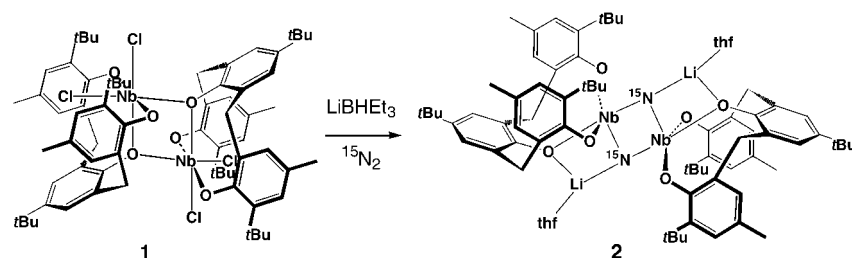


M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo,  
M. Takeuchi, S. Shinkai\* .... 2914–2916

A Dendritic Porphyrin Receptor for C<sub>60</sub>  
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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Atmosphäre hervorgeht, stammt der Nitridligand aus N<sub>2</sub>.



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

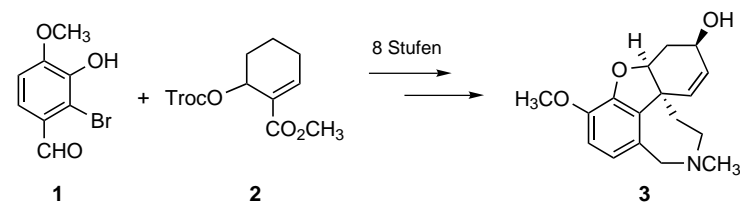
H. Kawaguchi,\* T. Matsuo .. 2916–2918

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

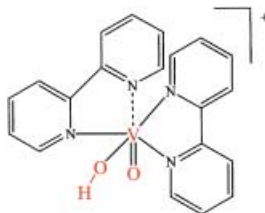
An Efficient Enantioselective Synthesis of  
(–)-Galanthamine

**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  $V^{IV}O^{2+}$ -Komplexe  $[V^{IV}O(OH)(bipy)_2]BF_4$  (siehe Bild) und  $[V^{IV}O(OH)(phen)_2]BF_4 \cdot H_2O$  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.



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

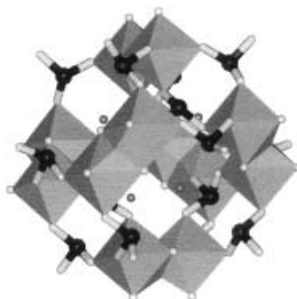
Monomeric Compounds Containing the  
 $cis-[V(=O)(OH)]^+$  Core

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie •  
Dichtefunktionalrechnungen • EPR-  
Spektroskopie • ESEEM-  
Spektroskopie • Hydroxyliganden •  
Vanadium

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

**Eine unerforschte Gruppe von Polyoxometallaten**

erhält ihre ersten Mitglieder: Die ersten  $Mo^V$ -Sulfit-Heteropolyanionen wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Das hier gezeigte zwölkernige Molybdän(v)-sulfit hat eine für Polyoxometallate einzigartige Struktur (graue Polyeder stehen für oktaedrische  $Mo^VO_6$ -Einheiten, die schwarzen, weißen und grauen Kugeln sind S-, O- bzw. N-Atome).



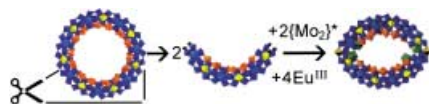
M. J. Manos, J. D. Woollins,  
A. M. Z. Slawin,\*  
T. A. Kabanos \* ..... 2925–2929

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

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Molybdän • Polyoxometallate • Sulfit

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

**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  $\{Mo_2^*\} \equiv \{Mo_2^{VI/V}O_7(H_2O)\}^{3-}$ ).



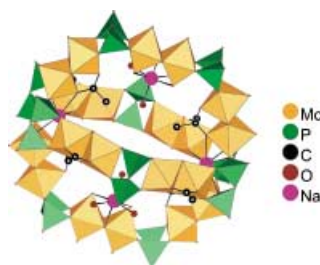
L. Cronin, C. Beugholt, E. Krickemeyer,  
M. Schmidtman, H. Bögge, P. Kögerler,  
T. K. K. Luong, A. Müller \* . 2929–2932

„Molecular Symmetry Breakers“  
Generating Metal-Oxide-Based  
Nanoobject Fragments as Synthons  
for Complex Structures:  
 $[Mo_{128}Eu_4O_{388}H_{10}(H_2O)_{81}]_2^{20-}$ , a Giant-  
Cluster Dimer

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Europium • Molybdän •  
Nanostrukturen • Polyoxometallate •  
Symmetriebruch

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

**Verschachtelte Ringe** bildet der erste Pyrophosphat/ $Mo^V$ -Komplex  $Na_{24}\{Na_4(H_2O)_6 \subset [(Mo_2O_4)_{10}(P_2O_7)_{10}(CH_3COO)_8(H_2O)_4]\} \cdot 97H_2O$ . Die Struktur dieser unter milden Bedingungen synthetisierten Verbindung wurde röntgenkristallographisch (siehe Polyederdarstellung) und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch bestimmt und lässt sich als zwei nahezu senkrecht stehende verschachtelte Reifen beschreiben – eine für anorganische Verbindungen bislang einmalige Topologie.



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

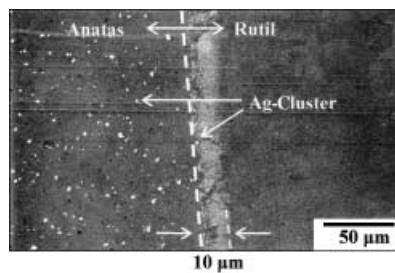
$Mo^V$ /Pyrophosphate Polyoxometallate:  
An Inorganic Cryptate

**Stichwörter:** Cryptanden • Molybdän •  
Natrium • Phosphate •  
Polyoxometallate • Wirt-Gast-Systeme

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

**Die Kombination zweier Kristallformen**

von  $\text{TiO}_2$ , Anatas und Rutil, in einer Doppelschichtanordnung erhöht die photokatalytische Aktivität relativ zu der von Anatas 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 Anatas 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

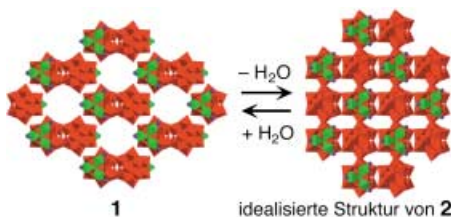
T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada,\*  
N. Tohge, J. Nishii, S. Ito . . . . 2935–2937

A Patterned  $\text{TiO}_2$ (Anatase)/ $\text{TiO}_2$ (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity

**Stichwörter:** Dünne Filme • Halbleiter • Heterogene Katalyse • Sol-Gel-Prozesse

**Ein atmendes Molekularsieb für kleine Alkohole:**

Durch Komplexierung 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 länger-kettige Alkohole und Nitrile ausgeschlossen bleiben.



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

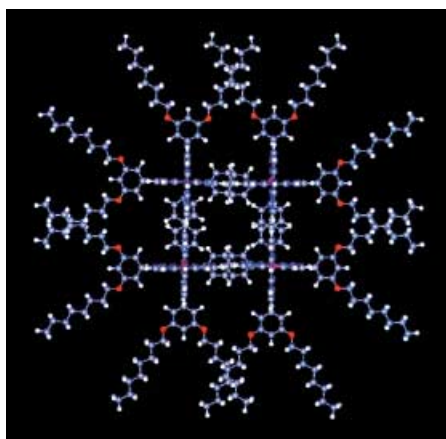
S. Uchida, M. Hashimoto,  
N. Mizuno\* . . . . . 2938–2941

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



**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.



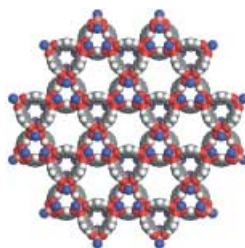
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2817–2821

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

**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 Spinfustration, wie der direkte Vergleich mit einem Netz derselben Zusammensetzung aber anderer Topologie belegt.



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

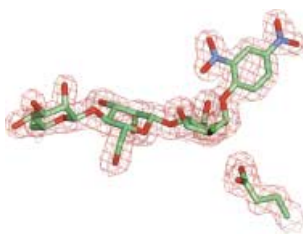
B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl,  
S. Hariharan,  
M. J. Zaworotko\* . . . . . 2945–2948

Crystal Engineering of a Nanoscale Kagomé Lattice

**Stichwörter:** Kagomé-Gitter • Kristall-Engineering • Magnetische Eigenschaften • Nanostrukturen • Selbstorganisation



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

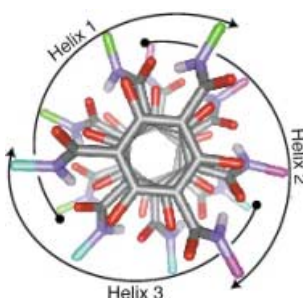
Substrate Distortion by a  $\beta$ -Mannanase:  
Snapshots of the Michaelis and Covalent-  
Intermediate Complexes Suggest a  $B_{2,5}$   
Conformation for the Transition State

**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.



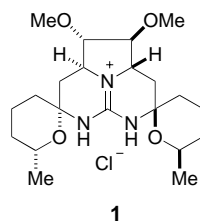
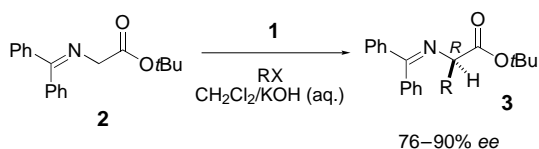
M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens,  
C. Nuckolls\* ..... 2952–2955

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% enantioselectiv alkyliert.



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

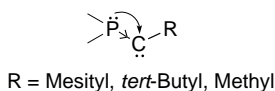
$C_2$ -Symmetric Chiral Pentacyclic  
Guanidine: A Phase-Transfer Catalyst for  
the Asymmetric Alkylation of *tert*-Butyl  
Glycinate Schiff Base

**Stichwörter:** Alkylierungen •  
Asymmetrische Synthesen •  
Phasentransferkatalyse •  
Synthesemethoden

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



**Ein elektronischer Zuschauer in stabilen Carbenen:** Ein schwacher  $\pi$ -Donorsubstituent, 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 Phosphanylmethylcarbene NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können.



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

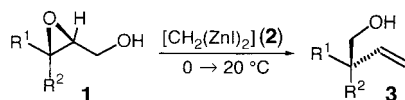
Stable Non-Push–Pull  
Phosphanylcarbenes: NMR Spectroscopic  
Characterization of a Methylcarbene

**Stichwörter:** Carbene • Phosphor •  
Reaktive Zwischenstufen •  
Substituenteneffekte

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



**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

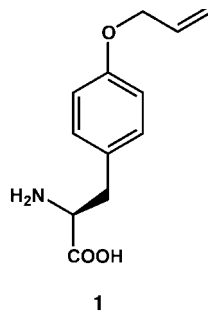
Stereoselective Pinacol-Type  
Rearrangement of 2,3-Epoxy Alcohols  
with Retention of Configuration  
Mediated by Bis(iodozinc)methane

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen •  
Lewis-Säuren • Nucleophile •  
Umlagerungen • Zink

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



**Synthetischer Anker:** Eine eingebaute Allylgruppe kann eine domänenspezifische Proteinmodifikation ermöglichen. Die nicht natürlich vorkommende Aminosäure *O*-Allyl-L-tyrosin **1** wurde domänenspezifisch in ein Protein in *E. coli* eingebaut. Die Ausbeute des mutierten Z-Domänenproteins (volle Länge) beträgt  $5.6 \text{ mg L}^{-1}$  gegenüber  $9.2 \text{ mg L}^{-1}$  beim natürlichen Z-Domänenprotein. Aus dem hochaufgelösten 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

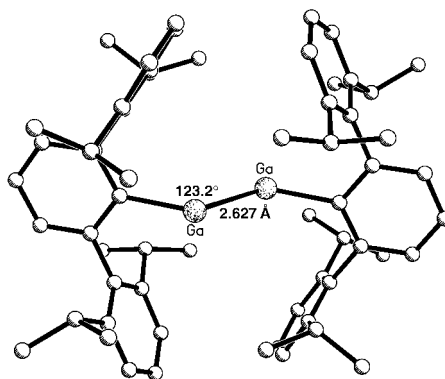
The Selective Incorporation of Alkenes  
into Proteins in *Escherichia coli*

**Stichwörter:** Allylverbindungen •  
Aminosäuren • Biosynthese •  
Proteinexpression •  
Proteinmodifikationen

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



**Eine Ga-Ga-Bindungsordnung wesentlich kleiner als 1** in dem „Digallen“  $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; 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“  $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  and Its  
Reduction to  $\text{Na}_2\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )

**Stichwörter:** Arylsubstituenten •  
Gallium • Metall-Metall-  
Wechselwirkungen • Strukturaufklärung

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



Beschleunigt publizierte Zuschriften

\* 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. Gooßen ..... 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-<br>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.