

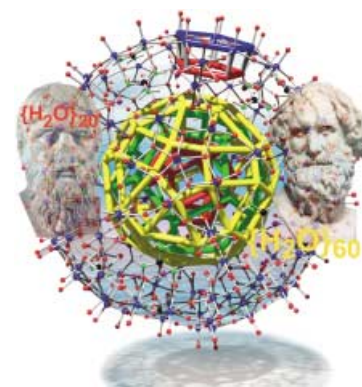
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/19
Seite 3659–3872

TITELBILD

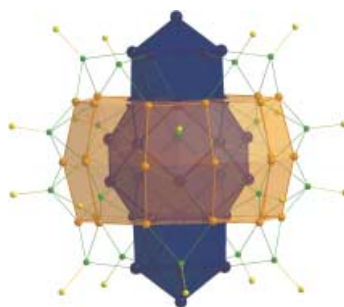
Das Titelbild zeigt eine neuartige endohedrale hierarchische Clusterbildung von H_2O -Molekülen in Form platonischer und archimedischer Körper, nämlich eines Dodekaeders $((\text{H}_2\text{O})_{20})$, rot), eines aufgesetzten größeren Dodekaeders (grün) und eines Rhombikositodekaeders $((\text{H}_2\text{O})_{60})$, 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 Mo_2 -Abstandhaltern verknüpft sind. Dabei werden 20 nanoskalige Mo_9O_9 -Poren gebildet, in die Guanidiniumkationen eingeschlossen sind (C-Atome schwarz, N-Atome grün). Die Abstandhalter vom Mo_2 -Typ sind mit $\text{PO}_2\text{H}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -Liganden stabilisiert (P- und S-Atome lila). Da die endohedralen 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 H_2O -Liganden aufgespannt, die ihrerseits ein nicht komplett gezeigtes Rhombikositodekaeder 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 metallischen 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 metallischen Cluster überhaupt.



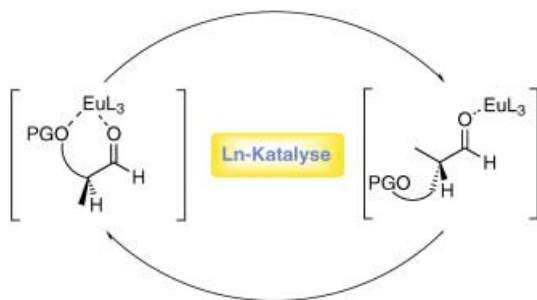
A. Schnepf, H. Schnöckel* .. 3683–3704

Metalloide Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen im molekularen Maßstab?

Stichwörter: Aluminium • Clusterverbindungen • Gallium • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Strukturaufklärung

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

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 Nichtchelate-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 Cs^+Au^- (siehe Bild) und anderen Verbindungen mit 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 Ethylidene 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* ♦

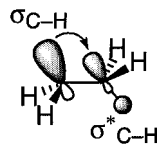
Selective Measurements of a Nitroxide–Nitroxide Distance of 5 nm and a Nitroxide–Copper Distance of 2.5 nm in a Terpyridine-Based Copper(II) Complex by Pulse EPR Spectroscopy

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.



P. R. Schreiner* 3729–3732

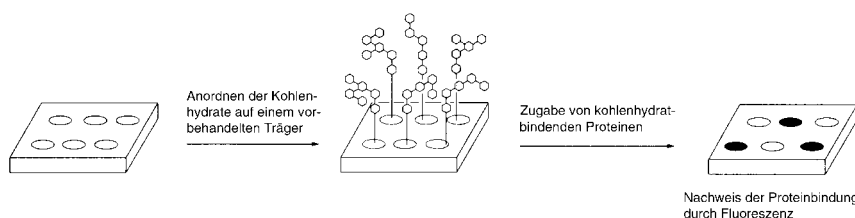
Das „richtige“ Lehren: eine Lektion aus dem falsch verstandenen Ursprung der Rotationsbarriere im Ethan

Stichwörter: Alkane • Hyperkonjugation • Konformationsanalyse • Quantenmechanische Rechnungen • Rotationsbarrieren

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

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 fluorenszspektroskopisch nachweisen (siehe Schema).



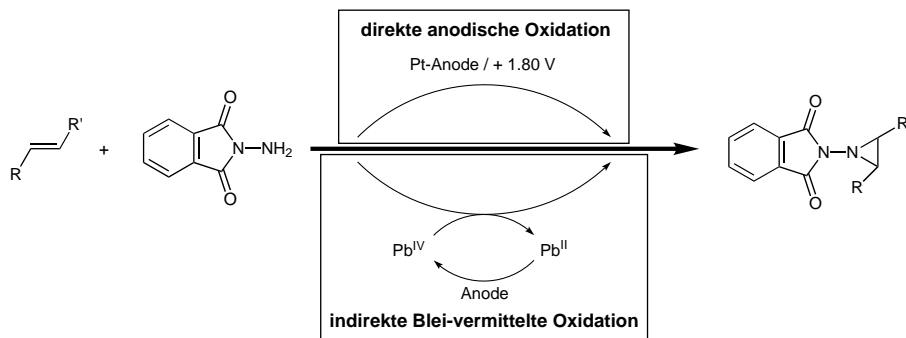
K. R. Love, P. H. Seeberger* 3733–3736

Kohlenhydrat-Arrays: Hilfsmittel für die Glycomik

Stichwörter: Kohlenhydrate • Mikroarrays • Monoschichten • Oligosaccharide • Selbstorganisation

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

Weniger Blei ist gut, gar kein Blei noch besser: Umweltschonende Aziridierungen 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 geglückt.



G. Hilt* 3737–3739

Direkte elektrochemische Aziridierung von Alkenen unter metallfreien Bedingungen

Stichwörter: Alkene • Blei • Elektrochemie • Heterocyclen • Oxidationen

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

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.

C. R. Strauss* 3741–3743

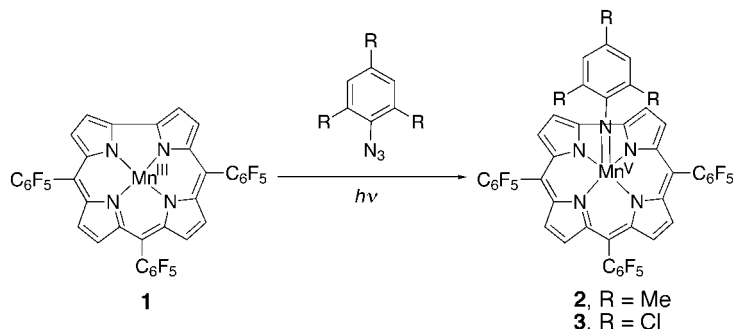
Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects?

Stichwörter: Korrespondenzen • Mikrowellenchemie • Synthesemethoden

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



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.



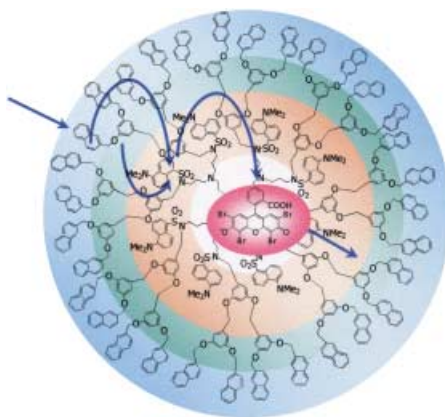
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3592–3595

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

The Elusive Terminal Imido of
Manganese(v)

Stichwörter: Azide • Corrole • Mangan •
Mehrfachbindungen • Photolyse

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

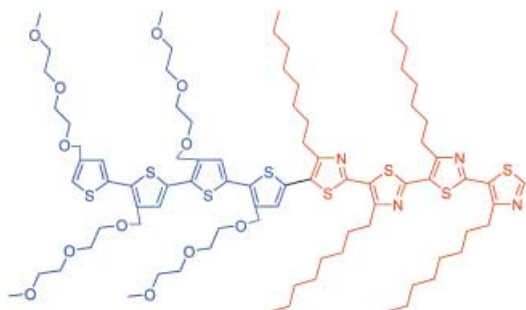
U. Hahn, M. Gorka, F. Vögtle,*
V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri,*
V. Balzani* 3747–3750

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 π -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

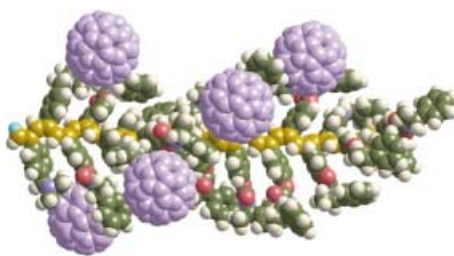
Synthesis of Amphiphilic Conjugated
Diblock Oligomers as Molecular Diodes

Stichwörter: Langmuir-Blodgett-Filme •
Molekulare Elektronik • Polymere •
Rastersondenverfahren



Eine Frage von Kugeln und Ketten:

Die Copolymerisation eines achiralen Fullerenes mit einem optisch aktiven Phenylacetylen führt zu einem helicalen Polymer mit schraubenförmiger Anordnung der C_{60} -Gruppen um das Polymerrückgrat. Ein induzierter Circular dichroismus des Fulleren-Chromophors lässt sich messen.



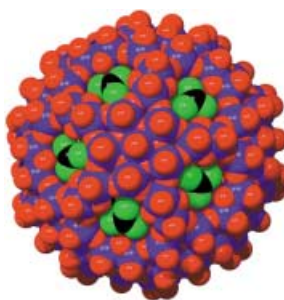
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3602–3604

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 •
Circular dichroismus • Fullerene •
Helicale Strukturen • Polymerisationen

Cluster mit „Input“: Durch Verknüpfung von pentagonalen Einheiten des Typs $\{(Mo)Mo_5\}$ mit verschiedenen Abstandhaltern 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 $[(NH_2)_3C]^+$ 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

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

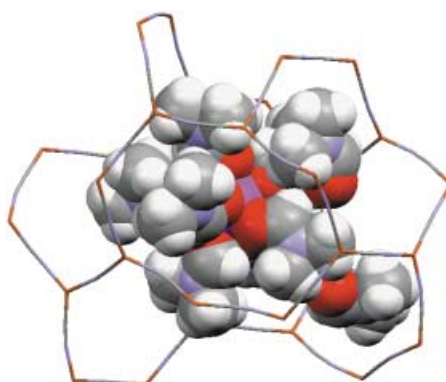
Changeable Pore Sizes Allowing Effective
and Specific Recognition by a
Molybdenum-Oxide Based
“Nanosponge”: En Route to Sphere-
Surface and Nanoporous-Cluster
Chemistry

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



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).



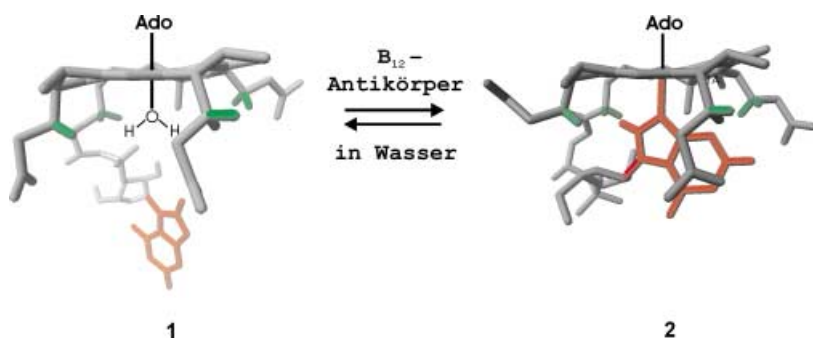
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3609–3611

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

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

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

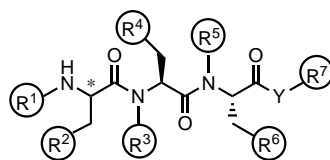
Ein Antikörper, der die „Base-on“-Form
von B_{12} -Coenzymen rekonstituiert

Stichwörter: Antikörper • Cofaktoren •
Molekulare Erkennung • Vitamin B



Potente Mono- und Bisubstratinhibitoren

des Enzyms Farnesyltransferase lieferte eine strukturell breit variierte Substanzbibliothek, die in einer sechs- bis neunstufigen Festphasensynthese mit dem Naturstoff Peptidcinnamin 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. Popkova,
I.-M. Karaguni, T. Nowak, M. Bate,
J. Kuhlmann, O. Müller,
H. Waldmann * 3768–3772

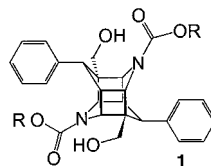
Festphasensynthese und biologische
Evaluierung einer Peptidcinnamin-E-
Bibliothek

Stichwörter: Apoptose •
Festphasensynthesen • Inhibitoren •
Kombinatorische Chemie •
Peptidcinnamin 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.



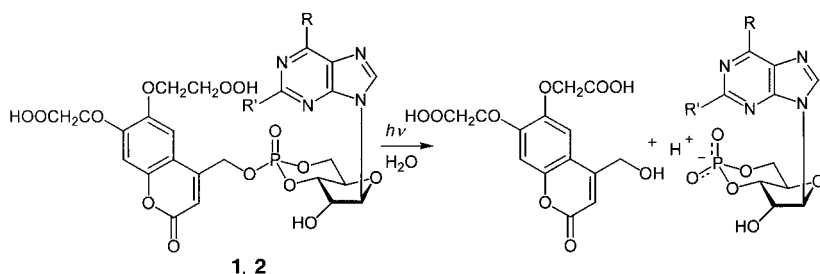
A. Hilgeroth,* J. Molnár,
E. De Clercq 3772–3775

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' = NH₂) und cGMP (**2**, R = NH₂, R' = OH) ermöglicht die Visualisierung und Quantifizierung des Freisetzungsprozesses der cyclischen Nucleotide innerhalb von Zellen (siehe Schema).



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

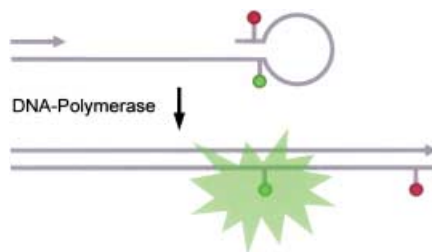
Stichwörter: Fluoreszenz • Ionenkanäle •
Nucleotide • Photolyse •
Signaltransduktion

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



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

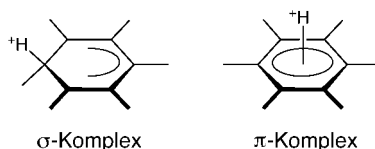
Eine Fluoreszenzsonde zur quantitativen
Detektion der DNA-Polymerase-
Reaktion in Echtzeit

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 σ -Komplex und nicht der π -Komplex die stabilste Struktur von $C_6H_7^+$ ist.



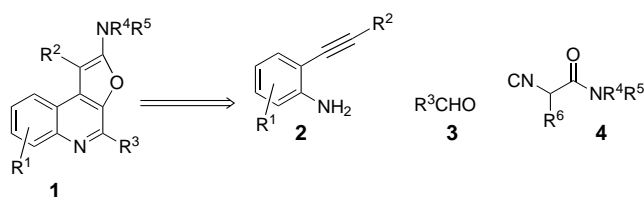
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3628–3631

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 ausgezeichneten Ausbeuten.



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

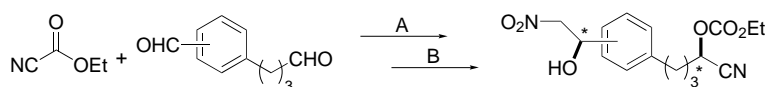
A. Fayol, J. Zhu* 3785–3787

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 $[YLi_3\{\text{tris}(\text{binaphthoxy})\}]$ 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).



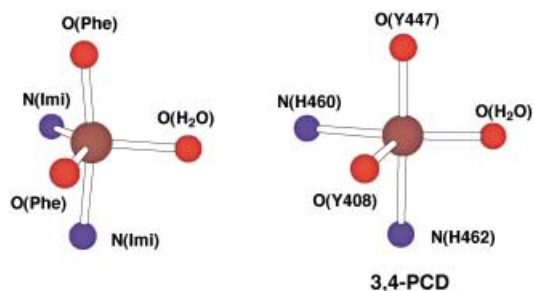
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3636–3638

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

An Asymmetric Cyanation Reaction and Sequential Asymmetric Cyanation–Nitroaldol Reaction Using a $[YLi_3\{\text{tris}(\text{binaphthoxide})\}]$ 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).



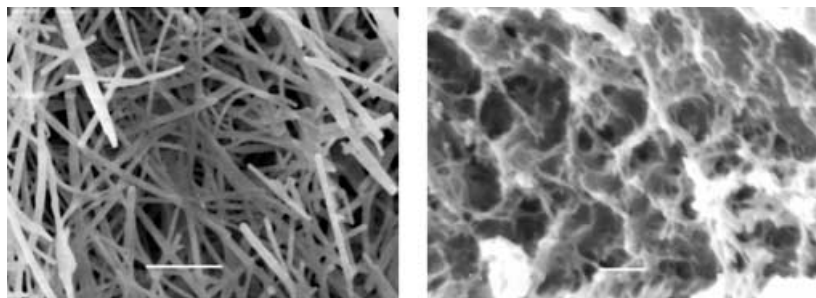
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3638–3641

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.



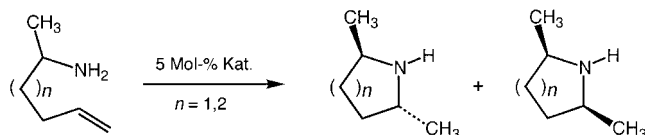
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3641–3645

X. Y. Liu,* P. D. Sawant 3793–3797

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

Stichwörter: Copolymere • 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).



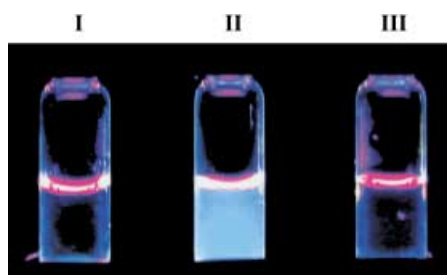
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3645–3647

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-Methyloligoribonucleotid; 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.



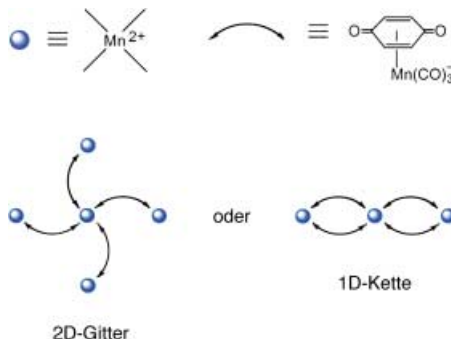
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3648–3650

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 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

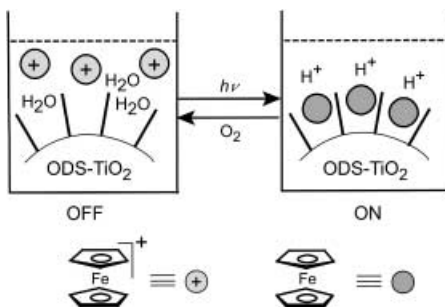
Self-Assembly Using Organometallogligands as Spacers in the Controlled Formation of Isomeric 1D and 2D Supramolecular Quinonoid Networks

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 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- TiO_2 -Partikel ein gelbliches Beige annehmen. An der Luft regeneriert sich das System unter erneuter Bildung der blauen Lösung und weißen Partikel.



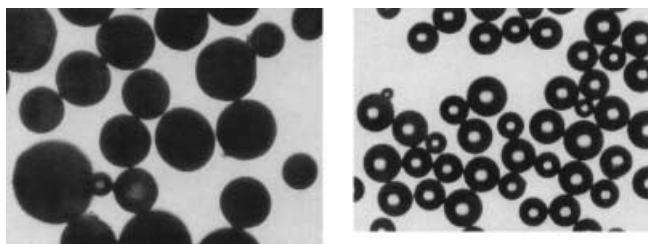
M. Muraoka, S. L. Gillett,
T. W. Bell* 3805–3808

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

Stichwörter: Halbleiter • Metallocene •
Oberflächenchemie • Photochemie •
Redoxchemie

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

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.



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

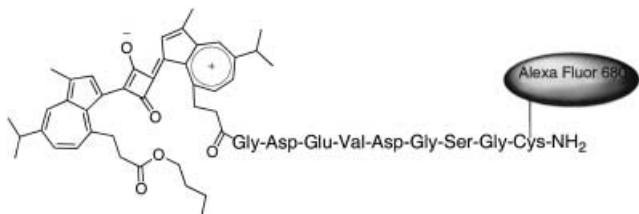
Gram-Scale Synthesis of Suspension-
Polymerized Styrene–Divinylbenzene-
Based Resins Using an Oscillatory
Baffled Reactor

Stichwörter: Polymerisationen •
Quervernetzung • Styrol •
Synthesemethoden

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



Licht aus! Ein Fluoreszenzlöcher 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.



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

An Azulene Dimer as a Near-Infrared
Quencher

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

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

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).



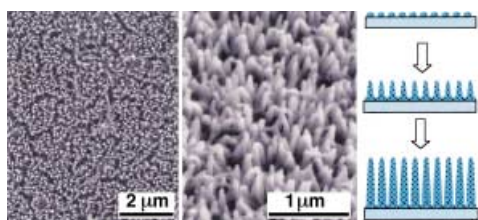
Y. Yamamoto,* T. Ohno,
K. Itoh 3814–3817

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

Stichwörter: Chinone • Lewis-Säuren • Metallacyclen • Palladium • Strukturaufklärung

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

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).



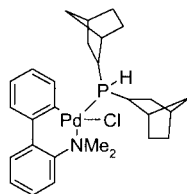
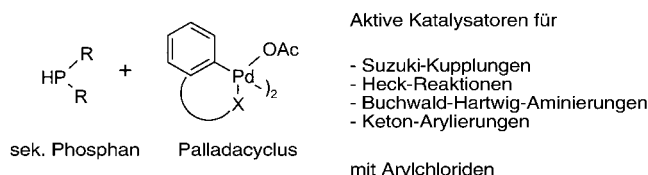
L. Liang, J. Liu,* C. F. Windisch, Jr.,
G. J. Exarhos, Y. Lin 3817–3820

Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires

Stichwörter: Aniline • Elektrochemie • Leitfähige Materialien • Nanostrukturen • Polymere

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

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.



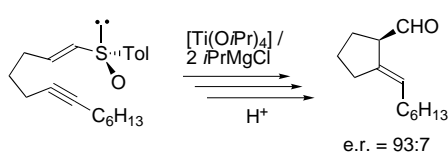
A. Schnyder, A. F. Indolese,* M. Studer,*
H.-U. Blaser 3820–3823

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

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

Zwei Oxidationsstufen genutzt: Aus dem Ti^{IV} -Reagens, das für eine Sulfidgruppen-unterstützte asymmetrische Enincyclisierung verwendet wird, geht eine 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).



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

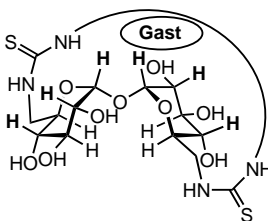
Sulfur-Functionalized Olefins for Titanacycle Formation: Tandem Asymmetric Cyclization and the Pummerer Reaction Based on Sulfoxides Promoted by Titanium(II)-to-Titanium(IV) Relay

Stichwörter: Cyclisierungen • Metallacyclen • Pummerer-Umlagerung • Sulfoxide • Synthesemethoden • Titan

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



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



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

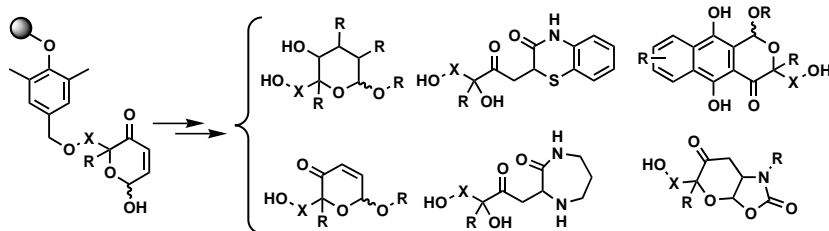
Cyclotrehalins: Cyclooligosaccharide
Receptors Featuring a Hydrophobic
Cavity

Stichwörter: Kohlenhydrate •
Oligosaccharide • Rezeptoren • Wirt-
Gast-Systeme

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



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).



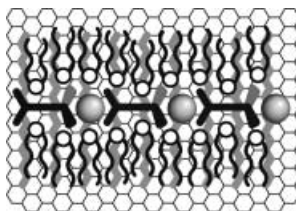
E. A. Couladouros,*
A. T. Strongilos 3829–3832

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

Stichwörter: Festphasensynthesen •
Heterocyclen • Kombinatorische
Chemie • Wirkstoff-Design

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

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.



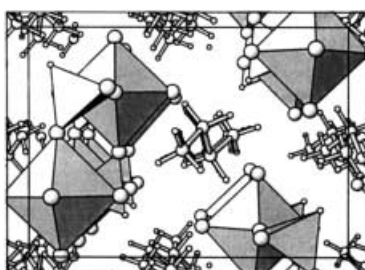
D. G. Kurth,* N. Severin,
J. P. Rabe* 3833–3835

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

Stichwörter: Einzelmolekül-
Untersuchungen • Nanostrukturen •
Rastersondenverfahren •
Selbstorganisation • Supramolekulare
Chemie

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

Milde Hydrothermal-Bedingungen machten die erste anorganisch-organische Hybridverbindung auf Fluorochrom(III)-phosphit-Basis zugänglich. Im Kristall (siehe Elementarzelle) liegen Doppelketten alternierender CrO_3F_3 -Oktaeder und HPO_3 -Tetraeder vor, und ihr magnetochemisches Verhalten spricht für antiferromagnetische Wechselwirkungen.



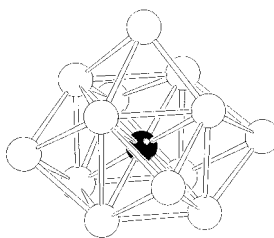
S. Fernández, J. L. Mesa,* J. L. Pizarro,
L. Lezama, M. I. Arriortua,
T. Rojo* 3835–3837

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

Stichwörter: Chrom • Magnetische
Eigenschaften • Materialwissenschaften •
Templatsynthesen • UV/Vis-
Spektroskopie

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

Der schrittweise Austausch von Rh gegen Ni verändert graduell die elektronischen und chemischen Eigenschaften der innen-zentrierten 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.



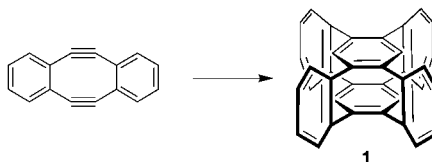
D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni,* P. H. Svensson, P. Zanello 3837–3840

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

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Clusterverbindungen • Elektrochemie • Nickel • Rhodium

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

Gespannt, aber stabil: Das Tetrabenzocyclophan **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.



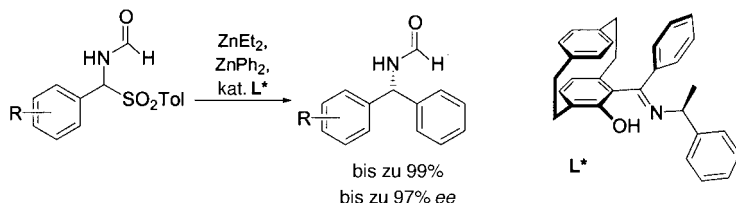
M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl* 3840–3843

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

Stichwörter: Cycloadditionen • Cyclophane • Dichtefunktionalrechnungen • Elektrochemie • Gespannte Moleküle

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

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).



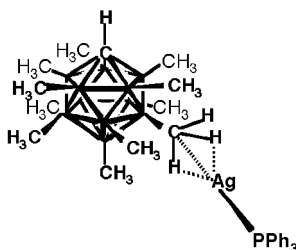
N. Hermanns, S. Dahmen, C. Bolm, S. Bräse* 3844–3846

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

Stichwörter: Cyclophane • Enantioselektivität • Homogene Katalyse • Imine • Zink

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

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.



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

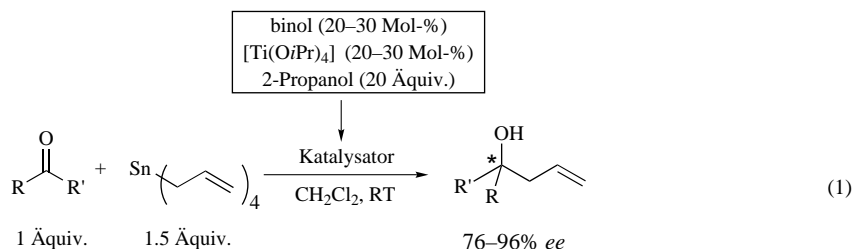
$[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{HCB}_{11}\text{Me}_{11})]$: A Complex with Intermolecular $\text{Ag} \cdots \text{H}_3\text{C}$ Interactions

Stichwörter: Anionen • Carborane • C-H-Aktivierung • Phosphanliganden • Silber

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



Allylierung von Ketonen leicht gemacht: Mithilfe käuflicher Reagentien 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

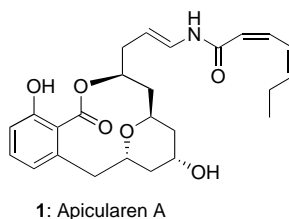
K. M. Waltz, J. Gavenonis,
P. J. Walsh* 3849–3852

A Simple, Reliable, Catalytic Asymmetric Allylation of Ketones

Stichwörter: Alkohole • Allylierungen • Asymmetrische Katalyse • Titan



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

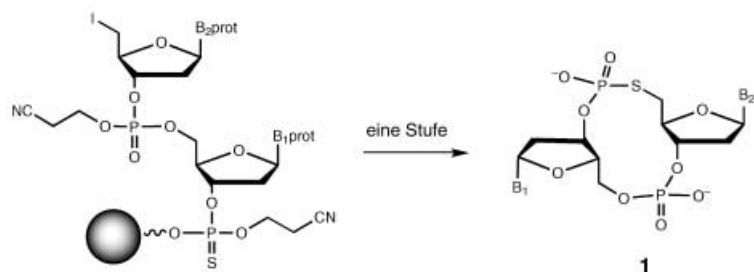
K. C. Nicolaou,* D. W. Kim,
R. Baati 3853–3856

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 Oligonucleotid-Synthese durch automatisierte Phosphoramiditchemie um die Herstellung cyclischer Oligonucleotide 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

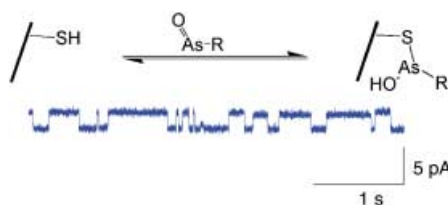
M. Smietana, E. T. Kool* ... 3856–3859

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

Stichwörter: Cyclisierungen • Festphasensynthesen • Oligonucleotide • 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

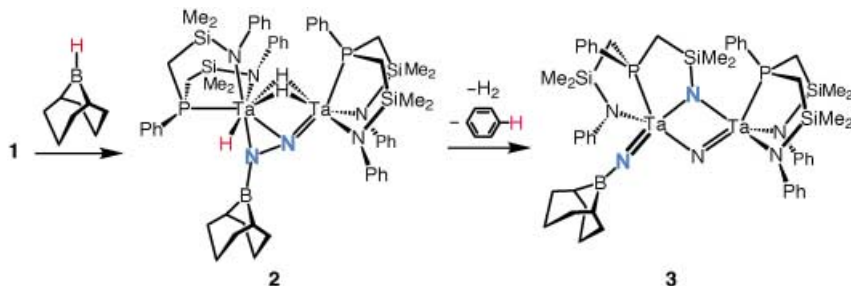
S.-H. Shin, T. Luchian, S. Cheley,
O. Braha, H. Bayley* 3859–3861

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_2 -Liganden in $[(NPN)Ta]_2(\mu-\eta^1:\eta^2-N_2)(\mu-H)_2$ (**1**; $NPN = PhP(CH_2SiMe_2NPh)_2$) durch 9-BBN verläuft im Sinne einer Addition der B-H-Bindung an die Ta- N_2 -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.



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

Hydroboration of Coordinated
Dinitrogen: A New Reaction for the N_2
Ligand that Results in Its
Functionalization and Cleavage

Stichwörter: Distickstoffliganden •
Hydroborierungen • Nitride • Stickstoff-
Fixierung • Tantal

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



Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

* Korrespondenzautor



BÜCHER

**Principles of Pulse Electron Para-
magnetic 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 |

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

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