

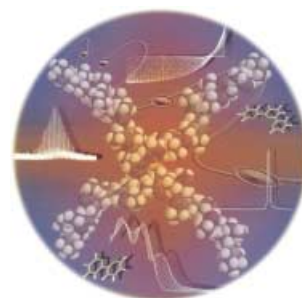
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/16
Seite 2979–3198

TITELBILD

Das Titelbild zeigt das Molecular Modeling eines sternförmigen sowie die schematische Darstellung eines linearen metallo-supramolekularen Polymers. Diese Moleküle sind wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften für Werkstoffe von größtem Interesse. Metallo-supramolekulare Polymere entstehen durch gezielte Kombination von Polymeren, deren Materialeigenschaften die Werkstoffentwicklung der vergangenen Jahre dominierten, mit supramolekularen Liganden, deren Fähigkeit zur spontanen Selbstorganisation neuartige Strukturen auf molekularer Ebene entstehen lässt, und Übergangsmetallionen, deren physikalische Eigenschaften charakteristische Funktionalitäten einbringen. Die Eigenschaften der Einzelkomponenten ermöglichen die Charakterisierung mit etablierten Methoden wie UV/Vis-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie und Gel-permeationschromatographie. Die Kombination erfordert jedoch auch die Anwendung neuer Methoden wie analytische Ultrazentrifugation oder MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Mehr zu metallo-supramolekularen Polymeren auf der Basis von Bipyridin- und Terpyridinkomplexen erfahren Sie im Aufsatz von U. S. Schubert und C. Eschbaumer auf S. 3016 ff.

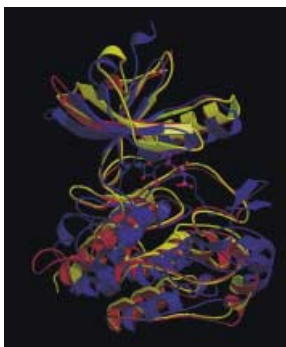


AUFSÄTZE

Inhalt

Die Evolution weist den Weg: Die Strukturen von Proteinen lassen sich auf eine beschränkte Zahl von Faltungstypen zurückführen (Beispiel siehe Bild). Naturstoffe wurden im Verlauf der Evolution darauf selektioniert, an solche Proteindomänen zu binden. Damit sind sie geeignete biologisch validierte Startpunkte für das Design von kombinatorischen Verbindungsbibliotheken, die bei geringerer Bibliotheksgröße eine höhere Trefferquote ermöglichen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2878–2890



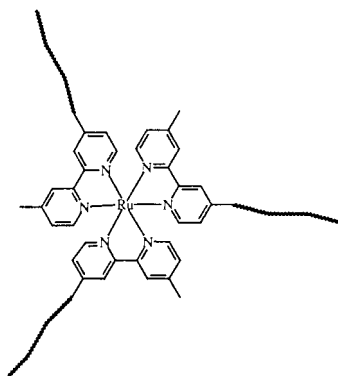
R. Breinbauer, I. R. Vetter,
H. Waldmann* 3002–3015

Von Proteindomänen zu
Wirkstoffkandidaten – Naturstoffe als
Leitstrukturen für das Design und die
Synthese von Substanzbibliotheken

Stichwörter: Bioorganische Chemie •
Festphasensynthesen • Kombinatorische
Chemie • Naturstoffe •
Proteinstrukturen

Funktionale Architekturen und „intelligente“ Materialien sind durch Polymer-Metallkomplexe mit Bipyridin- und Terpyridinliganden zugänglich. Solche Verbindungen sind an der Schnittstelle von Makromolekularer und Supramolekularer Chemie anzusiedeln. Der Aufsatz fasst den aktuellen Stand zur Synthese, Charakterisierung und Anwendung dieser Verbindungsklasse zusammen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2892–2926



U. S. Schubert,*

C. Eschbaumer 3016–3050

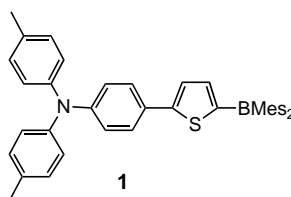
Makromoleküle mit Bipyridin- und Terpyridinkomplexen als Verknüpfungsstellen: erste Schritte auf dem Weg zu metallo-supramolekularen Polymeren

Stichwörter: Bipyridinliganden • Koordinationschemie • Polymere • Supramolekulare Chemie • Terpyridinliganden

KURZAUFSATZ

Borhaltige Moleküle und Polymere zeigen interessante optische und elektrooptische Eigenschaften. Moleküle wie das Thiophen **1** mit einem Donor (4-[Bis(4-methylphenyl)amino]phenyl) und einem Acceptor (Dimesitylboryl) als Substituent weisen eine ausgeprägte Elektrolumineszenz auf und wurden in Elektronik-Bauteile auf der Basis organischer Verbindungen eingebaut.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2927–2931



C. D. Entwistle,

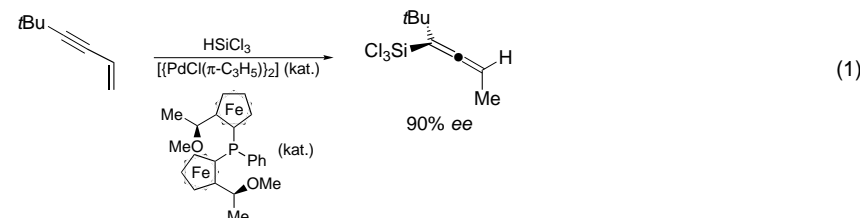
T. B. Marder* 3051–3056

Die Borchemie leuchtet: optische Eigenschaften von Molekülen und Polymeren

Stichwörter: Amorphe Materialien • Bor • Elektrolumineszenz • Fluoreszenz • Nichtlineare Optik

HIGHLIGHT

Ein Durchbruch bei der katalytischen enantioselektiven Allensynthese gelang vor kurzem Hayashi und Mitarbeitern: Durch Palladium-katalysierte Hydrosilylierung von Alk-1-en-3-inen in Gegenwart eines chiralen Ferrocenylphosphans wurden chirale Trichlorsilyllallene mit bis zu 90 % ee erhalten [Gl. (1)]. Dieser und andere neuere Höhepunkte der enantioselektiven Allensynthese sind Thema des Beitrags.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2933–2935

A. Hoffmann-Röder,

N. Krause* 3057–3059

Enantioselective Synthese von und mit Allenen

Stichwörter: Allene • Asymmetrische Katalyse • Hydrosilylierungen • Kupfer • Übergangsmetalle

VIPs

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

Metallabenzene und Valence Isomers: Synthesis and Characterization of a Platinabenzene

Synthesen und Kristallstrukturen der neuen Ag-S-Clusterverbindungen [Ag₇₀S₁₆(SPh)₃₄(PhCO₂)₄(triphos)₄] und [Ag₁₈₈S₉₄(PnPr₃)₃₀]

Protoniertes Benzol: IR-Spektrum und Struktur von C₆H₇⁺

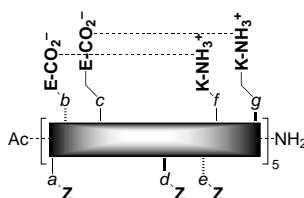
V. Jacob, T. J. R. Weakley,
M. M. Haley*

X.-J. Wang, T. Langetepe,
C. Persau, B.-S. Kang, D. Fenske*

N. Solcá, O. Dopfer*



Substitution an der äußeren Oberfläche des Sechshelix-Peptidbündels verbesserte die Löslichkeit und erhöhte die Anti-HIV-1-Aktivität von SC-Peptiden. Die Reste E und K an den Positionen *b*, *c*, *f* und *g* (siehe Schema) stabilisieren die für die Inhibierung essenzielle α -Helixkonformation; die Reste Z an den Positionen *a*, *d* und *e* wechselwirken mit dem inneren Strang.



A. Otaka,* M. Nakamura, D. Nameki, E. Kodama, S. Uchiyama, S. Nakamura, H. Nakano, H. Tamamura, Y. Kobayashi, M. Matsuoka, N. Fujii * 3062–3064

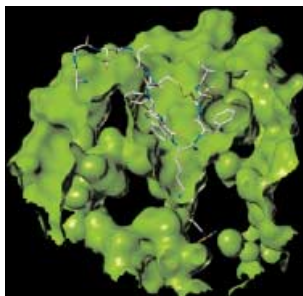
Remodeling of gp41-C34 Peptide Leads to Highly Effective Inhibitors of the Fusion of HIV-1 with Target Cells

Stichwörter: Helicale Strukturen • HIV • Peptide • Virostatika • Wirkstoff-Design

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2938–2940



Die wesentlichen Strukturmerkmale von Urotensin II (U II), die zur Stimulierung seines G-Protein-gekoppelten Rezeptors nötig sind, wurden aus der biologischen Evaluierung synthetischer U-II-Derivate erhalten. Daraus ließ sich ein plausibler U-II-Rezeptor-Komplex entwickeln (siehe Bild), der das Einführen nichtnatürlicher Aminosäuren an Schlüsselstellen inspirierte. Vor allem der Ersatz von Tyrosin durch (2-Naphthyl)-L-alanin führte zu einer Versechsfachung der Wirksamkeit gegenüber der von U II.



W. A. Kinney,* H. R. Almond, Jr., J. Qi, C. E. Smith, R. J. Santulli, L. de Garavilla, P. Andrade-Gordon, D. S. Cho, A. M. Everson, M. A. Feinstein, P. A. Leung, B. E. Maryanoff 3064–3068

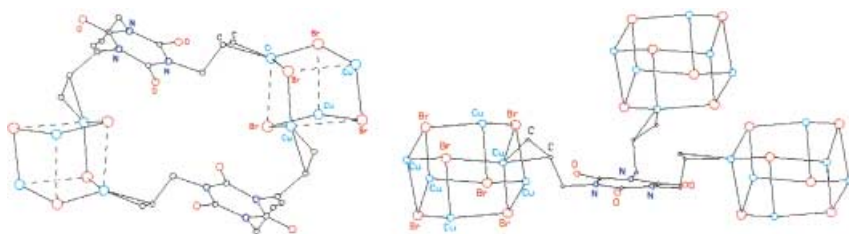
Structure–Function Analysis of Urotensin II and Its Use in the Construction of a Ligand–Receptor Working Model

Stichwörter: G-Proteine • Proteinmodelle • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen • Urotensin II • Vasoaktive Peptide

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2940–2944



Die Temperatur bestimmt das Produkt: Bei 60°C entsteht aus Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion und CuBr ein Kupfer(I)-Olefin-Koordinationspolymer mit einem offenen Cu₄Br₄-Cuban (links) als Verknüpfungseinheit, bei 90°C dagegen bildet sich ein Koordinationspolymer mit einer Cu₆Br₆-Prismaneinheit (rechts).



X. Xue, X.-S. Wang, R.-G. Xiong,* X.-Z. You, B. F. Abrahams,* C.-M. Che, H.-X. Ju 3068–3070

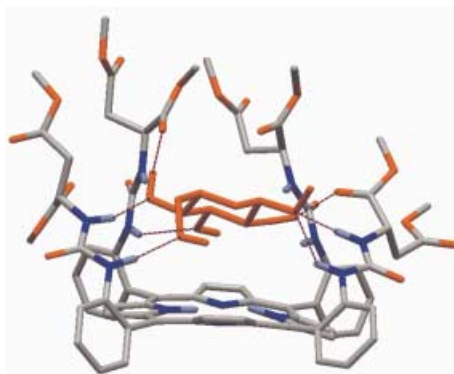
A Cluster Rearrangement of an Open Cubane (Cu₄Br₄) to a Prismane (Cu₆Br₆) in a Copper(I)–Olefin Network

Stichwörter: Clusterverbindungen • Cubane • Kristall-Engineering • Kupfer • Supramolekulare Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2944–2946



Zucker-Rezeptoren: Porphyrine, die mit einem Harnstoff verknüpft sind, können Pyranoside in Chloroform besonders gut binden, sogar in Gegenwart von Hydroxygruppen enthaltenden Cosolventien. Die starre Anordnung des nichtflexiblen Porphyrin-Grundgerüsts mit den acyclischen, beweglichen, polaren und bereits vororganisierten Harnstoffresten ermöglicht die dreidimensionale Erkennung von Kohlenhydraten.



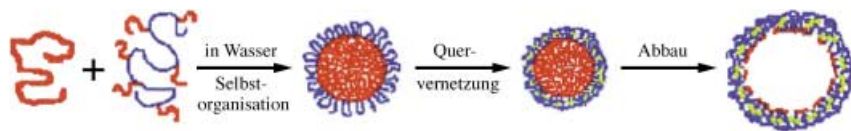
Y.-H. Kim, J.-I. Hong * 3071–3074

Molecular Recognition of Carbohydrates through Directional Hydrogen Bonds by Urea-Appended Porphyrins in Organic Media

Stichwörter: Kohlenhydrate • Molekulare Erkennung • Porphyrine • Wasserstoffbrücken • Wirt-Gast-Systeme

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2947–2950

Von Blockcopolymeren unabhängig war die Strategie, mit der Micellen durch Selbstorganisation von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) und einem Copolymer, das ein hydrophiles Rückgrat und kurze PCL-Seitenketten hat, erzeugt wurden (siehe schematische Darstellung). Die Affinität zwischen dem PCL-Homopolymer und den kurzen PCL-Seitenarmen scheint die Micellen zu stabilisieren. Der hydrophobe Polyesterkern kann selektiv durch eine Lipase hydrolysiert werden, sodass eine hohle Kugel entsteht, wie transmissionselektronenmikroskopisch gezeigt werden konnte.



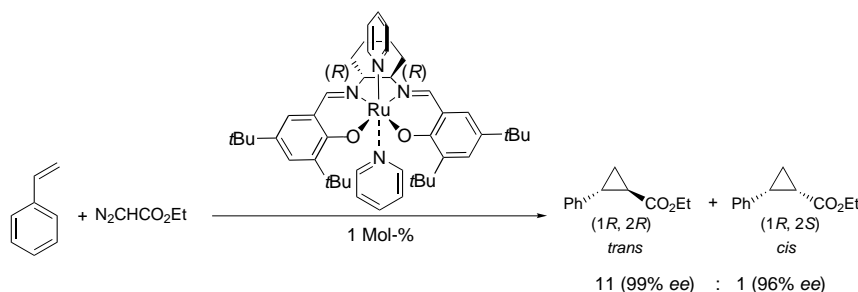
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2950–2953

X. Liu, M. Jiang,* S. Yang, M. Chen,
D. Chen, C. Yang, K. Wu 3074–3077

Micelles and Hollow Nanospheres Based
on ϵ -Caprolactone-Containing Polymers
in Aqueous Media

Stichwörter: Elektronenmikroskopie •
Micellen • Nanostrukturen • Polymere •
Selbstorganisation

Elektronenreiche und -arme Olefine, z. B. Styrol und Methylmethacrylat, lassen sich mit dem geeigneten Ru-Katalysator und mit Ethyldiazoacetat als Carbenquelle effizient (> 90 % Ausbeute) cyclopropanieren. Dabei entstehen vorwiegend die *trans*-Produkte mit zudem überragender Enantioselektivität (siehe Schema).



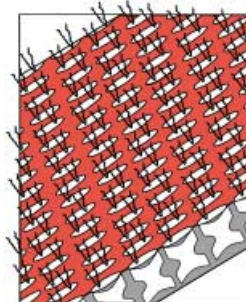
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2953–2956

J. A. Miller, W. Jin,
S. T. Nguyen* 3077–3080

An Efficient and Highly Enantio- and
Diastereoselective Cyclopropanation of
Olefins Catalyzed by Schiff-Base
Ruthenium(II) Complexes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Cyclopropanierungen • N,O-Liganden •
Ruthenium

Ionische Selbstorganisation: Mehrfach geladene Oligopeptide können durch Komplexierung mit entgegengesetzt geladenen Tensiden aus Wasser gefällt werden, wie am Beispiel von oxidiertem Glutathion (GSSG) als Modellpeptid gezeigt wurde. Diese Komplexe haben eine wohldefinierte 1:1-Stöchiometrie, lösen sich in organischen Solventen und bilden hochorganisierte supramolekulare Strukturen (in Lösung; siehe schematische Darstellung) oder Mesophasen (im festen Film). Diese „ionische Selbstorganisation“ mit Tensiden bietet einen einfachen Zugang zu neuen Peptid-Überstrukturen mit Strukturkontrolle auf der Nanometer-Skala.



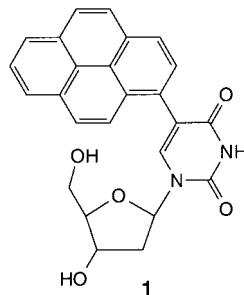
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2957–2960

S. General, M. Antonietti* . . 3081–3084

Supramolekulare Organisation von
Oligopeptiden durch Komplexierung mit
Tensiden

Stichwörter: Nanostrukturen •
Oligopeptide • Selbstorganisation •
Superhelices • Tenside

Die Anregung des Pyren-modifizierten Nucleosids 1 induziert einen ultraschnellen intramolekularen Elektronentransfer. Die Dynamik und die pH-Abhängigkeit dieses Prozesses wurden durch Steady-State-Fluoreszenzspektroskopie und durch Femtosekunden-zeitaufgelöste Transientenabsorptionsspektroskopie untersucht. Diese Studien legen nahe, dass der reduktive Elektronentransfer durch die DNA nicht an eine Protonierung gekoppelt ist.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2978–2980

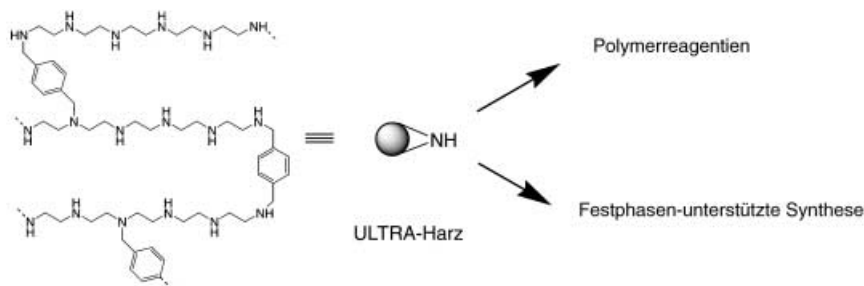
N. Amann, E. Pandurski, T. Fiebig,*
H.-A. Wagenknecht* 3084–3087

Ein Modellnucleosid für die
Elektroneninjektion in die DNA:
5-Pyrenyl-2'-desoxyribose

Stichwörter: Elektronentransfer •
Kreuzkupplung • Ladungstransfer •
Nucleoside • Protonierungen



ULTRA-Harze, die durch die thermodynamisch kontrollierte Quervernetzung von linearen Polyethylenimininen mit einer Beladung bis zu 15 mmol g^{-1} hergestellt wurden, konnten für die Synthese von Polymerreagentien, Peptiden und Heterocyclen genutzt werden (siehe Bild). Die sekundären Amine des Harzes waren chemischen Derivatisierungen gut zugänglich.



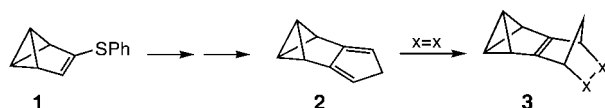
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2975–2978

J. Rademann,* M. Barth 3087–3090

ULTRA-hochbeladene Harze durch Quervernetzung von linearem Polyethylenimin – Steigerung der Atomökonomie in der Polymer-unterstützten Chemie

Stichwörter: Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Polymere • Synthesemethoden

Eine starke Pyramidalisierung der Doppelbindung in den Diels-Alder-Addukten **3** dürfte quantenchemischen Rechnungen und NMR-spektroskopischen Daten zufolge der Grund dafür sein, dass diese sehr reaktionsfreudigen Verbindungen allenfalls bei tiefer Temperatur beobachtbar sind. Die für den Aufbau der Addukte **3** benötigte Titelverbindung **2** wurde in fünf Stufen aus dem Benzvalen **1** erhalten.



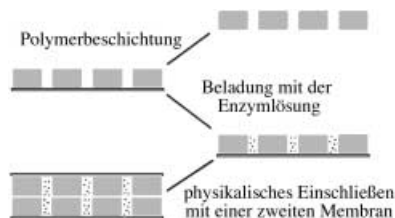
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2969–2971

T. Fischer, U. Kunz, S. E. Lackie, C. Cohrs, D. D. Palmer, M. Christl* 3091–3093

1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen, ein Valenzisomer des Isoindens: Synthese und Diels-Alder-Reaktionen

Stichwörter: Benzvalene • Cycloadditionen • Pauson-Khand-Reaktion • Polycyclen • Umlagerungen

Die Umwandlung von Enzymen in enantioselektive Rezeptoren durch Mutagenese bereitet den Weg zur Trennung von Racematen durch enantioselektive Membranen, die den Transport des einen Enantiomers stark beschleunigen, während das andere – viel langsamer – durch die Membran diffundiert. Als Beispiele wurden Histidin- und Phenylalanin-Ammoniak-Lyase katalytisch inaktiviert und in künstliche Membranen inkorporiert (siehe Bild). Der erleichterte Transport des L-Enantiomers führte zu einer maximal 14-fachen Anreicherung.



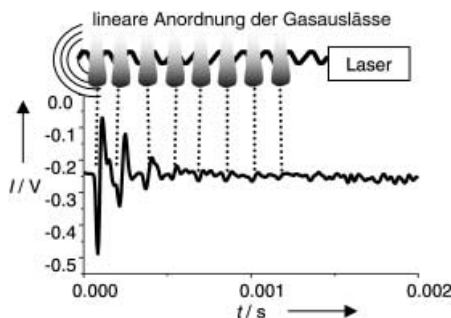
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2960–2962

A. Skolaut, J. Rétey* 3094–3096

Die Herstellung enantioselektiver Membranen mit Enzymen, die durch ortsspezifische Mutagenese inaktiviert sind

Stichwörter: Aminosäuren • Enantiomerentrennung • Enantioselektiver Transport • Lyasen • Membranen

Die parallele photoakustische Detektion wird als neue Technik im Hochdurchsatz-Screening vorgestellt (siehe Bild). Es wurden Bibliotheken, bestehend aus gemischten Metalloxiden, auf eine neue, auf Aktivkohle basierende Weise hergestellt und so neue Katalysatoren für die CO-Oxidation gefunden.



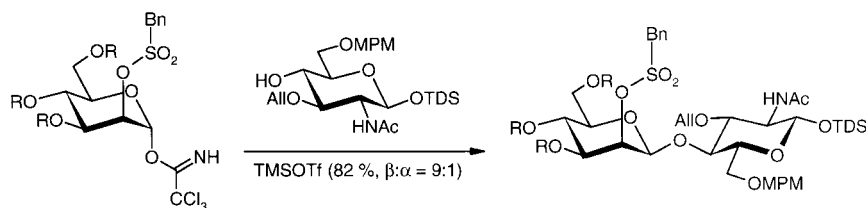
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2966–2968

T. Johann, A. Brenner, M. Schwickardi, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, F. Schüth* 3096–3100

Parallele, photoakustische Echtzeit-Detektion von Reaktionsprodukten aus Katalysatorbibliotheken

Stichwörter: Amorphe Materialien • CO-Oxidationen • Heterogene Katalyse • Hochdurchsatz-Screening • Photoakustik

Eine elektronenziehende Schutzgruppe am 2-O-Atom und eine gute anomere Abgangsgruppe am Mannopyranosyldonor sind erforderlich für eine neue, sehr praktische Methode zur direkten Herstellung von β -verknüpften Mannopyranosiden (siehe Schema). Bisherige Versuche, dieses Problem auf direkte Weise zu lösen, schlugen fehl. β -Mannopyranosid-Struktureinheiten finden sich unter anderem in N-Glycopeptiden.



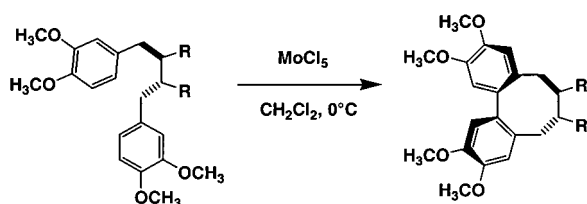
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2972–2974

A. A.-H. Abdel-Rahman, S. Jonke,
El S. H. El Ashry,*
R. R. Schmidt * 3100–3103

Stereoselektive Synthese von β -D-Mannopyranosiden mit reaktiven Mannopyranosyldonoren mit einer benachbarten elektronenziehenden Gruppe

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • C-Glycoside • Mannopyranoside • Schutzgruppen • Stereoelektronische Effekte

Unerwünschte Sechsringbildung vermieden: Exklusiv zu Achtringen führt die oxidative Kupplung elektronenreicher 1,4-Diarylbutane mit Molybdänpentachlorid als alleinigem Reagens (siehe Schema).




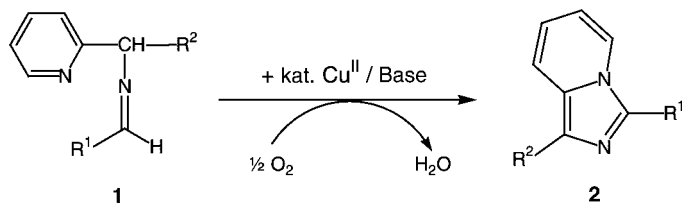
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2981–2982

B. Kramer, A. Averhoff,
S. R. Waldvogel* 3103–3104

Hochselektive Achtringbildung durch oxidative Cyclisierung mit Molybdänpentachlorid – ein umweltfreundlicher und preiswerter Zugang zu 2,2'-Cyclolignan

Stichwörter: Biaryle • C-C-Kupplungen • Cyclisierungen • Molybdän • Naturstoffe

 **Ausgehend von den Schiff-Basen 1** ist eine Vielfalt von Heterobicyclen, die als Pharmazeutika oder als Liganden für Katalysatoren Anwendung finden können, durch kupferkatalysierte Oxidation mit Luftsauerstoff zugänglich. Das Schema zeigt beispielhaft die Synthese von Imidazo[1,5-a]pyridinen **2** (R^1 = 2-Hydroxy-3-methoxyphenyl, *tert*-Butyl, 2-Hydroxyphenyl, 2-Aminophenyl; R^2 = 2-Pyridyl, Methyl, Phenyl).



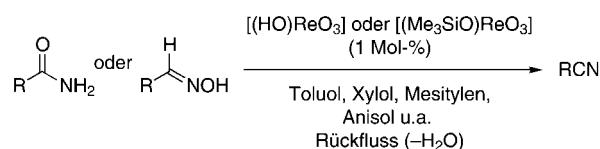
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2962–2965

M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Görls,
M. Döring* 3104–3107

Kupferkatalysierte oxidative Heterocyclisierung mit Luftsauerstoff

Stichwörter: Homogene Katalyse • Kupfer • Metalloenzyme • Sauerstoff • Schiff-Basen

Ein ökonomisch und ökologisch vorteilhafter Prozess für die Synthese von Nitrilen durch Dehydrierung primärer Amide und Aldoxime wird durch Rhenium(VII)-Oxo-Verbindungen wie Perrheniumsäure und Trimethylsilylperrhenat katalysiert (siehe Schema). Die Reaktion verläuft unter nahezu neutralen Bedingungen; Reaktionswasser wird azeotrop entfernt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2983–2986

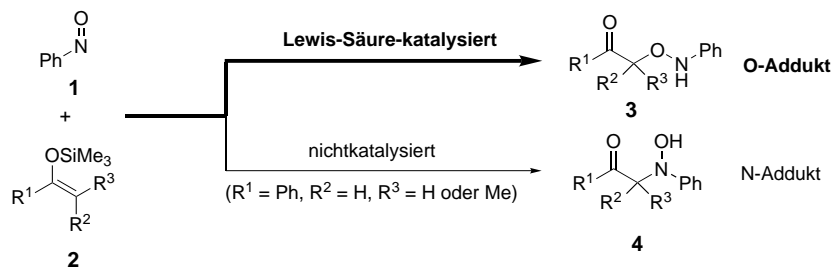
K. Ishihara, Y. Furuya,
H. Yamamoto* 3109–3112

Rhenium(VII) Oxo Complexes as Extremely Active Catalysts in the Dehydration of Primary Amides and Aldoximes to Nitriles

Stichwörter: Dehydrierungen • Grüne Chemie • Homogene Katalyse • Nitrile • Rhenium



Nicht das N-Addukt, sondern das O-Addukt entsteht bei der Lewis-Säure-katalysierten nucleophilen Addition von Silylenolethern **2** an die N=O-Bindung von Nitrosobenzol **1**. Eine Reihe von Lewis-Säuren (z.B. Alkylsilyltriflate) katalysieren effizient die Bildung des Aminooxyketons (O-Addukt **3**), während bei der nichtkatalysierten Reaktion das Hydroxyaminoketon anfällt (N-Addukt **4**).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2986–2988

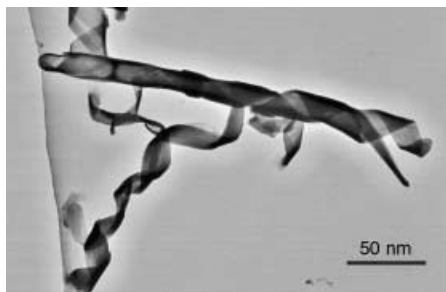
N. Momiyama,
H. Yamamoto* 3112–3114

Lewis Acid Promoted, O-Selective,
Nucleophilic Addition of Silyl Enol
Ethers to N=O bonds

Stichwörter: Lewis-Säuren •
Nitrosoverbindungen • Nucleophile
Additionen • Silylenolether •
Synthesemethoden

Eine lamellare Hybrid-Mesostruktur mit polymerisierbaren Diacetylengruppen

wird bei der In-situ-Synthese von Siliciumdioxid durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in Gegenwart von 1,2-Bis(10,12-tricosadiinonyl)-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholin (DC_{8,9}PC) gebildet. Diese Mesostruktur lagert sich allmählich in helical gedrehte Röhren und Bänder mit einem großen Längen-zu-Breiten-Verhältnis um (siehe Bild). Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumdioxid und den lipidischen Kopfgruppen fördern die Polymerisation der Endgruppen bei Bedingungen, unter denen nichtmineralisierte lipidische Mikrostrukturen nur wenig oder keine Aktivität zeigen.



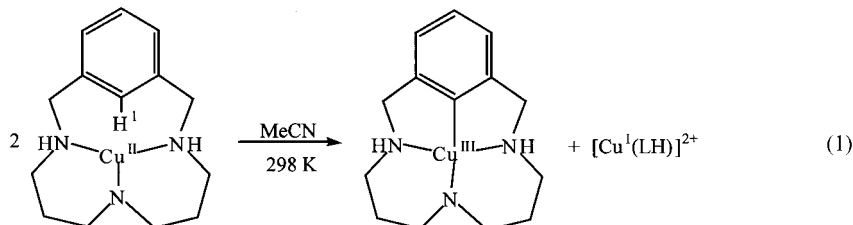
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2988–2991

A. M. Seddon, H. M. Patel, S. L. Burkett,
S. Mann* 3114–3117

Chiral Templating of Silica–Lipid
Lamellar Mesophase with Helical Tubular
Architecture

Stichwörter: Mesoporöse Materialien •
Nanoröhren • Siliciumdioxid •
Templatsynthesen • Tenside

Aus einfachen triazamakrocyclischen Liganden und Kupfer(II)-Salzen entstehen unter milden Bedingungen die Produkte einer intramolekularen Aryl-C-H-Aktivierung und Metall-Disproportionierung [Gl. (1)]. Die neuen metallorganischen Cu^{III}-Komplexe sind unter protischen Bedingungen stabil.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2991–2994

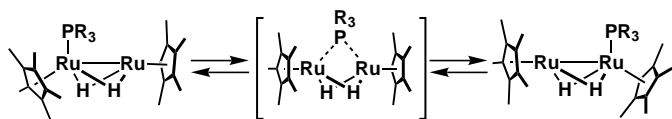
X. Ribas, D. A. Jackson, B. Donnadieu,
J. Mahía, T. Parella, R. Xifra,
B. Hedman,* K. O. Hodgson,*
A. Llobet,* T. D. P. Stack* .. 3117–3120

Aryl C–H Activation by Cu^{II} To Form an
Organometallic Aryl–Cu^{III} Species:
A Novel Twist on Copper
Disproportionation

Stichwörter: C-H-Aktivierung • Kupfer •
Makrocyclische Liganden •
Röntgenbeugung



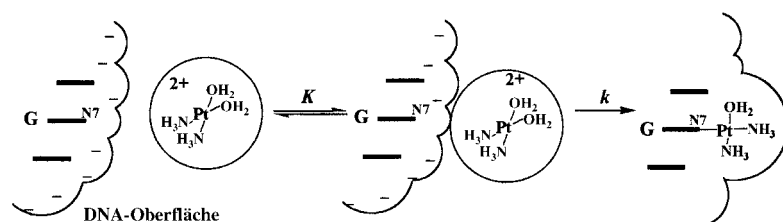
Liganden in Bewegung! Bei den neuartigen Dihydridodiruthenium-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_2(\text{PR}_3)(\mu\text{-H})_2]$, die aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4]$ und einem Phosphorliganden ohne Arylsubstituent entstehen, wandert der Phosphorligand intramolekular zwischen den beiden Rutheniumatomen hin und her (siehe Schema). Dieser Befund wird durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen und DFT-Rechnungen gestützt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2994–2997

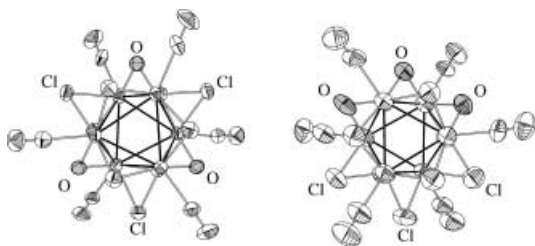


Der wesentliche Faktor für die sequenzselektive Bindung von Pt-Komplexen an DNA ist die Zugänglichkeit des N7-Atoms der Guanin(G)-Reste. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ mit G-Resten in verschiedenen DNA-Sequenzen lassen sich anhand eines mathematischen Modells erklären, das auf dem hier gezeigten Reaktionsschema beruht; dabei hängt K vom molekularen elektrostatischen Potential ab und k vom zugänglichen Teil der Van-der-Waals-Oberfläche von N7.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 2998–3001

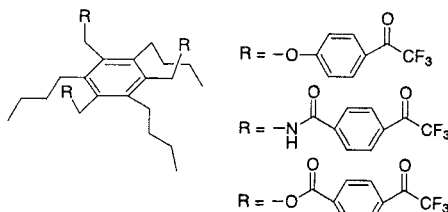
Unterschiedliche Verteilung der Sauerstoffatome tritt in den beiden Isomeren des Clusterions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6]^{5-}$ auf, das in den Titelverbindungen vorliegt (beide Isomere sind gezeigt). Diese unterschiedlichen inneren Ligandensphären haben wiederum deutliche Unterschiede der strukturellen und physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen zur Folge.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3002–3004



Selektive Sensoren: Trifluoracetophenon-Derivate wurden mit einem hexasubstituierten Benzolring als vororganisiertem Spacer synthetisiert (siehe Schema). Für einen möglichen Einsatz in ionenselektiven Elektroden wurden ihre Eigenschaften als Ionophore untersucht. Die auf diesen neutralen Carrier-molekülen basierende Elektrodenmembran zeigt in Gegenwart eines kationischen Additivs eine monoanionische Nernst-Antwort auf underivatisiertes Phenylalanin und außerdem eine ausgezeichnete Selektivität bezüglich anderer essenzieller Aminosäuren sowie anorganischer Anionen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3005–3007

Y. Ohki, H. Suzuki* 3120–3123

Migration of a Phosphane Ligand between the Two Metal Centers in Diruthenium Hydrido Complexes

Stichwörter: Hydridliganden • P-Liganden • Reaktionsmechanismen • Ruthenium

V. Monjardet-Bas, M.-A. Elizondo-Riojas,* J.-C. Chottard, J. Kozelka* 3124–3127

A Combined Effect of Molecular Electrostatic Potential and N7 Accessibility Explains Sequence-Dependent Binding of $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ to DNA Duplexes

Stichwörter: DNA-Komplexe • Elektrostatische Wechselwirkungen • Platin • Reaktionskinetik • Sequenzselektivität

N. G. Naumov,* S. Cordier, C. Perrin 3128–3130

Two $[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6]^{5-}$ Isomer Anions in Two Nb_6 Cluster Oxyhalides: $\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Me}_4\text{N})_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

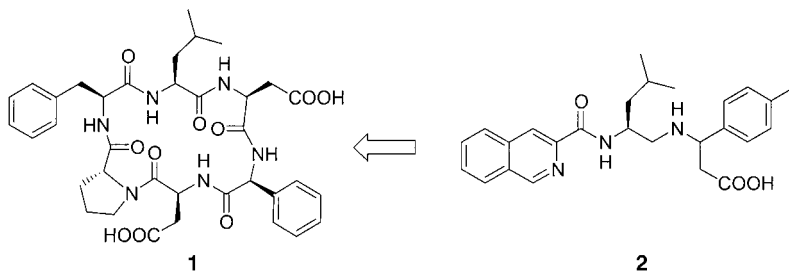
Stichwörter: Clusterverbindungen • Cyanide • Festkörperstrukturen • Isomerie • Niob

S.-i. Sasaki, A. Hashizume, D. Citterio, E. Fujii, K. Suzuki* 3131–3133

Trifluoroacetophenone Derivatives as Amino Acid Selective Ionophores for the Potentiometric Determination of Phenylalanine

Stichwörter: Aminosäuren • Ionophore • Molekulare Erkennung • Sensoren

Wertvolle Dipeptid-Mimetika sind 3-Aminoarylpropionsäuren. So können solche nichtpeptidischen Verbindungen, z. B. das aus dem cyclischen Peptid **1** hergestellte **2**, die $\alpha\beta 7$ -Integrin/MAdCAM-1-Wechselwirkung inhibieren. MAdCAM-1 = mukosales Addressin-Zelladhäsionsmolekül 1.



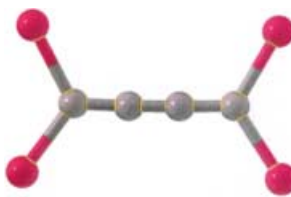
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3007–3011

D. Gottschling, J. Boer, A. Schuster, B. Holzmann, H. Kessler* ... 3133–3137

Combinatorial and Rational Strategies To Develop Nonpeptidic $\alpha\beta 7$ -Integrin Antagonists from Cyclic Peptides

Stichwörter: Inhibitoren • Integrine • Medizinische Chemie • Peptidmimetika • Wirkstoff-Forschung

Auf wie viele verschiedene Arten können Kohlenstoff und Iod ein stabiles Molekül bilden? Hier wird eine neue Möglichkeit beschrieben: das Iodcumulen. Tetraiodbutatrien (C_4I_4 ; siehe Bild) entsteht spontan und in guter Ausbeute aus Diiodbutadien (C_4I_2). In Lösung allerdings disproportioniert C_4I_4 zu Hexaiodbutadien (C_4I_6) und einem unbekannten, Kohlenstoff-reichen Nebenprodukt.

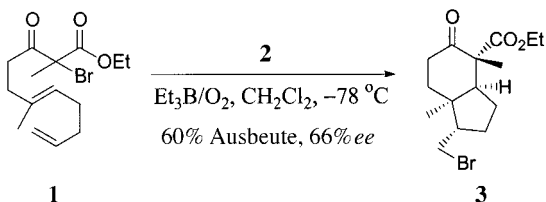


J. A. Webb, P.-H. Liu, O. L. Malkina, N. S. Goroff* 3137–3140

Tetraiodobutatriene: A New Cumulenenic Carbon Iodide

Stichwörter: Additionen • Alkine • Cumulene • Iod • Kohlenstoff

Eine Vielzahl polycyclischer Ringgerüste (z. B. **3**) entsteht in einer durch Lewis-Säuren katalysierten Atomübertragungs-Tandem-Radikalcyclisierung aus ungesättigten α -Brom- β -ketoestern (z. B. **1**) in akzeptablen bis guten Ausbeuten und ausgezeichneten Stereoselektivitäten. Mit chiralen Komplexen wie $[Yb(Phpybox)(OTf)_3]$ **2** gelang die enantioselektive Cyclisierung mit bis zu 84% *ee*. OTf = Trifluormethansulfonat, pybox = 2,6-Bis(2-oxazolin-2-yl)pyridin.



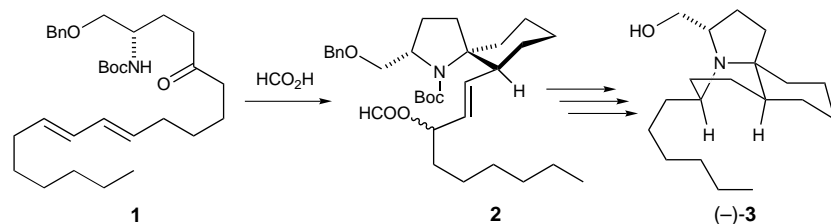
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3014–3017

D. Yang,* S. Gu, Y.-L. Yan, H.-W. Zhao, N.-Y. Zhu 3140–3143

Atom-Transfer Tandem Radical Cyclization Reactions Promoted by Lewis Acids

Stichwörter: Cyclisierungen • Enantioselektivität • Lewis-Säuren • Radikale • Synthesemethoden

Eine sehr kurze Synthese angesichts der Struktur: (–)-Lepadiformin (–)-**3** wurde mit einer Gesamtausbeute von 31.4% in nur neun Stufen synthetisiert. Der Schlüsselschritt war die Bildung von **2** durch Spirocyclisierung des aus **1** erzeugten *N*-Acyliminiums. Darüber hinaus konnte auch die absolute Konfiguration von **3** ermittelt werden (3*S*,5*R*,7*aS*,11*aS*). Bn = Benzyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3017–3020

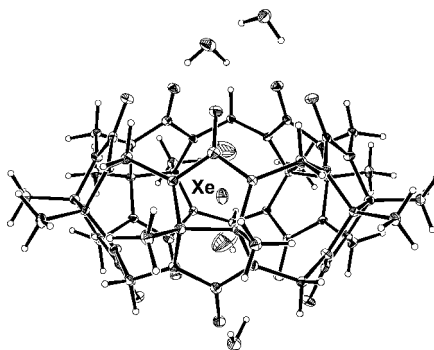
H. Abe, S. Aoyagi, C. Kibayashi* 3143–3146

Total Synthesis of the Natural Enantiomer of (–)-Lepadiformine and Determination of Its Absolute Stereochemistry

Stichwörter: Konfigurationsbestimmung • Naturstoffe • Spiroverbindungen • Totalsynthesen



Miniatur-Gasauffangbehälter mit Deckel: Salzfrees Decamethylcucurbit[5]uril(MeCuc5)-Pulver absorbiert selektiv N_2 , O_2 , Ar, N_2O , NO, CO und CO_2 bei Raumtemperatur, bei $110^\circ C$ werden die Gase wieder desorbiert; der Vorgang lässt sich mehrfach wiederholen. Alle Edelgase von He bis Xe werden dagegen in Lösung in MeCuc5 eingeschlossen. Das Bild zeigt den Einschlusskomplex mit Xe.



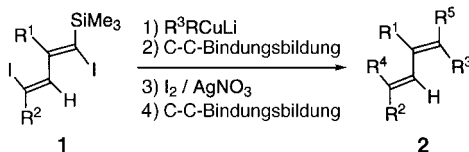
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3020–3023

Y. Miyahara,* K. Abe,
T. Inazu 3146–3149

“Molecular” Molecular Sieves: Lid-Free Decamethylcucurbit[5]uril Absorbs and Desorbs Gases Selectively

Stichwörter: Cucurbiturile •
Einschlussverbindungen •
Gaseinschluss • Käfigverbindungen •
Wirt-Gast-Systeme

In Gegenwart einer Silylgruppe in α -Position von **1** werden mit Organcupraten C-C-Bindungen regio-selektiv gebildet. Diese Synthesemethode ermöglicht einen einfachen und effizienten Zugang zu Molekülen vom Typ **2** mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Substitutionsmustern (R^1 – R^5 = Alkyl, Aryl).



R. Nakajima, C. Delas, Y. Takayama,
F. Sato* 3149–3151

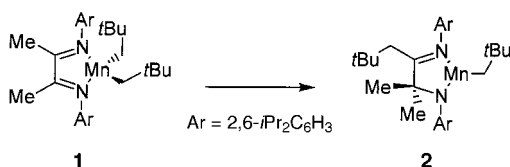
Efficient and General Synthetic Approach to Pentasubstituted Conjugated Dienes Using Site-Selective Coupling of Cuprates with 1,4-Diiodo-1,3-alkadienes as the Key Reaction

Stichwörter: C-C-Kupplungen •
Cuprate • Diene • Regioselektivität •
Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3023–3025



Abhängig vom Substitutionsmuster der Diiminliganden sind die Ligandentransformationen, die bei der Komplexbildung mit Mn^{II} -Dialkylkomplexen eintreten. So entsteht **2** durch eine Folge von 1,3-Wanderungen aus dem angenommenen Intermediat **1**.



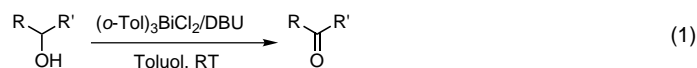
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3025–3027

V. Rioulet, C. Copéret,* J.-M. Basset,
L. Rousset, D. Bouchu, L. Grosvalet,
M. Perrin 3151–3153

Reaction of “[$Mn^{II}(CH_2tBu)_2$]” with Bidentate Diimine Ligands: From Simple Base Adducts to C–C Activation of the Ligand

Stichwörter: C-C-Aktivierung •
Chelate • Mangan • N-Liganden

Hohe Effizienz und Chemoselektivität sowie leichte Isolierung und Aufarbeitung der Produkte kennzeichnen die hier vorgestellte Methode zur Alkoholorxidation. Sie beruht auf der kombinierten Anwendung von Tris(2-methylphenyl)bismutdichlorid und 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en (DBU) und überführt unter milden Bedingungen primäre und sekundäre Alkohole in die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone [Gl. (1)].



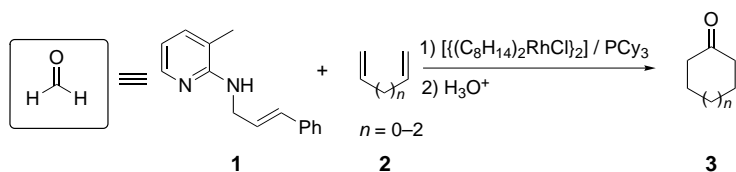
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3028–3031

Y. Matano,* H. Nomura 3154–3157

Facile Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Using a Tris(2-methylphenyl)bismuth Dichloride–DBU Binary System

Stichwörter: Alkohole • Bismut •
Carbonylverbindungen • Oxidationen •
Substituenteneffekte

Maskierter Formaldehyd: Das Allylamin **1** lässt sich bei der Rhodium-katalysierten Cyclisierung von Dienen des Typs **2** als maskierte Form von Formaldehyd verwenden. Die Reaktion, die die entsprechenden Cycloalkanone **3** zugänglich macht, verläuft über Chelat-kontrollierte C-H- und C-C-Bindungsaktivierung.



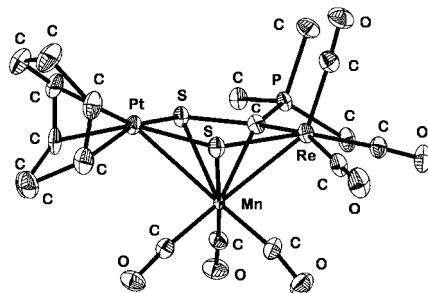
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3031–3033

D.-Y. Lee, I.-J. Kim,
C.-H. Jun * 3157–3159

Synthesis of Cycloalkanones from Dienes and Allylamines through C–H and C–C Bond Activation Catalyzed by a Rhodium(I) Complex

Stichwörter: C-C-Aktivierung • C-H-Aktivierung • Cyclisierungen • Diene • Rhodium

Ein neuer Ring für Cymantren: Der abgebildete fünfgliedrige Ring des neuen Cymantren-Analogons enthält zwei Schwefelatome, zwei verschiedene Übergangsmetalle (Re und Pt) und nur ein Kohlenstoffatom. Er bildet einen π -Komplex mit einer $\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}$ -Einheit.



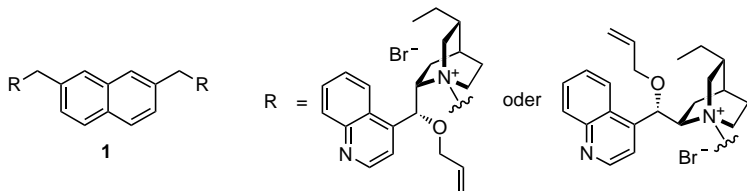
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3034–3036

D. Miguel,* D. Morales, V. Riera,
S. García-Granda 3160–3162

An Analogue of Cymantrene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ That Contains a Dimetalladithiacyclopentadienyl Ring

Stichwörter: Clusterverbindungen • Isolobalbeziehungen • Mangan • Metallacyklen • Platin • Rhenium

Potenzielle Katalysatoren für industrielle Syntheseprozesse zur Herstellung natürlicher und nichtnatürlicher chiraler α -Aminosäuren sind die dimeren, auf Naphthalin basierenden Cinchona-Alkaloide **1** aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und hohen katalytischen Effizienz (hohe Ausbeuten und *ee*-Werte). Sie fungieren als Phasentransferkatalysatoren bei der Alkylierung eines Glycin-Derivats.



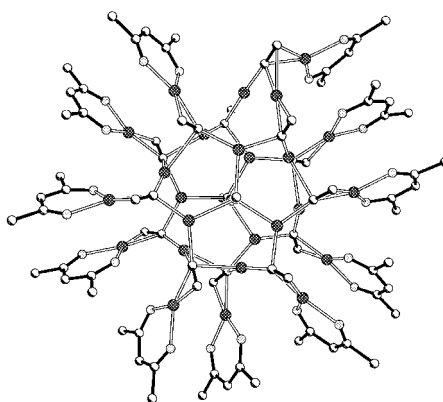
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3036–3038

H.-g. Park,* B.-S. Jeong, M.-S. Yoo,
J.-H. Lee, M.-k. Park, Y.-J. Lee,
M.-J. Kim, S.-s. Jew * 3162–3164

Highly Enantioselective and Practical Cinchona-Derived Phase-Transfer Catalysts for the Synthesis of α -Amino Acids

Stichwörter: Alkylierungen • Aminosäuren • Cinchona-Alkaloide • Phasentransferkatalyse • Synthesemethoden

Eine ziemlich anisotrope Struktur hat $[\text{Cu}_{26}(\text{hfac})_{11}(1\text{-pentynyl})_{15}]$ (hfac = Hexafluoroacetylaceton), der größte bisher isolierte Cu^I-Cluster (siehe Bild). Mehrere Arten von Kupfer-Alkynyl-Verbrückungen kommen in dieser annähernd scheibenförmigen Verbindung vor, wobei mit einer Ausnahme alle 26 Cu-Atome einer von zwei „Schichten“ zugeordnet werden können. Auch mehrere Cu^I...Cu^I-Wechselwirkungen über kurze Abstände treten auf.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3038–3041

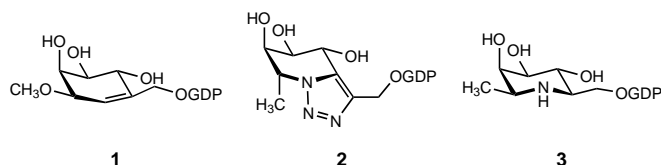
T. C. Higgs,* P. J. Bailey, S. Parsons,
P. A. Tasker * 3164–3167

Facile Syntheses of Copper(I) Alkynyl Clusters Stabilized by Hexafluoroacetylacetonate (hfac) Ligands: The Structure of $[\text{Cu}_{26}(\text{hfac})_{11}(1\text{-pentynyl})_{15}]$

Stichwörter: Alkinliganden • Clusterverbindungen • Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • O-Liganden



Mimetika im Hinblick auf die Geometrie oder Ladung der Fucose-Einheit der GDP-Fucose im Übergangszustand von Fucosyltransferase-katalysierten Reaktionen konnten mit den Verbindungen **1–3** erhalten werden, welche gute kompetitive Inhibitoren der α -1,3-Fucosyltransferasen V und VI mit K_i -Werten von 6 bis 13 μM sind. GDP = Guanosindiphosphat



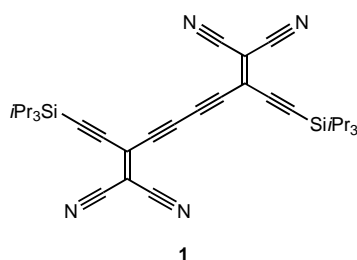
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3041–3044

M. L. Mitchell, F. Tian, L. V. Lee,
C.-H. Wong* 3167–3170

Synthesis and Evaluation of Transition-State Analogue Inhibitors of α -1,3-Fucosyltransferase

Stichwörter: Carbocyclen • Enzyme • Inhibitoren • Triazole • Übergangszustände

Ausgedehnte π -Elektronenacceptoren wie **1** wurden durch die Aneinanderreihung von neuartigen Cyanoethynylethenen hergestellt. Elektrochemische Analysen zeigen, dass die Acceptorstärke von der Länge der π -Elektronenkonjugation abhängt und eine lineare Korrelation zwischen der Elektronenaffinität (B3LYP, 3-21G) und dem ersten Reduktionspotential besteht.



N. N. P. Moonen, C. Boudon,
J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross,
F. Diederich* 3170–3173

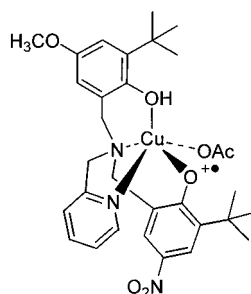
Cyanoethynylethenes: A Class of Powerful Electron Acceptors for Molecular Scaffolding

Stichwörter: Alkine • Cyanoethynylethene • Cyclovoltammetrie • Elektronenacceptoren • Konjugation

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3044–3047



Die axiale Phenolgruppe wird protoniert und die äquatoriale Phenoxygruppe wird antiferromagnetisch an das Kupferzentrum im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LH})(\text{OAc})]^+$ (siehe Struktur) gekoppelt. Der Komplex kann als Modell für die Struktur und auch für die Funktionsweise der Galactose-Oxidase angesehen werden – er hat die gleichen Fähigkeiten wie Enzyme. Die Position des Phenoxylradikals (äquatorial oder axial) ist durch die Protonierung vorgegeben.



F. Thomas,* G. Gellon,
I. Gautier-Luneau, E. Saint-Aman,
J.-L. Pierre 3173–3176

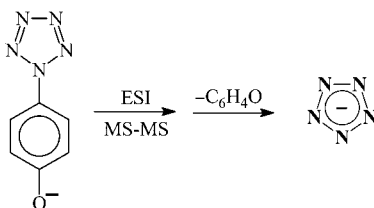
A Structural and Functional Model of Galactose Oxidase: Control of the One-Electron Oxidized Active Form through Two Differentiated Phenolic Arms in a Tripodal Ligand

Stichwörter: Enzymmodelle • Kupfer • N-Liganden • Oxidationen • Radikale

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3047–3050



Das lang gesuchte Pentazolat-Anion cyclo-N_5^- , das isoelektronische Polystickstoff-Gegenstück zum Cyclopentadienid-Anion, wurde erstmals experimentell nachgewiesen. Unter Anwendung der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie und sorgfältig ausgewählter Kollisionsspannungen lässt sich der Arylsubstituent im *para*-Pentazolyphenolat-Anion selektiv entfernen, ohne die Stickstoff-Stickstoff-Bindungen des Pentazolat-Anions aufzubrechen (siehe Schema). Mit dieser Methode ist der Weg zu einer Synthese von N_5^- in größeren Mengen bereits vorgezeichnet.



A. Vij,* J. G. Pavlovich, W. W. Wilson,
V. Vij, K. O. Christie* 3177–3180

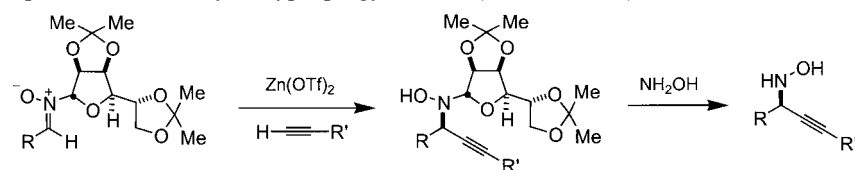
Experimental Detection of the Pentaazacyclopentadienide (Pentazolate) Anion, cyclo-N_5^-

Stichwörter: Massenspektrometrie • Pentaazacyclopentadienid-Anion • Pentazolat-Anion • Stickstoff

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3051–3054



In-situ-Erzeugung von nucleophilen Acetyliden durch die Verwendung substöchiometrischer Mengen $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ und anschließendes Entfernen der chiralen Auxiliare ermöglicht den direkten Einsatz terminaler Alkine in der Synthese von optisch reinen *N*-Hydroxypropargylaminen (siehe Schema).



R: aliphatisch, aromatisch

Diastereoselektivität: 92:8 bis 98:2

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3054–3056

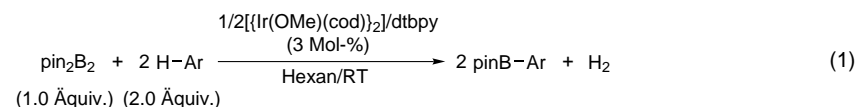
R. Fässler, D. E. Frantz, J. Oetiker,
E. M. Carreira * 3180–3182

First Synthesis of Optically Pure
Propargylic *N*-Hydroxylamines by Direct,
Highly Diastereoselective Addition of
Terminal Alkynes to Nitrones

Stichwörter: Acetylde •
Diastereoselektivität • Hydroxylamine •
Glycosylnitron • Zink



C-H-Borylierung bei Raumtemperatur: Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Arenen und Bis(pinacolato)dibor (pin_2B_2) führt mit hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Arylboronaten [Gl. (1)]. Als Katalysatoren wirken Iridium(III)-Komplexe, die sich aus $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})_2]$ und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (dtbpy) in Hexan bilden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3056–3058

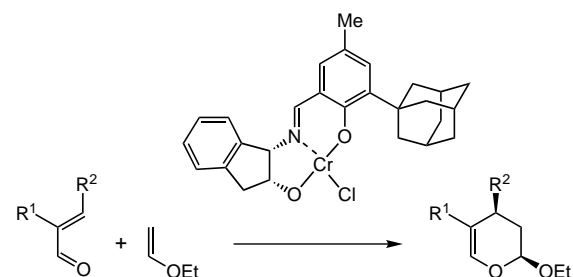
T. Ishiyama,* J. Takagi, J. F. Hartwig,
N. Miyaura * 3182–3184

A Stoichiometric Aromatic C–H
Borylation Catalyzed by Iridium(III)/2,2'-
Bipyridine Complexes at Room
Temperature

Stichwörter: Arene • Bor • C-H-
Aktivierung • Homogene Katalyse •
Iridium



Unkomplizierter Zugang zu präparativ nützlichen Zwischenprodukten: Einfache α,β -ungesättigte Aldehyde sind für die asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf ausgezeichnete Substrate, wenn die Reaktion durch einen Cr^{III} -Schiff-Basen-Komplex katalysiert wird und ohne Lösungsmittel in Gegenwart eines 4-Å-Molekularsiebs abläuft (siehe Schema; R^1 , R^2 = Alkyl oder Aryl). Dihydropyrane wurden mit guten bis sehr guten Ausbeuten (40–95 %) sowie hohen Enantio- (89–98 % *ee*) und Diastereoselektivitäten (> 95 % *de*) hergestellt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3059–3061

K. Gademann, D. E. Chavez,
E. N. Jacobsen * 3185–3187

Highly Enantioselective Inverse-
Electron-Demand Hetero-Diels–Alder
Reactions of α,β -Unsaturated Aldehydes

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Chrom • Cycloadditionen •
Dihydropyrane • Hetero-Diels-Alder-
Reaktionen



Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Science, Truth, and Democracy	Philip Kitcher	<i>M. Weisberg</i> 3189
Chemical and Biological Warfare	Eric Croddy, Clarisa Perez-Armendariz, John Hart	<i>E. Geißler</i> 3190
IPC Emissionsspektrometrie für Praktiker	Joachim Nölte	<i>J. A. C. Broekaert</i> 3191
Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis	Shigeo Nishimura	<i>T. Mallat</i> 3192
Molecular Fluorescence	Bernard Valeur	<i>J. Querner, T. Wolff</i> 3193



WEB SITES

http://www.dkfz-heidelberg.de/spec/	Süße Seiten	<i>V. Wittmann</i> 3195
---	-------------	-------------------------------

SERVICE

• VIPs	2982	• Stichwortregister	3196
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	2995–2997	• Autorenregister	3197
• Stellenanzeigen	A111	• Vorschau	3198

Heft 15, 2002 wurde am 30. Juli online veröffentlicht.

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