

# ANGEWANDTE CHEMIE

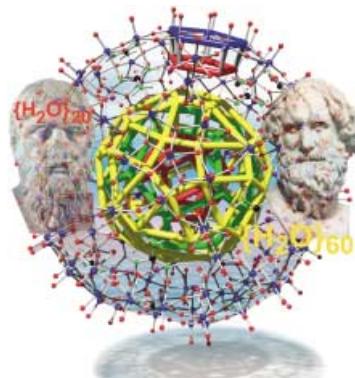
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2002  
114/19

Seite 3659–3872

## TITELBILD

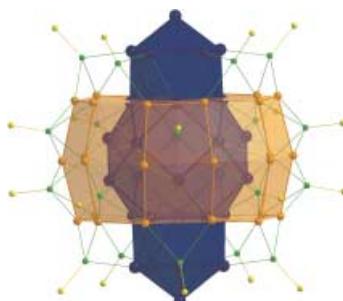
Das **Titelbild** zeigt eine neuartige endohedrale hierarchische Clusterbildung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in Form platonischer und archimedischer Körper, nämlich eines Dodekaeders ( $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , rot), eines aufgesetzten größeren Dodekaeders (grün) und eines Rhombikositododekaeders ( $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ , gelb). Die Schale (Mo-Atome blau, O-Atome rot), d. h. der Wirt, besteht aus zwölf pentagonalen Einheiten des Typs  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$  (als blauer Ring stilisiert gezeigt), die mit 30  $\text{Mo}_2^+$ -Abstandhaltern verknüpft sind. Dabei werden 20 nanoskalige  $\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Poren gebildet, in die Guanidiniumkationen eingeschlossen sind (C-Atome schwarz, N-Atome grün). Die Abstandhalter vom  $\text{Mo}_2^+$ -Typ sind mit  $\text{PO}_2\text{H}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Liganden stabilisiert (P- und S-Atome lila). Da die endohedraalen Formen erst nach Aufnahme der Gäste an den Rezeptoren/Poren gebildet werden, wird hier eine zelluläre Antwort auf ein extrazelluläres Molekül-Signal modelliert (Signaltransduktion). Der unterhalb des blauen Ringes befindliche rote Ring wird von den an die pentagonalen Mo-Einheiten koordinierten 60  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden aufgespannt, die ihrerseits ein nicht komplett gezeigtes Rhombikositododekaeder bilden. Platon und Archimedes fühlen sich angesprochen. Weitere Details zu dieser faszinierenden Verbindung, die für die Chemie von Wasser- und Metalloxid-Clustern ebenso relevant ist wie für die Entwicklung organisch-anorganischer Hybridmaterialien, finden Sie in der Zuschrift von A. Müller et al. auf den Seiten 3756 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Wie „metallisch“ sind Gallium- und Aluminiumcluster? Um diese Frage beantworten zu können, müssen detaillierte Informationen über Struktur und physikalische Eigenschaften von möglichst vielen metalloiden Clusterverbindungen gesammelt werden – kein leichtes Unterfangen, ist doch bereits die Synthese dieser Verbindungen alles andere als trivial. Insbesondere die Galliumcluster bilden analog zur Elementform eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen, die auf komplizierte Weise untereinander und mit dem Element in Beziehung stehen. Das Bild zeigt zur Einstimmung den  $\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}^{4-}$ -Cluster, einen der größten strukturell charakterisierten metalloiden Cluster überhaupt.



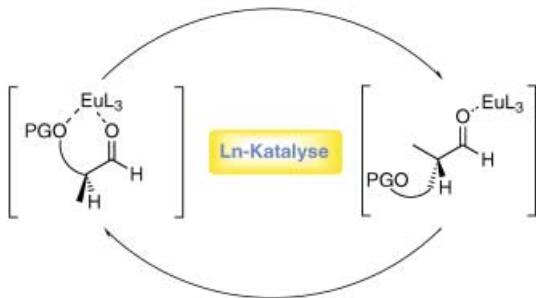
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3533–3554

A. Schnepf, H. Schnöckel\* ... 3683–3704

Metalloide Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen im molekularen Maßstab?

**Stichwörter:** Aluminium · Clusterverbindungen · Gallium · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Strukturaufklärung

**Hohe Koordinationszahlen** sowie schnelle Ligandenassoziation und -dissoziation: Lanthanoidkomplexe sind ideale Kandidaten für eine Anwendung als homogene Katalysatoren in einer Vielzahl von organischen Reaktionen, z.B. in der Aldoladdition, die entweder über eine Chelat- oder eine Nichtchelat-Zwischenstufe verlaufen kann (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3555–3572

K. Mikami,\* M. Terada,  
H. Matsuzawa ..... 3705–3722  
„Asymmetrische“ Katalyse mit  
Lanthanoidkomplexen

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Enantioselektivität · Koordinationschemie · Lanthanoide · Lewis-Säuren

## KURZAUFSATZ

**Gold ist „relativistischer“ als jedes andere Element vor Fermium.** Eine Folge davon ist die große Elektronegativität von Gold, die qualitativ die Stabilität von (festem oder flüssigem) Caesiumaurid  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  (siehe Bild) und anderen Verbindungen mit  $\text{Au}^-$ -Ionen erklärt. Die Struktur und die Bindungsverhältnisse der vor kurzem entdeckten Verbindung  $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$  werden beschrieben, und es werden andere Ammoniate und künftige Möglichkeiten skizziert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3573–3578



P. Pyykkö\* ..... 3723–3728  
Relativität, Gold, Wechselwirkungen zwischen gefüllten Schalen und  $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$

**Stichwörter:** Caesium · Closed-Shell-Wechselwirkungen · Computerchemie · Gold · Relativistische Effekte

## VIPs

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

Synthesen und Kristallstrukturen der neuen Ag-S-Clusterverbindungen  $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{16}(\text{SPh})_{34}(\text{PhCO}_2)_4(\text{triphos})_4]$  und  $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PR}_3)_{30}]$

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

Ethane and Ethyldene Dicarboxylates from the Ruthenium(II)-Catalyzed Disproportionative Addition of Carboxylic Acids to Ethene

T. Funaioli,\* F. Marchetti,  
G. Fachinetti\*

Cell-Free Biosynthesis of Fluoroacetate and 4-Fluorothreonine in *Streptomyces cattleya*

C. Schaffrath, S. L. Cobb,  
D. O'Hagan\*

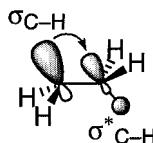
Selective Measurements of a Nitroxide–Nitroxide Distance of 5 nm and a Nitroxide–Copper Distance of 2.5 nm in a Terpyridine-Based Copper(II) Complex by Pulse EPR Spectroscopy

E. Narr, A. Godt, G. Jeschke\*

Ein Syntheseweg zu enantiomerenreinen Jasmonoiden

M. Ernst, G. Helmchen\*

**Die quantenmechanische Natur der Chemie akzeptieren?** Ein kritischer Blick auf die Art und Weise, mit der Studierenden der Ursprung von Rotationsbarrieren (siehe Bild) erklärt wird, unterstreicht die Notwendigkeit, neue Erkenntnisse in die Lehre aufzunehmen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3579–3582

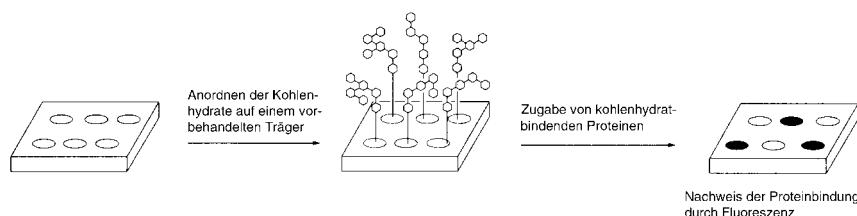
P. R. Schreiner\* ..... 3729–3732

Das „richtige“ Lehren: eine Lektion aus dem falsch verstandenen Ursprung der Rotationsbarriere im Ethan

**Stichwörter:** Alkane · Hyperkonjugation · Konformationsanalyse · Quantenmechanische Rechnungen · Rotationsbarrieren

## HIGHLIGHTS

**Der rasche Nachweis von Kohlenhydrat-bindenden Ereignissen** und damit ein besseres Verständnis der Signalübermittlung wird mit der Entwicklung von Kohlenhydrat-Mikroarrays erreicht. Die Array-Kohlenhydrate werden zunächst an einem vorbehandelten Träger immobilisiert und danach mit Fluoreszenzmarkierten Kohlenhydrat-bindenden Proteinen durchmustert; die Bindung lässt sich anschließend fluoreszenzspektroskopisch nachweisen (siehe Schema).



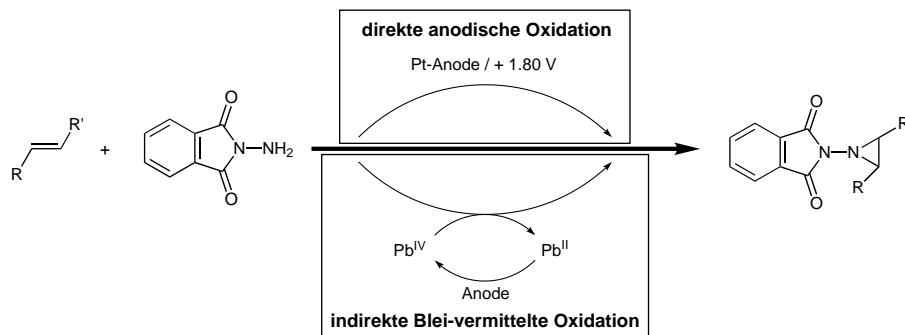
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3583–3586

K. R. Love, P. H. Seeberger\* 3733–3736

Kohlenhydrat-Arrays: Hilfsmittel für die Glycomik

**Stichwörter:** Kohlenhydrate · Mikroarrays · Monoschichten · Oligosaccharide · Selbstorganisation

**Weniger Blei ist gut, gar kein Blei noch besser:** Umweltschonende Aziridinierungen von Alkenen lassen sich sowohl durch indirekte Blei-vermittelte als auch durch direkte Metallsalz-freie elektrochemische Oxidation von geeigneten Hydrazin-Derivaten erzielen. Im Hinblick auf ökonomisch und ökologisch zukunftsweisende Methoden zur Herstellung wichtiger Synthesebausteine ist damit ein weiterer Schritt zur Vermeidung toxischer Abfallprodukte gegückt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3586–3588

G. Hilt\* ..... 3737–3739

Direkte elektrochemische Aziridinierung von Alkenen unter metallfreien Bedingungen

**Stichwörter:** Alkene · Blei · Elektrochemie · Heterocyclen · Oxidationen

## KORRESPONDENZ

**Keine wirklichen Durchbrüche**, sondern nur Ergebnisse, die sich ohne weiteres in die umfassende Literatur einfügen, wurden nach Meinung des Autors dieses Korrespondenzbeitrags kürzlich in einem Highlight der *Angewandten Chemie* beschrieben. Auf verkehrte Darstellungen und Auslassungen bezüglich älterer Literatur zur Mikrowellenchemie wird näher eingegangen.

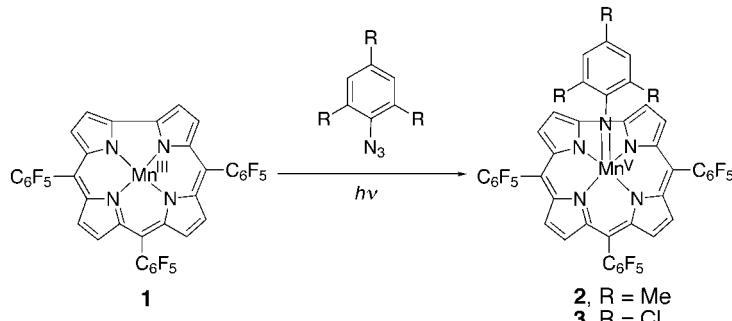
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3589–3591

C. R. Strauss\* ..... 3741–3743

Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects?

**Stichwörter:** Korrespondenzen · Mikrowellenchemie · Synthesemethoden

 **Endlich**, die terminalen Mangan(v)-Imidokomplexe, die postulierten Zwischenprodukte von Aminierungs- und Aziridinierungsreaktionen, wurden hergestellt. Die Synthese der strukturell gut charakterisierten (Imido)mangan(v)-Corrole **2** und **3**, die mit elektronenreichen Nucleophilen wie organischen Phosphanen reagieren, beruht auf der Reaktion von Mangan(III)-Corrolen mit organischen Aziden unter Photolysebedingungen.



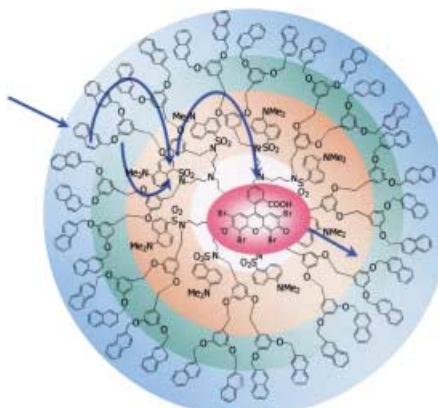
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3592–3595

R. A. Eikey, S. I. Khan,  
M. M. Abu-Omar \* ..... 3744–3747

The Elusive Terminal Imido of  
Manganese(v)

**Ein fleißiger Lichtsammler** ist das Eosinmolekül, das im hier gezeigten Dendrimer eingeschlossen ist; es sammelt Energie von allen 64 Chromophoren des Dendrimers, von denen es drei verschiedene Arten gibt. Es erfolgt ein effizienter intramolekularer (d. h. innerhalb des Dendrimers) und intermolekularer Energietransfer (Dendrimer → Eosin) nach einem Förster-artigen Mechanismus, was sich anhand der starken Überlappung der Emissions- und Absorptionsspektren der relevanten Donor- und Acceptor-Einheiten bemerkbar macht.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3595–3598

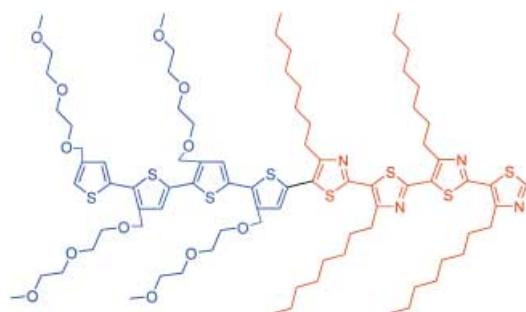


U. Hahn, M. Gorka, F. Vögtle,\*  
V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri,\*  
V. Balzani \* ..... 3747–3750

Light-Harvesting Dendrimers: Efficient  
Intra- and Intermolecular Energy-  
Transfer Processes in a Species  
Containing 65 Chromophoric Groups of  
Four Different Types

**Stichwörter:** Chromophore ·  
Dendrimere · Energietransfer · Eosin ·  
Fluoreszenz

 **Ein Gleichrichter-Effekt wie bei einer Diode** wurde bei Langmuir-Blodgett-Monoschichten des hier gezeigten amphiphilen  $\pi$ -konjugierten Diblock-Oligomers beobachtet. Ein Vergleichsmolekül, das nicht die Eigenschaften eines p-n-Übergangs aufweist, zeigt kein derartiges Verhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3598–3601

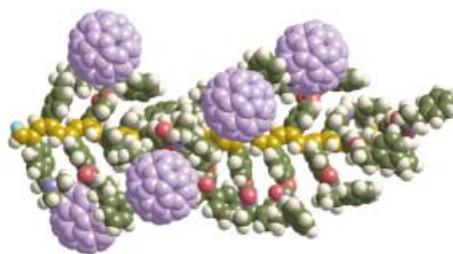
M.-K. Ng, L. Yu \* ..... 3750–3753

Synthesis of Amphiphilic Conjugated  
Diblock Oligomers as Molecular Diodes

**Stichwörter:** Langmuir-Blodgett-Filme ·  
Molekulare Elektronik · Polymere ·  
Rastersondenverfahren

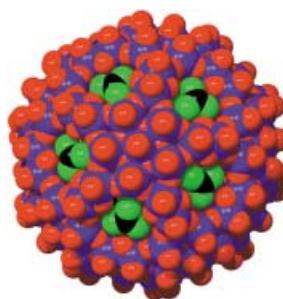


**Eine Frage von Kugeln und Ketten:** Die Copolymerisation eines achiralen Fulleren mit einem optisch aktiven Phenylacetylen führt zu einem helicalen Polymer mit schraubenförmiger Anordnung der  $C_{60}$ -Gruppen um das Polymerrückgrat. Ein induzierter Circulardichroismus des Fulleren-Chromophors lässt sich messen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3602–3604

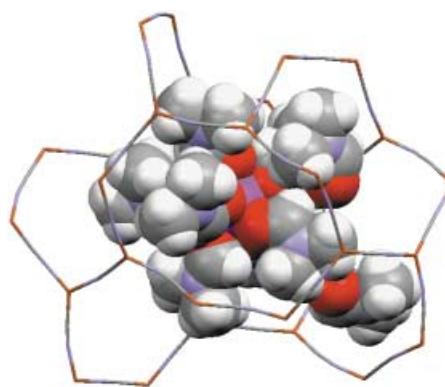
**Cluster mit „Input“:** Durch Verknüpfung von pentagonalen Einheiten des Typs  $\{(Mo)Mo_5\}$  mit verschiedenen Abstandshaltern entstehen sphärische Cluster (Nano-Schwämme), die 20 nanoskalige, in der Größe variierbare  $Mo_nO_m$ -Poren vom Typ und von der Qualität klassischer Kronenether enthalten (siehe Darstellung eines Wirts vom  $[Mo_9O_9]$ -Typ mit Guanidinium-Ionen  $[(NH_3)_3C]^+$  als Gastmolekülen; Mo: blau, O: rot, N: grün, C: schwarz). Hiermit lässt sich eine neuartige Chemie auf Kugeloberflächen und mit nanoporösen, möglicherweise sogar mit vernetzten Clustern (Festkörperchemie) entwickeln und darüber hinaus die zelluläre Antwort auf extrazelluläre Signale modellieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3604–3609

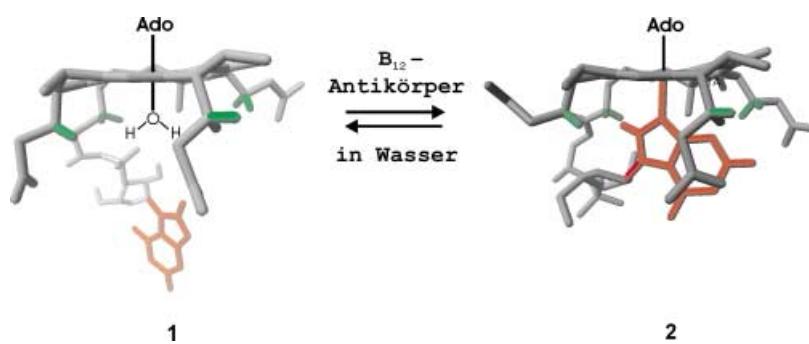


**Reaktionsbedingungen bestimmen das Produkt:** Die Reaktion von  $K[Cu(CN)_2]$ , aus CuCN und KCN präpariert, mit  $GdCl_3$  in DMF ergibt einen Lanthanoid-Übergangsmetall-Komplex mit einer Schichtstruktur. Wird  $GdCl_3$  jedoch mit CuCN und KCN in entsprechenden Mengen direkt umgesetzt, entsteht ein Einschlusskomplex mit  $[Gd(dmf)_8]^{3+}$ -Ionen im Inneren der „Taschen“ einer dreidimensionalen Anordnung von  $[Cu_6(CN)_9]^{3-}$ -Gruppen (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3609–3611

**Ein monoklonaler Antikörper**, der gegen Coenzym  $B_{12}$  gezüchtet wurde, bindet natürliche Base-off-Analoga **1** von Coenzym  $B_{12}$  und restrukturiert sie in die Base-on-Form **2**.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3613–3616

T. Nishimura, K. Takatani, S. Sakurai, K. Maeda, E. Yashima \* ..... 3754–3756

A Helical Array of Pendant Fullerenes on an Optically Active Polyphenylacetylene

**Stichwörter:** Chiralität • Circulardichroismus • Fulleren • Helicale Strukturen • Polymerisationen

A. Müller,\* E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Roy, A. Berkle ..... 3756–3761

Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based “Nanosponge”: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry

**Stichwörter:** Molekulare Erkennung • Nanostrukturen • Polyoxometallate • Topologien • Wirt-Gast-Systeme

S. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore \* ..... 3761–3763

An Inclusion Complex with  $[Gd(dmf)_8]^{3+}$  Ions Encapsulated in Pockets of an Anionic Array of  $[Cu_6(CN)_9]^{3-}$  Units; A Cyanide-Bridged Cu–Gd Layer Structure

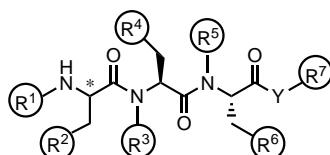
**Stichwörter:** Cyanide • Einschlussverbindungen • Gadolinium • Kupfer • Schichtverbindungen

R. B. Hannak, R. Konrat, W. Schüler, B. Kräutler,\* M.-T. M. Auditor, D. Hilvert\* ..... 3765–3768

Ein Antikörper, der die „Base-on“-Form von  $B_{12}$ -Coenzymen rekonstituiert

**Stichwörter:** Antikörper • Cofaktoren • Molekulare Erkennung • Vitamin B

**Potente Mono- und Bissubstratinhibitoren** des Enzyms Farnesyltransferase lieferte eine strukturell breit variierte Substanzbibliothek, die in einer sechs- bis neunstufigen Festphasensynthese mit dem Naturstoff Pepticinamin E als Vorlage hergestellt wurde (siehe Bild). Es wurde ein Inhibitor identifiziert, der an H-Ras-transformierten Tumorzellen Apoptose auslöst.



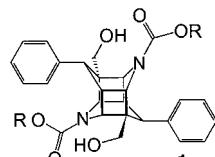
M. Thutewohl, L. Kissau, B. Popkirova, I.-M. Karaguni, T. Nowak, M. Bate, J. Kuhlmann, O. Müller, H. Waldmann\* ..... 3768–3772

Festphasensynthese und biologische Evaluierung einer Pepticinamin-E-Bibliothek

**Stichwörter:** Apoptose • Festphasensynthesen • Inhibitoren • Kombinatorische Chemie • Pepticinamin E

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3616–3620

**Viel hilft viel** – dies galt bislang bei Modulatoren der P-Glycoprotein-vermittelten Mehrfachresistenz in der Krebstherapie für die Zahl der Wasserstoffbrücken im Hinblick auf eine ausgeprägte inhibitorische Aktivität. Diese Ansicht wird mit einer neuen Klasse von Inhibitoren vom Hydroxymethyl-3,9-diazatetraasteran-Typ **1**, die eine symmetrische Struktur aufweisen, erstmals infrage gestellt.



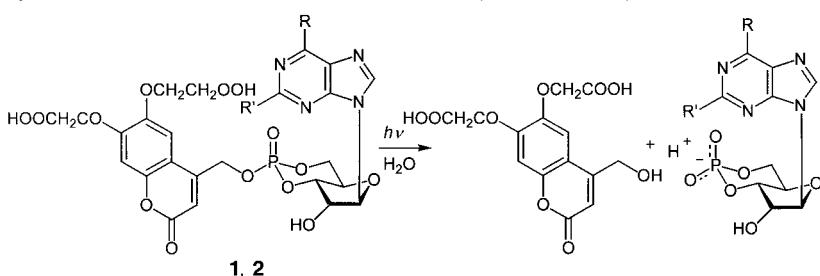
A. Hilgeroth,\* J. Molnár, E. De Clercq ..... 3772–3775

Mit molekularer Symmetrie zu neuen Wirkstoffen: Hydroxymethyl-substituierte 3,9-Diazatetraasterane als erste eigenständige Klasse symmetrischer MDR-Modulatoren

**Stichwörter:** Käfigverbindungen • MDR-Modulatoren • Medizinische Chemie • Photochemie • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3623–3625

**Die lineare Korrelation** zwischen Fluoreszenzanstieg und Photolysegrad bei der Blitzlichtphotolyse von Bis(carboxymethoxy)cumarinylmethyl-inaktiviertem („caged“) cAMP (**1**, R=H, R'=NH<sub>2</sub>) und cGMP (**2**, R=NH<sub>2</sub>, R'=OH) ermöglicht die Visualisierung und Quantifizierung des Freisetzungsvorganges der cyclischen Nucleotide innerhalb von Zellen (siehe Schema).



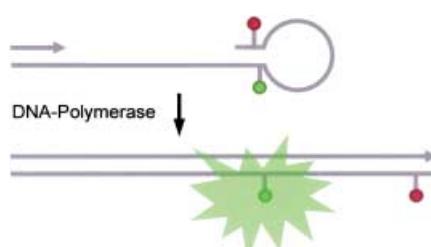
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3625–3628

V. Hagen,\* S. Frings, J. Bendig, D. Lorenz, B. Wiesner, U. B. Kaupp ..... 3775–3777

Fluoreszenzspektroskopische Quantifizierung der Freisetzung von cyclischen Nucleotiden aus photoaktivierbaren [Bis(carboxymethoxy)-cumarin-4-yl]methylestern in Zellen

**Stichwörter:** Fluoreszenz • Ionenkanäle • Nucleotide • Photolyse • Signaltransduktion

**Ein Assay für die Echtzeitdetektion** der DNA-Synthese durch DNA-Polymerasen: Die mit Fortschreiten der enzymatischen DNA-Synthese ausgelöste Öffnung einer doppelt farbstoffmarkierten Sonde erzeugt ein Fluoreszenzsignal (siehe Schema) und ermöglicht dadurch die quantitative Charakterisierung von Inhibitoren sowie die Detektion der DNA-Polymerase-Reaktion in Zelllysaten im Hochdurchsatz.



D. Summerer, A. Marx\* ..... 3778–3780

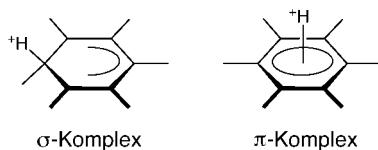
Eine Fluoreszenzsonde zur quantitativen Detektion der DNA-Polymerase-Reaktion in Echtzeit

**Stichwörter:** DNA-Polymerasen • Enzym-Assays • Hochdurchsatz-Screening • Inhibitoren • Reportersysteme

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3620–3622

**Strukturen von Arenium-Ionen in der Gasphase:** Die seit langer Zeit bestehende Kontroverse um die Geometrie des protonierten Benzols ließ sich mithilfe der IR-Spektroskopie beenden. Das erste hochaufgelöste Spektrum eines Arenium-Ions in der Gasphase zeigt eindeutig, dass der  $\sigma$ -Komplex und nicht der  $\pi$ -Komplex die stabilste Struktur von  $C_6H_7^+$  ist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3628–3631

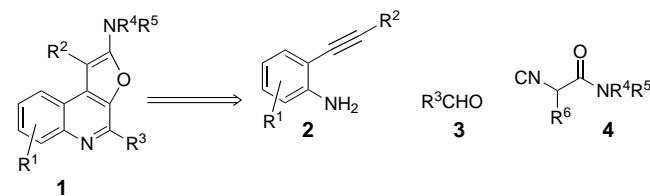


N. Solcà, O. Dopfer\* ..... 3781–3784

Protoniertes Benzol: IR-Spektrum und Struktur von  $C_6H_7^+$

**Stichwörter:** Areniumionen · Aromatische Substitutionen · Carbokationen · IR-Spektroskopie · Reaktive Intermediate

**Fünf Bindungen in Eintopfreaktion neu geknüpft:** Durch einfaches Mischen eines *ortho*-Alkinylanilins **2**, eines Aldehyds **3** und Ammoniumchlorid in Toluol bei Raumtemperatur und anschließende Zugabe eines Isocyanacetamids **4** mit anschließendem Erhitzen entstehen polysubstituierte Furo[2,3-*c*]chinoline **1** in guten bis augezeichneten Ausbeuten.



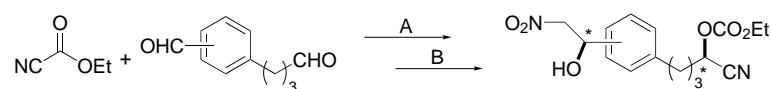
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3633–3635

A. Fayol, J. Zhu\* ..... 3785–3787

Synthesis of Furoquinolines by a Multicomponent Domino Process

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Mehrkomponentenreaktionen · Stickstoffheterocyclen · Synthesemethoden

**Zwei Katalysatoren in einem!** Bei der Feineinstellung mit achiralen Additiven wurde die chirale Umgebung des Katalysators  $[YLi_3\text{[tris(binaphthoxid)]}]$  so beeinflusst, dass achirale Substrate in einer asymmetrischen Tandem-Katalyse mit nur einer einzelnen Katalysatorkomponente in einer Eintopfreaktion umgesetzt werden können (siehe Schema: A = Cyanierung, B = Nitroaldol-Reaktion).



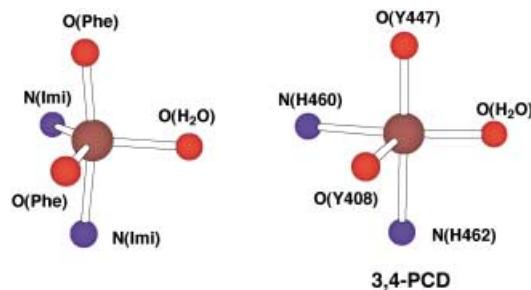
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3636–3638

J. Tian, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki\* ..... 3788–3790

An Asymmetric Cyanation Reaction and Sequential Asymmetric Cyanation–Nitroaldol Reaction Using a  $[YLi_3\text{[tris(binaphthoxide)]}]$  Single Catalyst Component: Catalyst Tuning with Achiral Additives

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Cyanierungen · Mehrkomponentenreaktionen · Yttrium

**Nicht nur die spektroskopischen Eigenschaften**, sondern auch die Struktur des aktiven Zentrums der Protocatechurat-3,4-dioxygenase (3,4-PCD) ließen sich mit einem Eisen(III)-Aquakomplex modellieren, der einen sterisch überfrachteten Salen-Liganden enthält. Die Koordinationsumgebung des verzerrt trigonal-bipyramidalen Komplexes (im Bild links; Imi = Imino, Phe = Phenolat) ist dieselbe wie im aktiven Zentrum von 3,4-PCD (rechts; Tyr 408, Tyr 447, His 460, His 462).



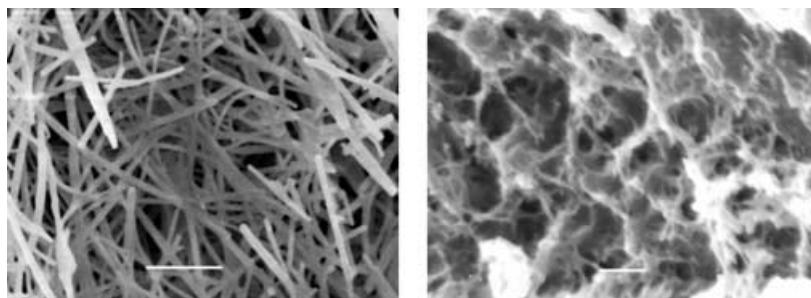
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3638–3641

H. Fujii,\* Y. Funahashi ..... 3790–3793

A Trigonal-Bipyramidal Ferric Aqua Complex with a Sterically Hindered Salen Ligand as a Model for the Active Site of Protocatechuate 3,4-Dioxygenase

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Eisen · Enzymmodelle · Metalloenzyme · Schiff-Basen

**Die Architektur eines 3D-Nanofasernetzwerkes** (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme rechts) entsteht eher durch kristallographische Fehlverzweigung als durch molekulare Selbstorganisation. Neue maßgeschneiderte Funktionsmaterialien mit diesem Aufbau wurden aus nadelförmigen Lanosterol- und Diisooctylphthalat-Kristallen (links) mit einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer als Zweigbildner hergestellt.



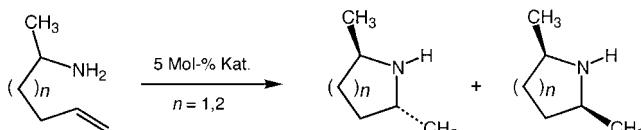
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3641–3645

X. Y. Liu,\* P. D. Sawant ..... 3793–3797

Micro/Nanoengineering of the Self-Organized Three-Dimensional Fibrous Structure of Functional Materials

**Stichwörter:** Copolymer · Kristallwachstum · Nanostrukturen · Netzwerke · Weiche Materialien

 **Eine Modifizierung am Metallzentrum** der Komplexe  $[\text{Ln}(\text{N}(\text{TMS})_2)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ;  $\text{TMS} = \text{Trimethylsilyl}$ ) wird leicht erreicht durch Amin-Eliminierung in Gegenwart sterisch gehinderter Diamin-Chelatbildner und führt zu Komplexen mit deutlich erhöhter katalytischer Aktivität und verbesserter Diastereoselektivität bei der intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen (siehe Schema).



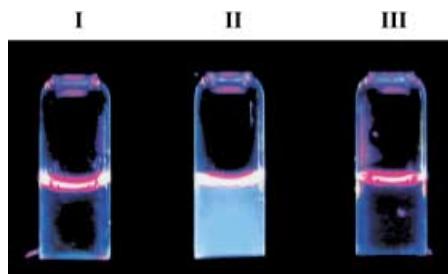
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3645–3647

Y. K. Kim, T. Livinghouse\* ..... 3797–3799

Exceptional Rate Enhancements and Improved Diastereoselectivities through Chelating Diamide Coordination in Intramolecular Alkene Hydroaminations Catalyzed by Yttrium and Neodymium Amido Complexes

**Stichwörter:** Aminoalkene · Cyclisierungen · Hydroaminierungen · Seltenerdmetalle · Stickstoffheterocyclen

 **In der lebenden Zelle** könnte mit einer Fluoreszenzsonde, die die Hybridisierung mit komplementärer RNA detektiert (Bispyren-konjugiertes 2'-O-Methyloligonucleotid; OMUpy2-I), die Strukturaufklärung der RNA gelingen. Das Bild zeigt lichtangeregte Proben von I) einzelsträngigem OMUpy2-I, II) einem OMUpy2-I-oligoRNA-Hybrid und III) OMUpy2-I und oligoDNA.



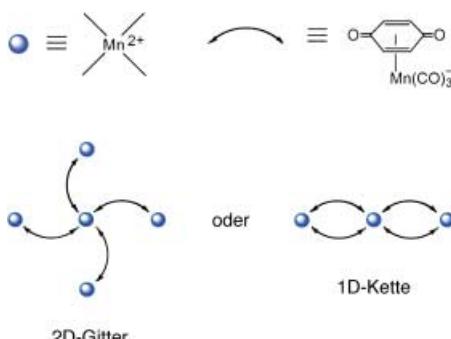
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3648–3650

A. Mahara, R. Iwase, T. Sakamoto, K. Yamana, T. Yamaoka, A. Murakami\* ..... 3800–3802

Bispyrene-Conjugated 2'-O-Methyloligonucleotide as a Highly Specific RNA-Recognition Probe

**Stichwörter:** Antisense-Wirkstoffe · Fluoreszenzsonden · FRET · RNA-Erkennung

**Ob Kette oder Gitter**, die Metallionen-Konzentration entscheidet über die strukturellen Charakteristika eines selbstorganisierten Koordinationspolymers aus  $\text{Mn}^{2+}$  und  $[(\eta^4\text{-Benzochinon})\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ . Bei sehr geringer Ionenkonzentration entstehen 1D-Ketten, die durch Verknüpfung mit 4,4'-Bipyridingruppen als Abstandhalter eine 3D-Anordnung einnehmen. Bei höherer Ionenkonzentration bilden sich Netzwerke aus 2D-Gittern (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3650–3653

M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart\* ..... 3802–3805

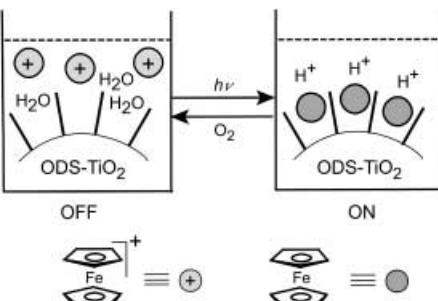
Self-Assembly Using Organometallic Ligands as Spacers in the Controlled Formation of Isomeric 1D and 2D Supramolecular Quinonoid Networks

**Stichwörter:** Chinone · Mangan · Polymere · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

**Ein Lichtschalter und zwei Farben:**

Ein reversibles Photo-Redox-System, bestehend aus einer Ferroceniumtetrafluoroborat-Lösung und einer Suspension von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, die mit Octadecyltrichlorsilan (ODS) beschichtet sind, wird durch UV-Bestrahlung reduziert und durch Luftsauerstoff wieder oxidiert (siehe Schema). Dabei entfärbt sich die blaue Lösung durch Reduktion der Ferroceniumionen, während die weißen ODS- $\text{TiO}_2$ -Partikel ein gelbliches Beige annehmen. An der Luft regeneriert sich das System unter erneuter Bildung der blauen Lösung und weißen Partikel.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3653–3656

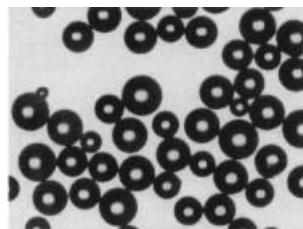
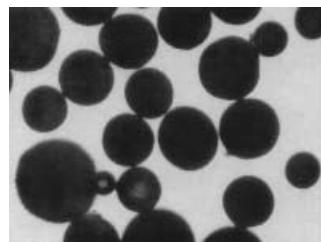


M. Muraoka, S. L. Gillett,  
T. W. Bell\* ..... 3805–3808

Reversible Photoinsertion of Ferrocene  
into a Hydrophobic Semiconductor  
Surface: A Chemionic Switch

**Stichwörter:** Halbleiter • Metallocene •  
Oberflächenchemie • Photochemie •  
Redoxchemie

**Sowohl makroporös als auch gelartig** können die qualitativ hochwertigen Styrol/Divinylbenzol-Polymerharzpartikel sein (siehe Mikroskop-Aufnahme), deren in guten Ausbeuten verlaufende Synthese in kleinem Maßstab hier beschrieben wird. Hierzu wird ein Rührreaktor mit oszillierenden Baffleplatten aus rostfreiem Stahl verwendet. Die Methode ist geeignet für die Verwendung funktionalisierter Comonomere.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3656–3659

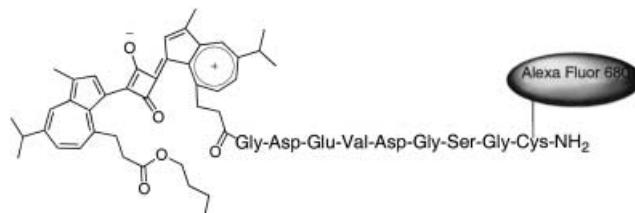
D. C. Sherrington,\* A. Lanver,  
H.-G. Schmalz, B. Wilson, X.-W. Ni,  
S. Yuan ..... 3808–3811

Gram-Scale Synthesis of Suspension-  
Polymerized Styrene–Divinylbenzene-  
Based Resins Using an Oscillatory  
Baffled Reactor

**Stichwörter:** Polymerisationen •  
Quervernetzung • Styrol •  
Synthesemethoden



**Licht aus!** Ein Fluoreszenzlöscher auf Azulen-Basis wurde synthetisiert, der im Wellenlängenbereich von 650 bis 800 nm absorbiert. Das gezeigte Derivat, das mit einem Alexa-Fluor-680-Reagens als Fluorochrom verknüpft ist, ist ein wirksamer Protease-Sensor und sollte daher für das In-vivo-Imaging molekularer Zielverbindungen infrage kommen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3659–3662

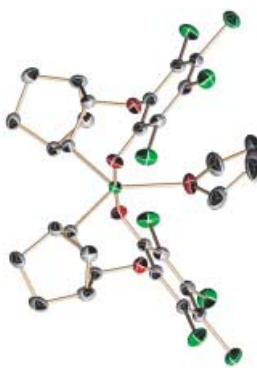
W. Pham, R. Weissleder,  
C.-H. Tung\* ..... 3811–3814

An Azulene Dimer as a Near-Infrared  
Quencher

**Stichwörter:** Azulene • Fluoreszenz •  
Molekül-Imaging • Proteasen • Sensoren

**Eine ungewöhnliches Paar von siebengliedrigen Chelatringen** enthält ein Palladium(IV)-Komplex, der aus den käuflichen Verbindungen  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , Tetrachlor-1,2-benzochinon und Norbornen in nur einem Schritt hergestellt wurde. Die Struktur des THF-Komplexes wurde röntgenkristallographisch bestimmt und besteht aus einem  $C_2$ -symmetrischen Palladaspirocyclus-Gerüst und dem Etherliganden (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3662–3665

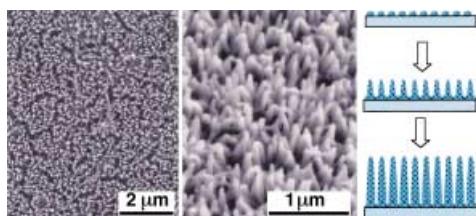


Y. Yamamoto,\* T. Ohno,  
K. Itoh ..... 3814–3817

Single-Step Assembly of a  $C_2$ -Symmetrical Palladium(IV) Spirocyclic Complex

**Stichwörter:** Chinone · Lewis-Säuren · Metallacyclen · Palladium · Strukturaufklärung

**Aufrecht und in Reihe:** Anordnungen orientierter und leitfähiger Nanodrähte wurden durch kontrollierte Keimbildung und stufenweise elektrochemische Abscheidung hergestellt. Poröse Membranträger brauchten hierbei nicht verwendet zu werden (siehe Bild).



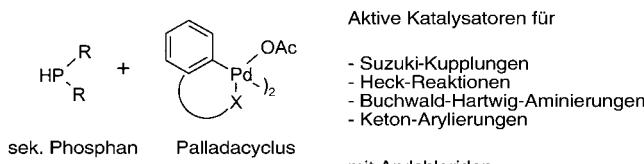
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3665–3668

L. Liang, J. Liu,\* C. F. Windisch, Jr.,  
G. J. Exarhos, Y. Lin ..... 3817–3820

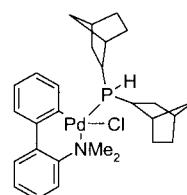
Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires

**Stichwörter:** Aniline · Elektrochemie · Leitfähige Materialien · Nanostrukturen · Polymere

 **Wichtige Pd-katalysierte Reaktionen** von Arylchloriden verlaufen mit entweder isolierten oder in situ erzeugten Palladiumphosphankomplexen (Beispiel siehe Bild) mit hohen Ausbeuten. Die isolierten Katalysatoren sind an der Luft stabil, und die in situ hergestellten können durch Modifizieren der beiden Ausgangskomponenten optimiert werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3668–3671

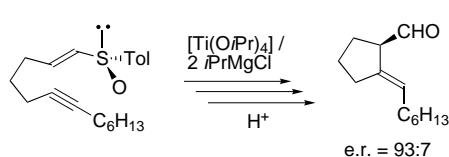


A. Schnyder, A. F. Indolese,\* M. Studer,\*  
H.-U. Blaser ..... 3820–3823

A New Generation of Air Stable, Highly Active Pd Complexes for C–C and C–N Coupling Reactions with Aryl Chlorides

**Stichwörter:** Arylchloride · Homogene Katalyse · Kupplungsreaktionen · Palladacyclen · Phosphane

**Zwei Oxidationsstufen genutzt:** Aus dem  $\text{Ti}^{II}$ -Reagens, das für eine Sulf-oxidgruppen-unterstützte asymmetrische Enincyclisierung verwendet wird, geht eine  $\text{Ti}^{IV}$ -Spezies hervor, die wiederum die anschließende Pummerer-Umlagerung vermittelt. Durch diese Eintopf-Sequenz sind chirale Cyclopentancarbaldehyde effizient zugänglich (siehe Schema; Tol = *p*-Tolyl).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3671–3674

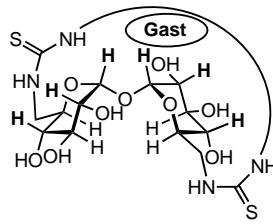
M. Narita, H. Urabe,  
F. Sato\* ..... 3823–3826

Sulfur-Functionalized Olefins for Titanacycle Formation: Tandem Asymmetric Cyclization and the Pummerer Reaction Based on Sulfoxides Promoted by Titanium(II)-to-Titanium(IV) Relay

**Stichwörter:** Cyclisierungen · Metallacyclen · Pummerer-Umlagerung · Sulfoxide · Synthesemethoden · Titan



Die „Schattenseite“ der Cyclodextrine lässt sich bei Cyclotrehalinen beobachten, einer neuen Familie cyclischer Oligosaccharide aus  $\alpha,\alpha'$ -Trehalose-Baugruppen. Ein hydrophobes Gastmolekül tritt hier – anders als bei Cyclodextrinen – gezwungenermaßen mit der  $\beta$ -Seite der D-Glucopyranose-Einheiten in Wechselwirkung (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3674–3676

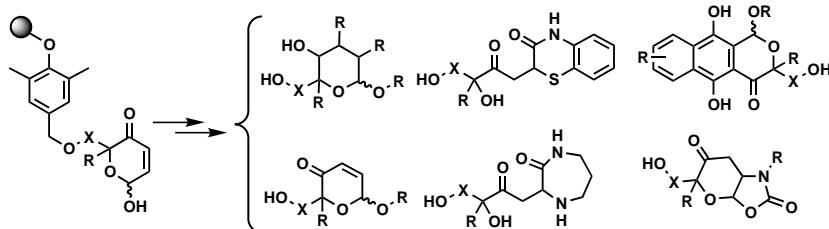
J. M. Benito, J. L. Jiménez Blanco,  
C. Ortiz Mellet,\*  
J. M. García Fernández\* .... 3826–3828

Cyclotrehalins: Cyclooligosaccharide Receptors Featuring a Hydrophobic Cavity

**Stichwörter:** Kohlenhydrate · Oligosaccharide · Rezeptoren · Wirt-Gast-Systeme



Antimikrobiell, fungizid, pestizid, herbizid sind nur einige der Eigenschaften, die Komponenten einer kombinatorischen Bibliothek aus Oxazolidionen, Naphthochinonen, Thiazinonen und Diazepinonen aufweisen können, die in wenigen einfachen Schritten aus festphasengebundenen 2H-Pyran-3(6H)-onen als „polymorphen“ Schlüssel-Leitstrukturen aufgebaut wurden (siehe Schema).



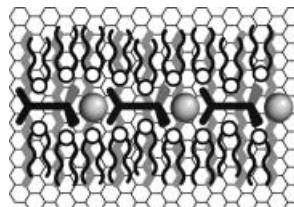
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3677–3680

E. A. Couladouros,\*  
A. T. Strongilos ..... 3829–3832

Generation of Libraries of Pharmacophoric Structures with Increased Complexity and Diversity by Employing Polymorphic Scaffolds

**Stichwörter:** Festphasensynthesen · Heterocyclen · Kombinatorische Chemie · Wirkstoff-Design

Pfeilgerade, perfekt epitaktisch orientierte Nanostrukturen entstehen auf der Basalebene von Graphit durch Selbstorganisation eines Ensembles aus Übergangsmetallionen, starren ditopischen Metallionenrezeptoren, Amphiphilen und Alkanen (siehe schematische Darstellung). Das Templat für die vorhersagbare Adsorption der Nanoverbände wird dabei von einer Schicht der langkettigen Alkane gebildet.



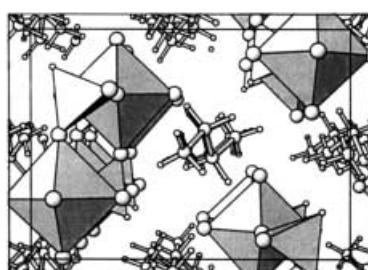
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3681–3683

D. G. Kurth,\* N. Severin,  
J. P. Rabe\* ..... 3833–3835

Perfectly Straight Nanostructures of Metallosupramolecular Coordination-Polyelectrolyte Amphiphile Complexes on Graphite

**Stichwörter:** Einzelmolekül-Untersuchungen · Nanostrukturen · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Milde Hydrothermal-Bedingungen machten die erste anorganisch-organische Hybridverbindung auf Fluorochrom(III)-phosphit-Basis zugänglich. Im Kristall (siehe Elementarzelle) liegen Doppelketten alternierender  $\text{CrO}_3\text{F}_3$ -Oktaeder und  $\text{HPO}_4$ -Tetraeder vor, und ihr magnetochemisches Verhalten spricht für antiferromagnetische Wechselwirkungen.



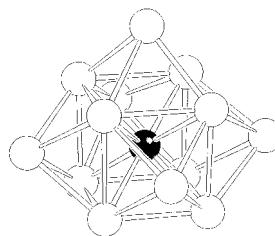
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3683–3685

S. Fernández, J. L. Mesa,\* J. L. Pizarro,  
L. Lezama, M. I. Arriortua,  
T. Rojo\* ..... 3835–3837

$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{F}_3]$ : The First Organically Templatated Fluorochrom(III) Phosphite

**Stichwörter:** Chrom · Magnetische Eigenschaften · Materialwissenschaften · Templatssynthesen · UV/Vis-Spektroskopie

**Der schrittweise Austausch von Rh gegen Ni** verändert graduell die elektronischen und chemischen Eigenschaften der innenzentrierten Cluster  $[\text{Rh}_{14-x}\text{Ni}_x(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})_{16}]^{n-}$  ( $x=0, n=4$ ;  $x=1, n=5$  (hier zu sehen);  $x=2, n=4$ ;  $x=5, n=2, 3$ ) und führt zu Multivalenz. Die Komplexe sind isostrukturell, aber nicht isoelektronisch.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3685–3688

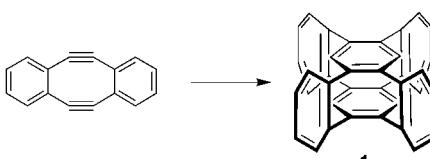
D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni,\* P. H. Svensson, P. Zanello ..... 3837–3840

Tuning Electronic Behavior of Carbonyl Metal Clusters by Substitution of Interstitial and Capping Atoms

**Stichwörter:** Carbonylkomplexe · Clusterverbindungen · Elektrochemie · Nickel · Rhodium



**Gespannt, aber stabil:** Das Tetra-benzocyclophan **1**, das durch zwei Diels-Alder-Reaktionen in vier Stufen hergestellt wird, sublimiert bei hohen Temperaturen ohne Zersetzung. Die Benzolringe sind leicht gebogen und gegenüber Tetracyanethylen reaktiver als die im vergleichbaren [2.2]Paracyclophan. Durch die größere Spannung verschiebt sich auch die Cyclophan-Absorptionsbande nach 330 nm, der höchsten bislang für diese Bande gemessenen Wellenlänge.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3688–3691

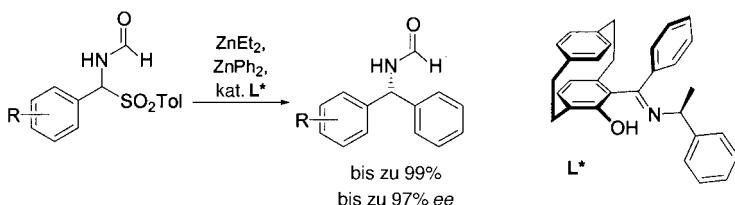
M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl\* ..... 3840–3843

Synthesis, X-ray Structure, and Properties of a Tetra-benzannelated 1,2,4,5-Cyclophane

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Cyclophane · Dichtefunktionalrechnungen · Elektrochemie · Gespannte Moleküle



**Unterstützung möglich, aber nicht notwendig:** Die hier verwendeten N,O-Liganden auf [2.2]Paracyclophan-Basis müssen nicht unbedingt, wie **L\***, gleichzeitig planare und zentrale Chiralität aufweisen, damit beim enantioselektiven Transfer einer Phenylgruppe von Organozink-Reagentien auf Imine hohe Enantioselektivität erreicht wird: Die Diarylmethylamine werden stets mit ausgezeichneten Ausbeuten und mit bis zu 97% ee gebildet (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3692–3694

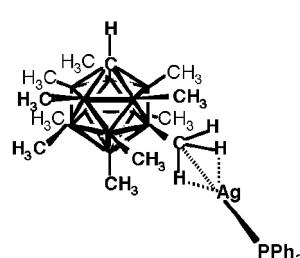
N. Hermanns, S. Dahmen, C. Bolm, S. Bräse\* ..... 3844–3846

Asymmetric, Catalytic Phenyl Transfer to Imines: Highly Enantioselective Synthesis of Diarylmethylamines

**Stichwörter:** Cyclophane · Enantioselektivität · Homogene Katalyse · Imine · Zink



**Silber am „Alkanball“:** Sowohl im Festkörper als auch in Lösung weist der Komplex  $[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{HCB}_{11}\text{Me}_{11})]$  bemerkenswerte intermolekulare  $\text{Ag} \cdots \text{H}_3\text{C}$ -Wechselwirkungen auf. Der Komplex kann als Modell für Wechselwirkungen zwischen einem  $d^{10}$ -Metallzentrum und einem Alkan dienen.



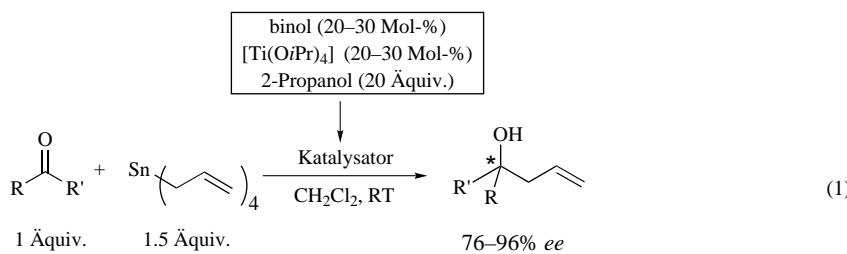
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3694–3697

M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, A. S. Weller\* ..... 3846–3849

$[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{HCB}_{11}\text{Me}_{11})]$ : A Complex with Intermolecular  $\text{Ag} \cdots \text{H}_3\text{C}$  Interactions

**Stichwörter:** Anionen · Carborane · C-H-Aktivierung · Phosphanliganden · Silber

**Allylierung von Ketonen leicht gemacht:** Mithilfe käuflicher Reagenzien lassen sich bei Raumtemperatur mit guten bis ausgezeichneten Enantioselektivitäten Ketone in Homoallylalkohole überführen [Gl. (1)]. Dies ist einer der immer noch wenigen Fälle, bei denen quartäre Stereozentren in einem katalytisch-asymmetrischen Prozess aufgebaut werden.



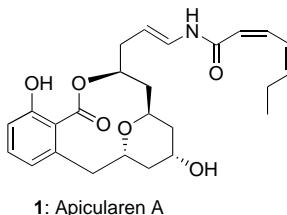
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3697–3699

K. M. Waltz, J. Gavenonis,  
 P. J. Walsh\* ..... 3849–3852

A Simple, Reliable, Catalytic Asymmetric Allylation of Ketones

**Polyketid-Biosynthesepfad als Inspiration:** Insgesamt fünfmal wurde ein zweistufiges Verfahren aus Allylierung und Ozonolyse bei der Totalsynthese von Apicularen A (**1**) eingesetzt. Die Anwendung der hierfür ausgearbeiteten Strategie ermöglicht auch die gezielte Herstellung von Apicularen-Analoga.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3701–3704



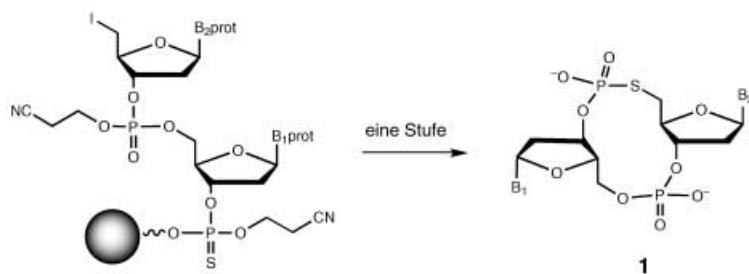
**Stichwörter:** Alkohole • Allylierungen • Asymmetrische Katalyse • Titan

K. C. Nicolaou,\* D. W. Kim,  
 R. Baati ..... 3853–3856

Stereocontrolled Total Synthesis of Apicularen A and Its  $\Delta^{17,18} Z$  Isomer

**Stichwörter:** Biomimetische Synthesen • Makrolide • Naturstoffe • Polyketide • Totalsynthesen

**Nur ein zusätzlicher Schritt** ist nötig, um die standardisierte Oligonukleotidsynthese durch automatisierte Phosphoramiditchemie um die Herstellung cyclischer Oligonukleotide zu erweitern. Nach der 5'-Iodierung werden die Thiophosphat-verbrückten Verbindungen **1**, die derzeit auf ihre mögliche biologische Aktivität untersucht werden, mit 40–80% Ausbeute von der Festphase abgespalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3704–3707

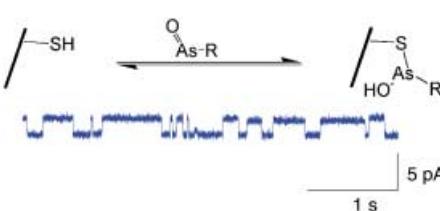
M. Smietana, E. T. Kool\* ... 3856–3859

Efficient and Simple Solid-Phase Synthesis of Short Cyclic Oligodeoxynucleotides Bearing a Phosphorothioate Linkage

**Stichwörter:** Cyclisierungen • Festphasensynthesen • Oligonukleotide • Wirkstoff-Forschung

**Poren, Ströme und Arsen.** Die reversible Bildung von kovalenten Bindungen wurde durch Einzelmolekül-Detektion untersucht: Einer der Reaktanten, eine Thiolgruppe, ist dazu mit der Wand einer Proteinpore verknüpft, der zweite, eine Organoarsen(III)-Verbindung, befindet sich in Lösung (siehe Schema). Der Reaktionsverlauf wird anhand des Stromflusses durch die Pore detektiert (siehe Spur), ein Ansatz, der die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Mikrosekunden-Zeitauflösung ermöglicht.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3707–3709



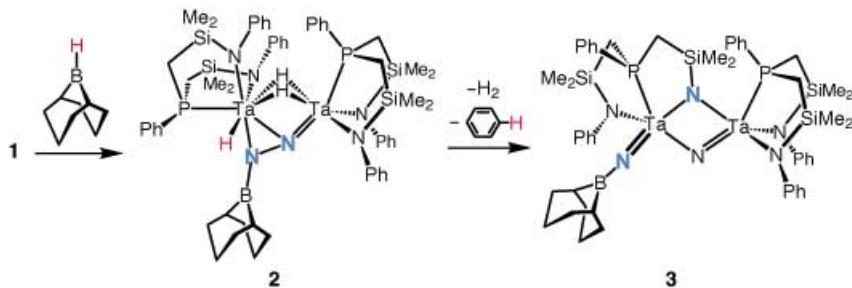
S.-H. Shin, T. Luchian, S. Cheley,  
 O. Braha, H. Bayley\* ..... 3859–3861

Kinetics of a Reversible Covalent-Bond-Forming Reaction Observed at the Single-Molecule Level

**Stichwörter:** Analytische Methoden • Arsen • Einzelmolekül-Untersuchungen • Proteinstrukturen • Schwefel



**Ein glatter Bruch:** Die Hydroborierung des Side-on- und End-on-gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden in  $\{(\text{NPN})\text{Ta}\}_2(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{N}_2)(\mu-\text{H})_2$  (**1**; NPN = PhP(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>NPh)<sub>2</sub>) durch 9-BBN verläuft im Sinne einer Addition der B-H-Bindung an die Ta-N<sub>2</sub>-Einheit. Der erhaltene Komplex **2**, der eine N-B- und eine terminale Ta-H-Bindung enthält, ist in Lösung überraschenderweise nicht stabil; vielmehr löst die Hydroborierung eine Reaktionskaskade aus, die zur Spaltung der N-N-Bindung und Umlagerung der Hilfsliganden unter Bildung des Imid-Nitrid-Komplexes **3** führt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3709–3712

M. D. Fryzuk,\* B. A. MacKay,  
S. A. Johnson, B. O. Patrick . 3861–3864

Hydroboration of Coordinated  
Dinitrogen: A New Reaction for the N<sub>2</sub>  
Ligand that Results in Its  
Functionalization and Cleavage

Beschleunigt publizierte Zuschriften

\* Korrespondenzautor

Hintergrundinformationen im WWW oder  
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



## BÜCHER

**Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance**

Arthur Schweiger, Gunnar Jeschke

*M. Huber* ..... 3865

**Instruments and Experimentation in the History of Chemistry**

Frederic L. Holmes,  
Trevor H. Levere

*G. B. Kauffman* ..... 3866



## WEB SITES

<http://www.restrictionmapper.org/>

Virtuelle Restriktionsanalyse

*S. Brakmann* ..... 3868

## SERVICE

• VIPs	3662	• Berichtigung	3869
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	3675–3677	• Stichwortregister	3870
• Bezugsquellen	A131–A135	• Autorenregister	3871
• Stellenanzeigen	A137	• Vorschau	3872

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

Heft 18, 2002 wurde am 13. September online veröffentlicht.