

ANGEWANDTE CHEMIE

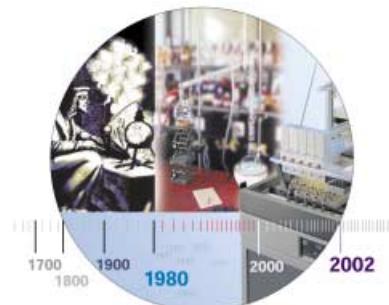
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/21

Seite 4099–4328

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt den Fortschritt der Trennmethoden in der Chemie im Laufe der Jahrhunderte. Retorte und Destillationsapparatur versinnbildlichen das Repertoire an Reinigungsmethoden, das seit den Anfängen der Chemie bis in die 1980er Jahre kaum weiterentwickelt wurde. Die verstärkte Automatisierung multiparalleler Reaktionen, die einfachere Aufarbeitungstechniken erfordern, symbolisiert der Syntheseautomat. Eine Vielzahl spezieller Trennstrategien wurde entwickelt, deren Auswahl heute von der klassischen wässrigen Aufarbeitung über den Einsatz ionischer, perfluorierter oder überkritischer Flüssigkeiten bis hin zur Anwendung Polymer- und Dendrimer-gestützter Methoden reicht. Eine aktuelle Übersicht über die Entwicklungen und Anwendungen moderner Trennverfahren finden Sie in dem Aufsatz von W. Bannwarth und R. Haag et al. auf S. 4136 ff.

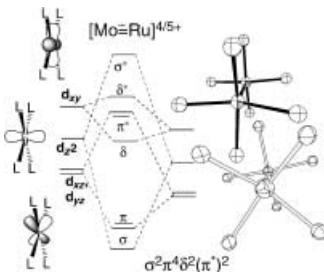


AUFSÄTZE

Inhalt

Die **anomal hohen Energien** der heterodinuclearen Bindungen in Wasserstoffhalogeniden führten zu dem Konzept der Elektronegativität. Mehrfachbindungen zwischen unterschiedlichen Übergangsmetallen hatten zwar bislang kein solch grundlegendes chemisches Konzept zur Folge, aber ihre Untersuchung könnte zur Aufklärung der fundamentalen Eigenschaften der Wechselwirkungen zwischen d-Elementen beitragen. Das Bild zeigt das MO-Diagramm der Metall-Metall-Bindung im Mo-Ru-Rumpf. Der durch Porphyrinliganden stabilisierte MoRu⁵⁺-Rumpf liegt im Feststoff als äquimolares Gemisch aus ekliptischen und gestaffelten Konformeren vor – eine für heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe einmalige Situation.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3948–3962

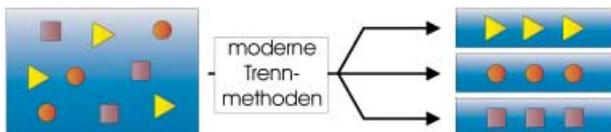


J. P. Collman,* R. Boulatov 4120–4134

Heterodinucleare
Übergangsmetallkomplexe mit Metall-
Metall-Mehrfachbindungen

Stichwörter: Bindungstheorie ·
Clusterverbindungen ·
Elektronenstruktur · Metall-Metall-
Wechselwirkungen · Übergangsmetalle

Patentrezepte gibt es keine! Vielmehr muss die beste Trennstrategie für eine organische Synthese von Fall zu Fall gesucht und gefunden werden. Hierzu werden die Vor- und Nachteile der gegenwärtig wichtigsten Ansätze – darunter die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten, überkritischen Lösungen, fluorigen Systemen und polymergestützten Verfahren – auch hinsichtlich ihrer Parallelisierung und Automatisierung beschrieben und gegenübergestellt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3964–4001

C. C. Tzschucke, C. Markert,
W. Bannwarth,* S. Roller, A. Hebel,
R. Haag * 4136–4173

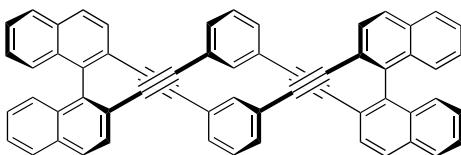
Moderne Trennverfahren zur effizienten Aufarbeitung in der organischen Synthese

Stichwörter: Kombinatorische Chemie ·
Parallelsynthesen · Polymere Träger ·
Trennverfahren · Zweiphasenkatalyse

HIGHLIGHTS

Eine Rekordernte an „mehrfach ungesättigten“ Cyclophanen wurde kürzlich aufgrund methodischer Fortschritte eingebracht, welche erneut das Gebiet der Cyclophanechemie befruchteten. Unter den besonderen Merkmalen dieser Designermoleküle sind strukturelle Neuheiten, Spannung und seine Folgen, ungewöhnliche elektronische Effekte, verwertbare physikalische Eigenschaften und Stereochemie zu finden. Oteras „enantiomerenreine, doppelhelicalen Alkinylcyclophane“ (Beispiele im Bild) sind vielleicht das Beste vom Besten.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4003–4006



G. J. Bodwell,* T. Satou 4175–4178

„Mehrfach ungesättigte“ Cyclophane

Stichwörter: Alkine · Aromaten ·
Cyclophane · Gespannte Moleküle ·
Kreuzkupplungen

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.

Pd^{II}-Catalyzed Cyclization of Alkynes with Aldehydes, Ketones, or Nitriles Initiated by the Acetoxypalladation of Alkynes

L. Zhao, X. Lu*



Isoprenoid Biosynthesis through the Methylerythritol Phosphate Pathway: the (E)-4-Hydroxy-3-methylbut-2-enyl Diphosphate Synthase (GcpE) is a [4Fe–4S] Protein

M. Seemann, B. T. S. Bui,
M. Wolff, D. Tritsch, N. Campos,
A. Boronat, A. Marquet,
M. Rohmer*



Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral W@Au₁₂ and Mo@Au₁₂ Molecules

X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai,
L.-S. Wang*

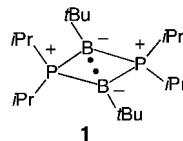


Tuning the Regioselectivity in the Palladium(II)-Catalyzed Isomerization of Alkyldenecyclopropyl Ketones. A Dramatic Salt Effect

S. Ma*, J. Zhang

Knüpfen und Spalten: Stabile biradikaloide Hauptgruppenelementverbindungen ermöglichen einen tiefen Einblick in grundlegende Prozesse der Bindungsbildung und -spaltung. Waren solche Verbindungen lange nur als hochreaktive Intermediate oder postulierte Übergangszustände bekannt, gelang nun vor kurzem mit der Isolierung des stabilen kristallinen 1,3-Diphospho-2,4-diborabicyclo[1.1.0]butans **1** ein entscheidender Schritt, der zu einem besseren Verständnis der elementaren Vorgänge beim Entstehen und Brechen von Bindungen führen könnte.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4006–4011



H. Grützmacher,* F. Breher 4178–4184

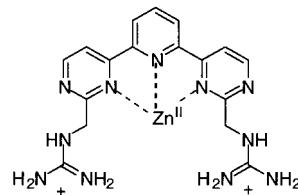
Bindungen mit ungerader Elektronenzahl und Biradikale in der Chemie der Hauptgruppenelemente

Stichwörter: Bindungslängenisomere • Biradikale • Hauptgruppenelemente • Phosphor • Radikale

ZUSCHRIFTEN

Gemeinsam die RNA knacken: Mit einem synthetischen Katalysator, der ein Zinkion und zwei Guanidiniumgruppen enthält (siehe Bild), wird bei einer multifunktionellen Katalyse wie der Hydrolyse von RNA ein ähnliches Zusammenspiel zwischen Metallzentrum und Aminosäurefunktion erreicht wie in Enzymen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4014–4016



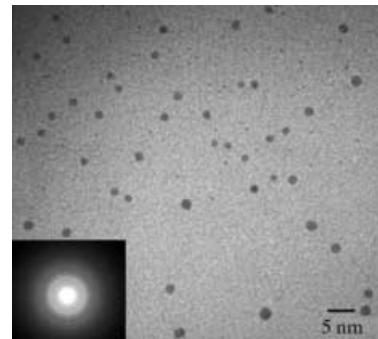
H. Aït-Haddou, J. Sumaoka, S. L. Wiskur, J. F. Folmer-Andersen, E. V. Anslyn* 4185–4188

Remarkable Cooperativity between a Zn^{II} Ion and Guanidinium/Ammonium Groups in the Hydrolysis of RNA

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Enzymkatalyse • Hydrolysen • RNA • Zink

Graphitpartikel mit nur 2 nm Durchmesser (siehe Bild) können durch Carbonisierung von Polypyrrrol-Nanopartikeln ähnlicher Größe hergestellt werden. Diese wiederum werden durch eine Niedertemperatur-Mikroemulsions-Polymerisation erhalten, bei der Micellen als „Nanoreaktoren“ fungieren. Die Graphit-Nanopartikel zeigen ausgezeichnete Leitfähigkeit in einem Polycarbonatmedium, und die Transparenz ist dabei höher als bei entsprechenden Systemen auf der Grundlage von Kohlenstoff-Nanoröhren.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4016–4019



J. Jang,* J. H. Oh, G. D. Stucky 4188–4191

Fabrication of Ultrafine Conducting Polymer and Graphite Nanoparticles

Wie Matroschka, die Puppe in der Puppe: Durch abwechselnde Adsorption von Polyelektrolyten und SiO₂ auf Melamin-Formaldehyd-Partikel und anschließendes Entfernen des Kerns mit Salzsäure und des SiO₂ mit Flusssäure lassen sich nanoporöse Schalen- und Kugel-in-Kugel-Strukturen aufbauen. Die Schalen wurden durch konfokale Laser-Raster-Mikroskopie (siehe Bild) untersucht, wobei die innere Schale mit Fluorescein (gelbe Emission) und die äußere mit Rhodamin B (rote Emission) markiert wurde.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4019–4022



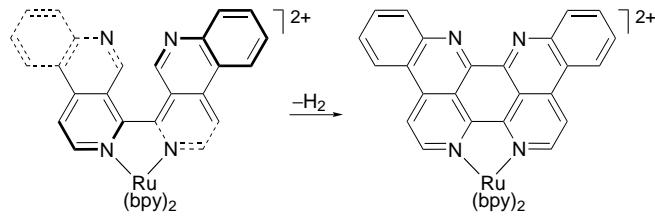
Stichwörter: Graphit • Leitfähige Materialien • Micellen • Nanostrukturen • Polymere

Z. Dai, L. Dähne,* H. Möhwald, B. Tiersch 4191–4194

Novel Capsules with High Stability and Controlled Permeability by Hierarchic Templating

Stichwörter: Kapseln • Nanostrukturen • Permeabilität • Polyelektrolyten • Selbstorganisation

 **Platt durch Wasserstoffentzug:** Eine Dehydrierung am metallkoordinierten Liganden ist der Schlüsselschritt beim Aufbau von Ru^{II}-Polypyridylkomplexen mit großen und flachen Liganden (siehe Schema). Durch die modulare Bauweise lassen sich nicht nur die biologisch aktiven Ru^{II}-Eilatin-Komplexe, sondern auch Komplexe mit bislang unbekannten Liganden herstellen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4022–4026

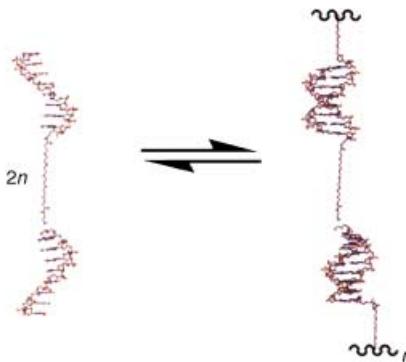
E. C. Glazer, Y. Tor* 4194–4198

Ru^{II} Complexes of “Large-Surface” Ligands

Stichwörter: Brückenliganden · Dehydrierungen · Ligandendesign · N-Liganden · Ruthenium

Grundsätzliches über reversible Polymerisationen lässt sich aus Experimenten mit Monomeren auf Oligonucleotid-Basis ableiten; diese bestehen aus Oligonucleotid-Sequenzen, die direkt oder über einen Spacer kovalent verknüpft sind. Thermodynamik und Kinetik der Assoziation werden durch die Variabilität des jeweiligen Systems bestimmt. Die Zahl reversibler Wechselwirkungen und die konformative Flexibilität entlang der Polymerhauptkette hängen vom Spacer ab.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4026–4028

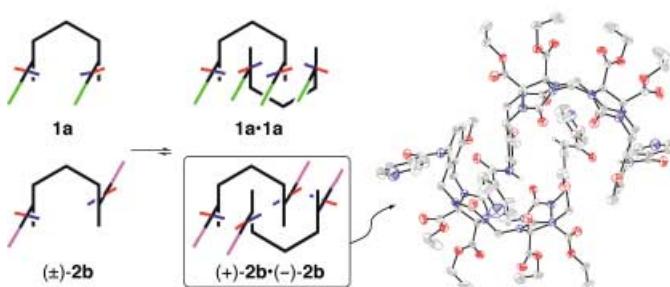


E. A. Fogelman, W. C. Yount, J. Xu, S. L. Craig* 4198–4200

Modular, Well-Behaved Reversible Polymers from DNA-Based Monomers

Stichwörter: DNA-Strukturen · Polymere · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

 **Molekulare Heftklammern:** Durch diastereoselektive H-Brücken-vermittelte Selbstorganisation entstehen aus achiralen (**1a**) und chiralen molekularen Heftklammern ((±)-**2b**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper Homodimere **1a**·**1a** bzw. heterochirale Aggregate (+)-**2b**·(-)-**2b**. Mischungen der achiralen und chiralen Verbindungen ergeben jedoch keine Heterodimere, sondern unterliegen einem effizienten Selbstsortierungsprozess.



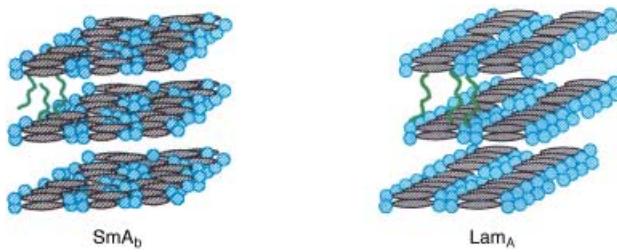
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4028–4031

A. Wu, A. Chakraborty, J. C. Fettinger, R. A. Flowers II,* L. Isaacs* 4200–4203

Molecular Clips that Undergo Heterochiral Aggregation and Self-Sorting

Stichwörter: Chiralität · pi-Wechselwirkungen · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

Die Konkurrenz zwischen Mikrosegregation und Starrheit bei Bolaamphiphilen auf Basis von Biphenylen mit einer Alkylseitenkette, deren Ende perfluoriert ist, führt zur Bildung neuartiger smektischer flüssigkristalliner Phasen (SmA_b und Lam_A). Für diese sind starre, stabförmige Segmente kennzeichnend, die parallel zu den Schichtebenen angeordnet sind.



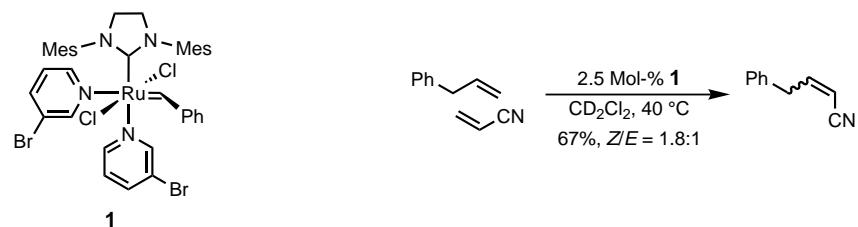
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4031–4035

X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele,
C. Tschierske * 4203–4207

Novel Liquid-Crystalline Phases with Layerlike Organization

Stichwörter: Amphiphile • Flüssigkristalle • Mesophasen • Mikrosegregation • Wasserstoffbrücken

Die höchste Initiationsgeschwindigkeit, die je mit einem Ruthenium-Katalysator gemessen wurde, erreicht der neue Olefin-Metathese-Katalysator $[(\text{H}_2\text{IMes})-(3-\text{Br}-\text{py})_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$ (**1**), der in einem Schritt aus käuflichen Reagentien synthetisiert wurde. **1** ist hoch effizient in der Kreuzmetathese von Acrylonitrile (siehe Schema), einem Substrat, das in Metathesen im Allgemeinen schlecht reagiert. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.



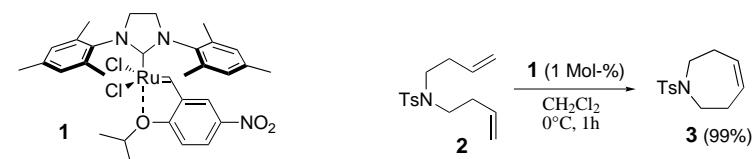
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4035–4037

J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka,
R. H. Grubbs * 4207–4209

A Practical and Highly Active
Ruthenium-Based Catalyst that Effects
the Cross Metathesis of Acrylonitrile

Stichwörter: Homogene Katalyse • Metathese • N-Liganden • Ruthenium

Eine einfache dreistufige Synthese führt zu dem aktiven Komplex **1**, der unter sehr milden Bedingungen (selbst bei 0°C !) in unterschiedlichen Olefin-Metathesen (Ringschluss-, Kreuz-, Enin-Metathese) eingesetzt werden kann, einschließlich der Cyclisierung von **2** zu **3**.



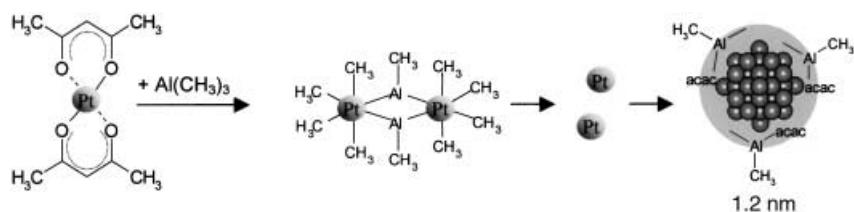
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038–4040

K. Grela,* S. Harutyunyan,
A. Michrowska 4210–4212

A Highly Efficient Ruthenium Catalyst
for Metathesis Reactions

Stichwörter: Alkene • Homogene
Katalyse • Metathese • Ruthenium

Eine metallorganische Verbindung als Zwischenstufe tritt bei der Kolloibildung durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ auf. Weitere Untersuchungen belegen die Bildung stabiler Pt-Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 1.2 nm, die durch aluminiumorganische Bestandteile stabilisiert sind (siehe Schema). Ohne diese Stabilisatoren wird ein Pt-Nanopulver mit einer Partikelgröße von 1.4 nm isoliert.



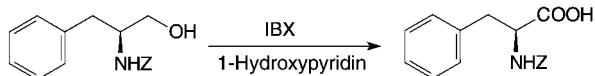
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4041–4044

K. Angermund, M. Bühl, E. Dinjus,
U. Endruschat, F. Gassner,
H.-G. Haubold, J. Hormes, G. Köhl,
F. T. Mauschick, H. Modrow, R. Mörtel,
R. Mynott,* B. Tesche, T. Vad,
N. Waldöfner,
H. Bönnemann * 4213–4216

Nanoskopische Pt-Kolloide im
„embryonalen Stadium“

Stichwörter: Keimbildung • Kolloide • Nanostrukturen • Platin

Unter milden Bedingungen und ohne die Verwendung toxischer Metalle verläuft die Oxidation primärer Alkohole und Aldehyde mit 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on-1-oxid (IBX) in Gegenwart von 1-Hydroxypyridin (siehe Schema) oder *N*-Hydroxysuccinimid zu den entsprechenden Carbonsäuren. Eine Vielzahl funktioneller Gruppen im Substrat wird toleriert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4059–4061

R. Mazitschek, M. Mühlbauer,
A. Giannis* 4216–4218

IBX-vermittelte Oxidation von primären
Alkoholen und Aldehyden zu
Carbonsäuren

Stichwörter: Aldehyde · Alkohole ·
Carbonsäuren · IBX · Oxidationen

Chloralkane veredelt: Mit einfachen Katalysatorsystemen gelingt bereits bei Raumtemperatur die Palladium-katalysierte Kupplung von funktionalisierten Alkylchloriden mit Aryl-Grignard-Reagentien (siehe Beispiel in Schema; PCy_3 = Tricyclohexylphosphan, NMP = *N*-Methylpyrrolidinon).



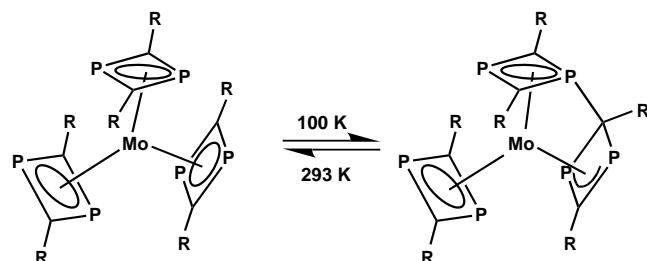
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4056–4059

A. C. Frisch, N. Shaikh, A. Zapf,
M. Beller* 4218–4221

Palladium-katalysierte Kupplung von
Alkylchloriden mit Grignard-Reagentien

Stichwörter: Alkylhalogenide ·
Grignard-Reaktionen ·
Kreuzkupplungen · Kumada-
Kupplungen · Palladium

Ausgeprägte intramolekulare Reaktionen im Einkristall: 1,3-Diphosphet kann zum einen als Nucleophil, zum anderen als Elektrophil agieren. Diese Eigenschaft ermöglicht eine temperaturabhängige Ligandverknüpfung bei $[(2,4\text{-Di}-t\text{-Bu}-1,3\text{-diphosphet})_3\text{Mo}]$, die als topotaktische Reaktion verläuft (siehe Schema). Der neuartige Mechanismus kann zur Klärung einer Reihe von komplexen Ligandverknüpfungsreaktionen beitragen, an denen P-Heterocyclen beteiligt sind.



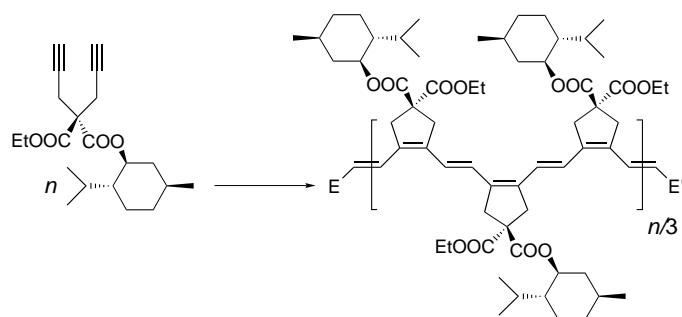
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4047–4052

C. Topf, T. Clark,* F. W. Heinemann,
M. Hennemann, S. Kummer, H. Pritzkow,
U. Zenneck* 4221–4226

Ambiphilie, ein charakteristisches
Reaktivitätsprinzip π -gebundener
Phosphorheterocyclus

Stichwörter:
Dichtefunktionalrechnungen ·
Festkörperreaktionen · Molybdän ·
Phosphorheterocyclus ·
 π -Wechselwirkungen · P-Liganden

Mit Schrock-Komplexen zu regelmäßigen Polymeren: Die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen mit Initiatoren vom Schrock-Typ führt zu *cis-trans*-alternierenden Polyenen, die in der Hauptkette ausschließlich Fünfringe enthalten (siehe Schema). Die physikalischen Eigenschaften dieser Polymere unterscheiden sich gravierend von denen bekannter Poly(heptadiene).



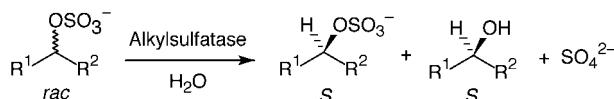
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4044–4047

U. Anders, O. Nuyken,*
M. R. Buchmeiser,*
K. Wurst 4226–4230

Stereoselektive Cyclopolymerisation von
1,6-Heptadiinen: Zugang zu
alternierenden *cis-trans*-1,2-(Cyclopent-1-
enylen)vinylenen durch optimierte
Molybdän-Imidoalkyliden-Initiatoren

Stichwörter: Alkine · Carbenliganden ·
Metathese · Molybdän ·
Polymerisationen

Die biokatalytische Hydrolyse von (\pm) -*sec*-Alkylsulfatestern mit einer Alkylsulfatase aus *Rhodococcus ruber* DSM 44541 verlief mit hohen *ee*-Werten (bis zu 99 %) und absoluter Stereoselektivität durch Konfigurationsumkehr. Dadurch konnte ein *rac*-Substrat in homochirale *S*-konfigurierte Produkte überführt werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4052–4054

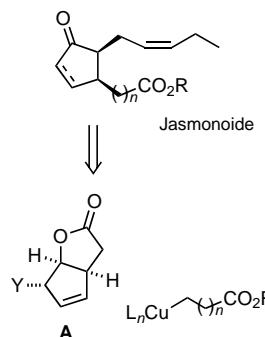
M. Pogorevc, W. Kroutil, S. R. Wallner, K. Faber* 4230–4231

Enantioselektive Stereoinversion in der kinetischen Racemattrennung von *rac*-*sec*-Alkylsulfatestern durch Hydrolyse mit Alkylsulfatase aus *Rhodococcus ruber* DSM 44541 liefert homochirale Produkte

Stichwörter: Alkylsulfatasen · Biotransformationen · Hydrolysen · Konfigurationsumkehr · Sulfatester



Eine wichtige Klasse von Phytohormonen bilden die Jasmonoide. Zahlreiche Jasmonoide mit der natürlichen *cis*-Konfiguration sind nun durch eine allgemeine Synthesestrategie zugänglich. Schlüsselverbindungen sind Lactone des Typs A mit einer Austrittsgruppe Y, die leicht enantiomerenrein erhalten werden können. Die Umsetzung mit Zinkcyanocupraten ergibt Produkte mit der erforderlichen *cis*-Konfiguration, die in wenigen Stufen in die Zielverbindungen umgewandelt werden können.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4054–4056

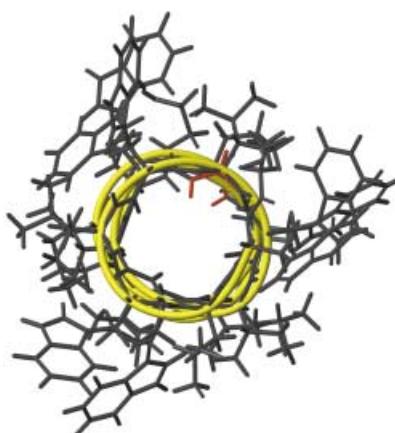
M. Ernst, G. Helmchen* 4231–4234

Ein neuer Syntheseweg zu enantiomerenreinen Jasmonoiden

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Jasmonoide · Kupfer · Naturstoffe



Verandelbarer Ionenkanal: Ein 22mer-Peptid, das vom D,L-Peptid Gramicidin A abgeleitet wurde, wandelt sich bei Zugabe von Cs⁺ aus einer inaktiven in eine höchst ionenkanalaktive Konformation um (siehe Bild). Die helicalen Strukturen der aktiven und inaktiven Form wurden durch NMR-Spektroskopie und Circulardichroismus charakterisiert; Leitfähigkeitsmessungen ließen auf zwei symmetrische Bindungsstellen für die Cs-Atome in der aktiven Form schließen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4062–4065

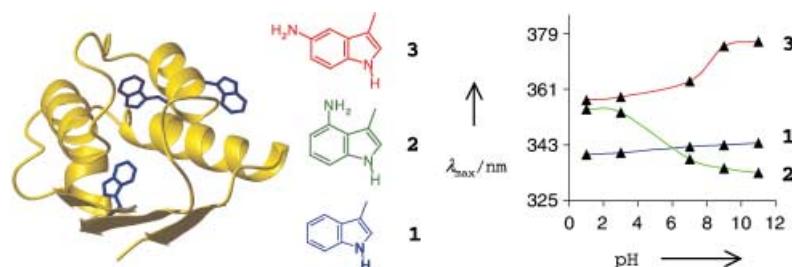
H.-D. Arndt, D. Bockelmann, A. Knoll, S. Lamberth, C. Griesinger,* U. Koert* 4234–4238

Kationenkontrolle bei der Funktionsprogrammierung von Helices: Strukturen eines D,L-Peptid-Ionenkanals

Stichwörter: Circulardichroismus · Ionenkanäle · Konformationsanalyse · NMR-Spektroskopie · Peptide



Funktionelles Proteindesign: Durch den Austausch der Tryptophan-Indolringe gegen verschiedene Aminoindolgruppen wird ein pH-unempfindliches in ein pH-empfindliches fluoreszierendes Protein umgewandelt (siehe Bild). Dieses Verfahren zum globalen Austausch von Aminosäureresten in Zielproteinen durch nichtkanonische Aminosäuren mit definierten spektralen Eigenschaften ermöglicht das Design von molekularen Sensoren auf Proteinbasis.



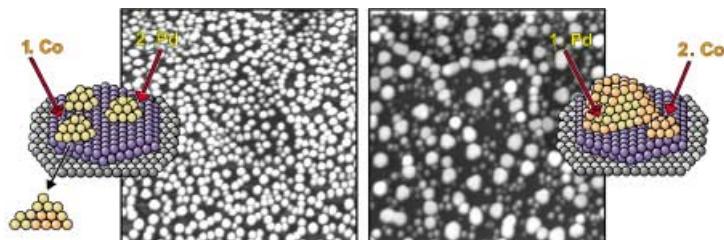
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4066–4069

N. Budisa,* M. Rubini, J. H. Bae, E. Weyher, W. Wenger, R. Golbik, R. Huber, L. Moroder 4238–4242

Nichtinvasive Transformation von Proteinen in optische pH-Sensoren durch Austausch von Tryptophan gegen Aminotryptophan

Stichwörter: Aminosäuren · Biosensoren · Genexpression · Protein-Engineering · Tryptophan

Katalysatormodelle basteln: Nach wie vor sind geeignete Modellsysteme für komplexe Trägerkatalysatoren schwer zugänglich. Zur Herstellung von bimetallischen Trägersystemen wurden nun Keimbildungs- und Wachstumsprozesse beim Aufdampfen der beiden Metalle gezielt genutzt. Damit kann die Ursache des z.T. stark unterschiedlichen Adsorptions- und Reaktionsverhaltens der Modellsysteme und der reinen Metalle untersucht werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4073–4076

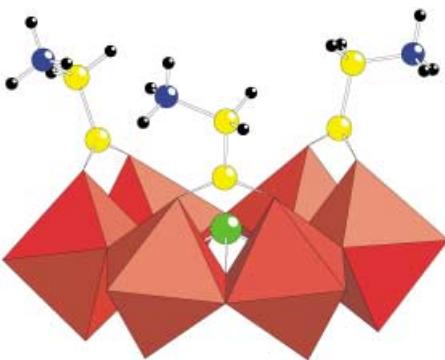
M. Heemeier, A. F. Carlsson,
M. Naschitzki, M. Schmal, M. Bäumer,*
H.-J. Freund 4242–4245

Präparation und Charakterisierung eines
bimetallischen Modellkatalysators:
Co-Pd-Nanopartikel auf Al_2O_3

Stichwörter: Adsorption • Bimetallische Partikel • Desorption • Heterogene Katalyse • Rastersondenverfahren



An zwei unterschiedlichen Positionen derivatisierbar sind die neuartigen Heteropolyolybdate wie das gezeigte $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)_3]^{2-}$. Zudem eröffnen die terminalen Aminogruppen der Aminosäuren weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten, sodass die hier vorgestellten 18 Verbindungen ideale Kandidaten für das Wirkstoffdesign sind.



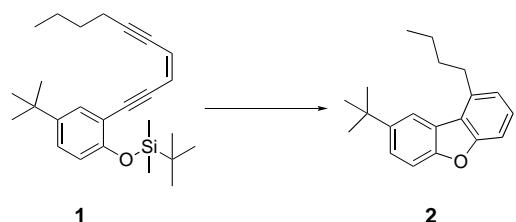
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4070–4073

U. Kortz,* M. G. Savelieff, F. Y. A. Ghali,
L. M. Khalil, S. A. Maalouf,
D. I. Sinno 4246–4249

Mit Aminosäuren funktionalisierte
Heteropolyolybdate von As^{III} , Sb^{III} ,
 Bi^{III} , Se^{IV} und Te^{IV}

Stichwörter: Aminosäuren • Chiralität • Clusterverbindungen • Molybdän • Polyoxometallate • Strukturaufklärung

Eine anionische Cycloaromatisierungsreaktion liefert eine effiziente Methode für die Synthese von Dibenzofuranen **2** in 50–94 % Ausbeute. Dabei werden *tert*-Butyldimethylsilyl-ether **1** mit Natriummethoxid oder Kaliumcarbonat in Methanol 16 h unter Rückfluss erhitzt.



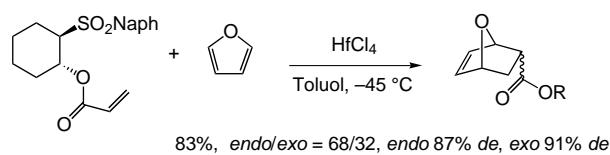
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4077–4079

M.-J. Wu,* C.-Y. Lee,
C.-F. Lin 4251–4253

A Route to 5-Substituted Dibenzofurans
by Anionic Cycloaromatization of 2-(6-
substituted 3-hexen-1,5-diynyl)phenyl
tert-butyldimethyl ethers and Related
Molecules

Stichwörter: Cyclisierungen • Endiine • Heterocyclen • Kondensierte Ringe

Schwieriges Substrat, aktiver Katalysator: Bei der Diels-Alder-Reaktion von Furan oder substituierten Furancen bildet sich das Cycloaddukt mit hoher Ausbeute und *endo*-Selektivität, wenn als Katalysator HfCl_4 verwendet wird (siehe Schema). Wie am Beispiel der diastereoselektiven Diels-Alder-Reaktion eines chiralen Acrylates gezeigt wird, verläuft die Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen unter kinetischer Kontrolle.



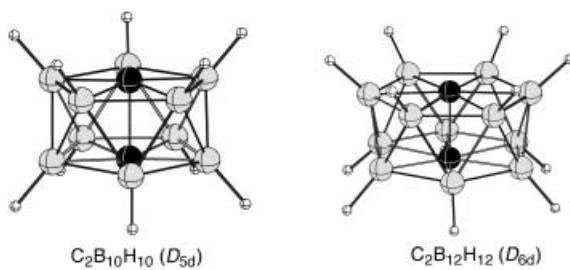
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4079–4082

Y. Hayashi,* M. Nakamura, S. Nakao,
T. Inoue, M. Shoji 4253–4256

The HfCl_4 -Mediated Diels–Alder
Reaction of Furan

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Cycloadditionen • Furane • Hafnium • Pericyclische Reaktionen

Radförmige Moleküle wie $C_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d}) und $C_2B_{12}H_{12}$ (D_{6d}) (siehe Bild) sind DFT-Rechnungen zufolge stabile Minima. Die „Achsen“ der „Räder“ bestehen aus miteinander verknüpften, nahezu planar penta- oder hexakoordinierten Kohlenstoffatomen oder deren isoelektronischen B^- , Al^- , Si - und Ge -Analoga.



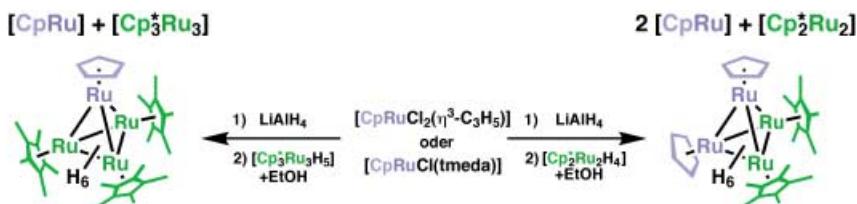
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4082–4085

Z.-X. Wang,
P. von R. Schleyer * 4256–4259

Planar Hypercoordinate Carbons Joined:
Wheel-Shaped Molecules with C–C Axles

Stichwörter: Borane ·
Dichtefunktionalrechnungen ·
Hyperkoordinierter Kohlenstoff ·
Nanostrukturen

Eine Serie von vierkernigen Ruthenium-Hexahydrid-Clustern mit unterschiedlichen Kombinationen von $Cp(C_5H_5)$ - und $Cp^*(C_5Me_5)$ -Liganden wurde durch Umsetzung von $[CpRuCl_2(\eta^3-C_3H_5)]$ oder $[CpRuCl(tmeda)]$ (tmeda = Tetramethylenthylendiamin) mit $LiAlH_4$ und anschließende Behandlung mit dreikernigen, zweikernigen oder einkernigen Cp^*Ru -Komplexen in Gegenwart von Ethanol erhalten.



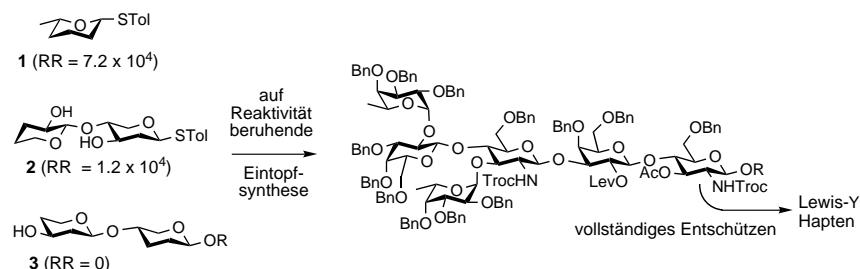
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4085–4087

Y. Ohki, N. Uehara,
H. Suzuki * 4259–4261

Rational Synthesis of Tetranuclear
Ruthenium Polyhydride Clusters and
Their Mixed-Ligand Analogues

Stichwörter: Cyclopentadienylliganden ·
Hydridliganden · Ruthenium ·
Strukturaufklärung · Vierkernige
Komplexe

Die stereospezifische Synthese des Kohlenhydrat-Haptens Lewis Y gelang durch eine Eintopfreaktion der drei Synthesebausteine **1–3**, die anhand ihrer relativen Reaktivität (RR) für die Reaktion ausgewählt wurden.



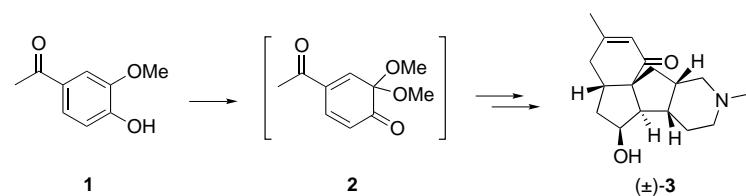
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4087–4090

K.-K. T. Mong, C.-H. Wong * 4261–4264

Reactivity-Based One-Pot Synthesis of a
Lewis Y Carbohydrate Hapten:
A Colon–Rectal Cancer Antigen
Determinant

Stichwörter: Antigene ·
Glycosylierungen · Oligosaccharide ·
Relative Reaktivität ·
Tumorthерапeutика

Das Geheimnis des Erfolgs sind maskierte *o*-Benzochinone als Diels-Alder-Substrate: Die hoch kompakte Struktur von Magellanin ((±)-**3**) konnte ausgehend von Acetovanillon (**1**) über das maskierte *o*-Benzochinon **2** in 12% Gesamtausbeute über 16 Stufen aufgebaut werden (oder 9% über 14 Stufen).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4090–4093

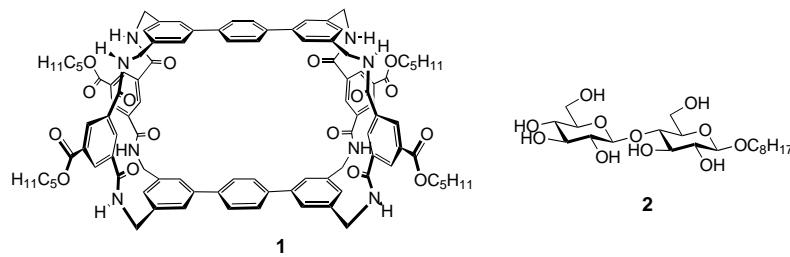
C.-F. Yen, C.-C. Liao * 4264–4267

Concise and Efficient Total Synthesis of
Lycopodium Alkaloid Magellanine

Stichwörter: Cycloadditionen ·
Naturstoffe · Totalsynthesen ·
Umlagerungen



Die selektive Oligosaccharid-Erkennung ist immer noch eine große Herausforderung für die supramolekulare Chemie. Der tricyclische Rezeptor **1** wurde entwickelt, um an die all-äquatoriale β -Cellobiose-Einheit von **2** zu binden. Dazu ist **1** in der Tat in der Lage, zeigt aber bemerkenswerterweise keine nachweisbare Affinität gegenüber fünf anderen Mono- und Disaccharid-Substraten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4093–4096

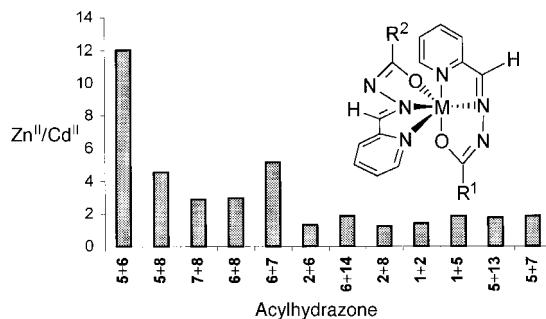
G. Lecollinet, A. P. Dominey, T. Velasco, A. P. Davis* 4267–4270

Highly Selective Disaccharide Recognition by a Tricyclic Octaamide Cage

Stichwörter: Kohlenhydrate · Molekulare Erkennung · Oligosaccharide · Stereoselektivität · Supramolekulare Chemie



Die Dynamik von Metall-Ligand-Wechselwirkungen erleichtert den Aufbau von Bibliotheken von Metall-Acylhydrazone-Komplexen. Innerhalb dieser Bibliotheken sind Komplexe mit zwei unterschiedlichen Liganden **1–14** (d.h. $R^1 \neq R^2$) besonders vielversprechend im Hinblick auf die Extraktion von Metallionen. Bei solchen Kombinationen verschiedener Liganden ist die Affinität zu Zn^{II} höher als zu Cd^{II} (Beispiele siehe Diagramm).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4096–4098

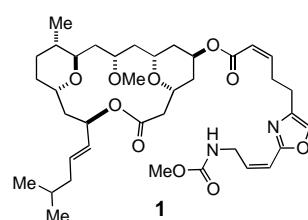
S. Choudhary, J. R. Morrow* 4270–4272

Dynamic Acylhydrazone Metal Ion Complex Libraries: A Mixed–Ligand Approach to Increased Selectivity in Extraction

Stichwörter: Cadmium · Kombinatorische Chemie · Koordinationschemie · N-Liganden · Trennverfahren · Zink

Nur ein einziges Mal gelang die Isolierung von Leucascandrolid A (**1**), nämlich bei seiner Entdeckung 1996 in dem Schwamm *Leucascandra caveolata*. Eine enantioselektive, konvergente Totalsynthese dieses marinen Makrolids gelang mit 2% Gesamtausbeute über 23 Stufen. Die Synthesestrategie nutzt reichlich moderne asymmetrische Reaktionen für enantio- und diastereoselektive Umsetzungen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4098–4101

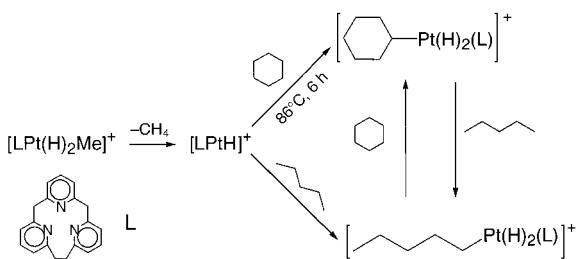


A. Fettes, E. M. Carreira* .. 4272–4275

Total Synthesis of Leucascandrolide A

Stichwörter: Aldolreaktionen · Alkine · Asymmetrische Synthesen · Naturstoffe · Totalsynthesen

Alkane addieren reversibel an eine $[LPtH]^+$ -Zwischenstufe ($L = [2.1.1]-(2,6)$ -Pyridinophan; siehe Schema), die bei 86°C aus $[LPtMe(H_2)]^+$ in Kohlenwasserstoff/ CD_2Cl_2 (1:1) erzeugt wird. DFT-Rechnungen beantworten die Fragen, warum das $[LPtMe(H_2)]^+$ -Kation Methan eliminiert (anstelle von Wasserstoff) und warum anders als im Fall von $[LPtMe_2H]^+$ keine Alkandehydrierung auftritt.

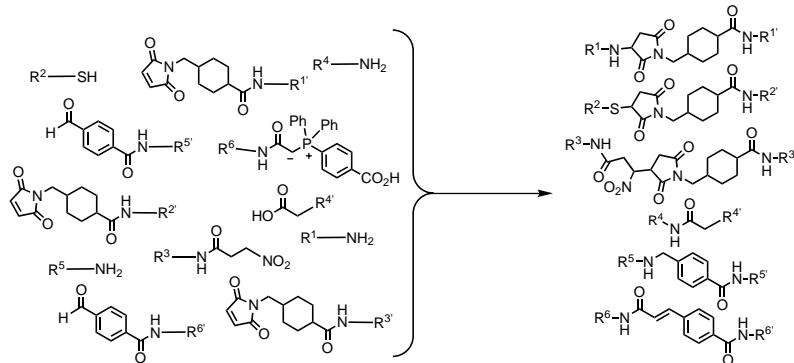


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4102–4104

A. N. Vedernikov,*
K. G. Caulton * 4276–4278
Control of H–C(sp³) Bond Cleavage Stoichiometry: Clean Reversible Alkyl Ligand Exchange with Alkane in $[LPt(\text{Alk})(\text{H}_2)]^+$ ($L = [2.1.1]-(2,6)$ -Pyridinophane)

Stichwörter: Alkane • C-H-Aktivierung • Hydridliganden • Platin • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Diversifizierung ohne räumliche Trennung ist durch eine Synthese am DNA-Templat möglich: Zwölf Reaktanten mit funktionellen Gruppen ähnlicher Reaktivität wurden an unterschiedliche DNA-Sequenzen (R, R') gekuppelt und verschiedenen Reaktionstypen in gleicher Lösung ausgesetzt. Von mehr als 28 möglichen wurden dabei nur sechs Sequenz-programmierte Produkte gebildet (siehe Schema).



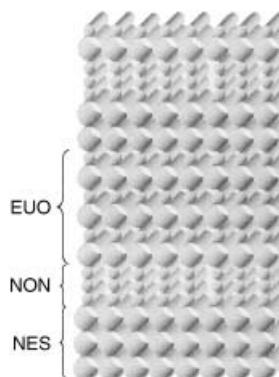
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4104–4108

C. T. Calderone, J. W. Puckett,
Z. J. Gartner, D. R. Liu * 4278–4282

Directing Otherwise Incompatible Reactions in a Single Solution by Using DNA-Templated Organic Synthesis

Stichwörter: Diversifizierung • Kombinatorische Chemie • Oligonukleotide • Synthesemethoden • Templatssynthesen

Kleine Brötchen backen? Das Bild zeigt ein Strukturmodell („Brötchenstapel“-Modell) des Zeoliths ERS-10 (große Zylinder = Zehnringkanäle, kleine Zylinder = Sechsringkanäle). Die Basis dieses Strukturmodells bilden ineinander verschachtelte Zeolithe vom NON-, EUO- und NES-Gerüsttyp.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4109–4112

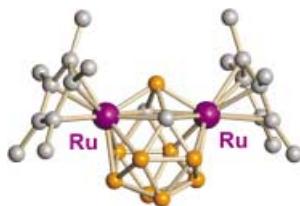
S. Zanardi,* G. Cruciani, L. C. Carluccio,
G. Bellussi, C. Perego,
R. Millini * 4283–4286

Framework Topology of ERS-10 Zeolite

Stichwörter: Röntgenbeugung • Strukturaufklärung • Zeolithe

Die Polyederaufweitung des stabilen 12-eckigen *cis*-Ruthenacarborans $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ durch direkte Insertion von $[(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}]^+$ -Einheiten gelingt unter sehr milden Reaktionsbedingungen (-78°C). Die erhaltenen 13-eckigen Diruthenacarborane (siehe Bild) sind stabil, obwohl ihnen zur Erfüllung der Wade-Regel zwei Elektronen fehlen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4112–4114



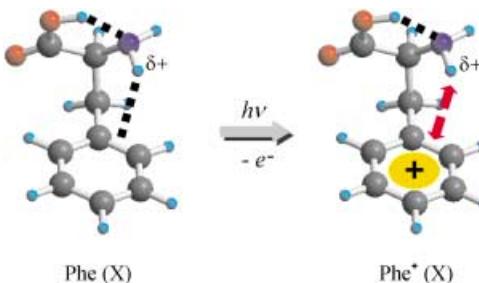
A. R. Kudinov,* D. S. Perekalin,
S. S. Rynin, K. A. Lyssenko,
G. V. Grintselev-Knyazev,
P. V. Petrovskii 4286–4288

Direct Electrophilic Insertion into a
Twelve-Vertex Metallacarborane

Stichwörter: Bor • Clusterverbindungen •
Metallacarborane • Ruthenium

Um ganze 8 kcal mol^{-1} unterscheiden sich die Ionisierungsenergien der Konformere von L-Phenylalanin mit niedrigster Energie. Diese konformationsabhängige Energiedifferenz ist die bei weitem größte aller Moleküle, so weit bekannt, und lässt sich auf starke Unterschiede im Wasserstoffbrücken-Muster vor und nach der Ionisierung zurückführen (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4114–4117



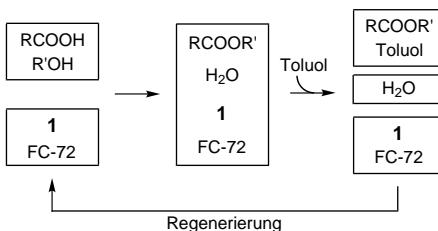
K. T. Lee, J. Sung, K. J. Lee, Y. D. Park,
S. K. Kim* 4288–4291

Conformation-Dependent Ionization
Energies of L-Phenylalanine

Stichwörter: Aminosäuren •
Ionisierungspotentiale •
Konformationsanalyse •
Wasserstoffbrücken

Durch eine vollständig selektive Esterifizierung in Gegenwart des Fluoralkyldistannoxyds $[\{\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnO}\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Cl}\}]_2$ (**1**) gelingt die Unterscheidung zwischen primären und sperrigen oder aromatischen Carbonsäuren. Bei einem Carbonsäure/Alkohol-Verhältnis von exakt 1:1 verläuft die Reaktion mit 100% Ausbeute, und der Katalysator kann ohne Aktivitätsverlust regeneriert werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4117–4119

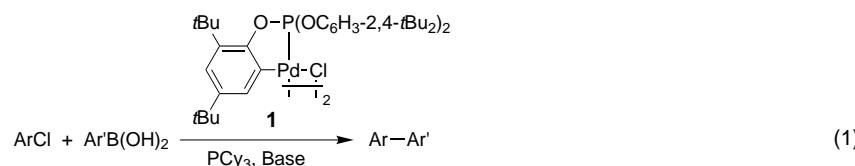


J. Xiang, A. Orita, J. Otera* 4291–4293

Fluorous Biphasic Esterification Directed
towards Ultimate Atom Efficiency

Stichwörter: Alkohole • Carbonsäuren •
Ester • Zinn • Zweiphasenkatalyse

Der bislang aktivste Katalysator für die Suzuki-Kupplung von aktivierten Arylchloriden wird durch Zugabe von Tricyclohexylphosphan zum katalytisch inaktiven Komplex **1** erhalten. Mit **1** gelingt die Kupplung sogar mit elektronisch deaktivierten Kupplungspartnern [Gl. (1); z. B. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-OMe}$, Ar' = Ph].



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4120–4122

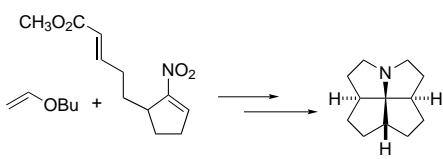
R. B. Bedford,* C. S. J. Cazin,
S. L. Hazelwood (née Welch) 4294–4296

Simple Mixed Tricyclohexylphosphane –
Triarylphosphite Complexes as Extremely
High-Activity Catalysts for the Suzuki
Coupling of Aryl Chlorides

Stichwörter: C-C-Kupplungen •
Homogene Katalyse • Palladium •
Suzuki-Reaktion



Zur Ermöglichung der Röntgenstrukturanalyse eines unsubstituierten Fenestrans wurde formal eines der ringverknüpfenden C-Atome durch ein N-Atom ersetzt: Die Strategie für die Synthese dieser Verbindung, des ersten 1-Azafenestrans, beruht auf einer sequenziellen [4+2]/[3+2]-Cycloaddition von Butylvinylether an ein Nitrocyclopenten (siehe Schema). Mit dem Boran-Addukt des Azafenestrans konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, die ergab, dass die planare Deformation am zentralen C-Atom gering ist (116.1 und 116.6°).



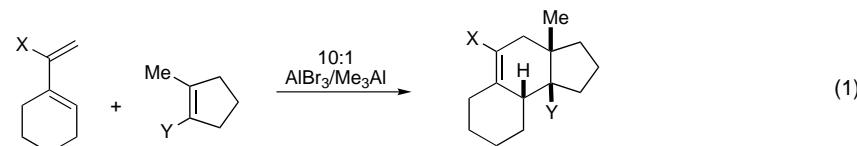
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4122–4125

S. E. Denmark,* L. A. Kramps,
J. I. Montgomery 4296–4299

Synthesis of *cis,cis,cis,cis*-[5.5.5.5]-1-Azafenestrane

Stichwörter: Anti-van't Hoff-Le Bel-Verbindungen • Cycloadditionen • Fenestrane • Nitroalkene • Polycyclen

Auf die richtige Mischung kommt es an! AlBr_3 und AlMe_3 im Verhältnis 10:1 vermitteln die Diels-Alder-Reaktion sterisch gehinderter Dienophile. So ergab die Diels-Alder-Reaktion eines Acetyldiens mit einem *tert*-Butyldimethylsilyl(TBS)-Enolether vorwiegend das *exo*-Cycloaddukt in 77 % Ausbeute [Gl. (1); X = COMe, Y = OTBS]. Oxidation, Hydrolyse, Reduktion und Desilylierung dieses Cycloaddukts lieferten eine Verbindung, die der BCD-Ring-Substruktur von Ouabain entspricht.



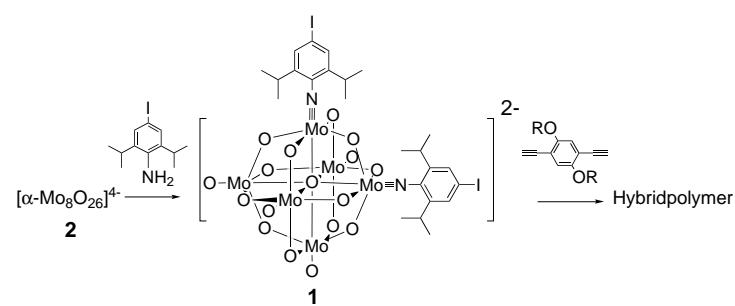
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4125–4128

M. E. Jung,* P. Davidov 4299–4302

Efficient Synthesis of a Tricyclic BCD Analogue of Ouabain: Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions of Sterically Hindered Systems

Stichwörter: Cycloadditionen • Diastereoselektivität • Diels-Alder-Reaktion • Lewis-Säuren • Synthesemethoden

Ein Molybdänblock in organischen Polymeren: Bifunktionalisierte Hexamolybdatanionen (z. B. **1**) können selektiv und in hoher Ausbeute aus dem Octamolybdatanion **2** hergestellt werden. Das Ion **1** kann dann in der Synthese des ersten Hybridpolymers, das in der Hauptkette Polyoxometallate enthält, eingesetzt werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4129–4132

L. Xu, M. Lu, B. Xu, Y. Wei, Z. Peng,*
D. R. Powell 4303–4306

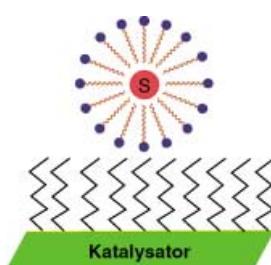
Towards Main-Chain-Polyoxometalate-Containing Hybrid Polymers: A Highly Efficient Approach to Bifunctionalized Organoimido Derivatives of Hexamolybdates

Stichwörter: Molybdän • Organisch-anorganische Hybridverbindungen • Polymere • Polyoxometallate



Ohne organische Lösungsmittel kommt ein neuartiger Ansatz zur Heterogenisierung von katalytischen Reaktionen aus. Die Methode beruht auf einem mehrphasigen Transportprozess: dem Transport des emulsifizierten hydrophoben Substrats zu einem hydrophob derivatisierten Sol-Gel-immobilisierten Katalysator (siehe Bild; S = Substrat) und dem Rücktransport des emulsifizierten Produkts von der immobilisierenden Umgebung ins Volumenwasser.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4132–4134

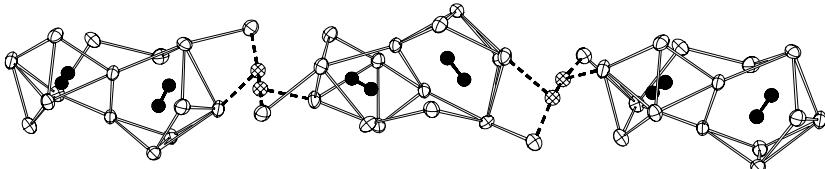


R. Abu-Reiq, D. Avnir,*
J. Blum * 4306–4308

A Three-Phase Emulsion/Solid-Heterogenization Method for Transport and Catalysis

Stichwörter: Grüne Chemie • Micellen • Phasentransferkatalyse • Sol-Gel-Prozesse • Wasserchemie

Der größte bekannte Silber(I)-Cluster mit eingeschlossenen Acetylid-Ionen, $(\text{Et}_4\text{N})_6[\{(\text{Ag}_2\text{C}_2)_2(\text{AgCF}_3\text{CO}_2)_8(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]$, und eine endlose anionische Silber(I)-Säule mit eingeschlossenen Cyanid- und Acetylid-Ionen, $(\text{Et}_4\text{N})_3-[(\text{Ag}_2\text{C}_2)_2(\text{AgCN})(\text{AgCF}_3\text{CO}_2)_{11}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (siehe Bild; schwarze Hanteln: C_2^{2-} , schraffierte Hanteln: CN^-), wurden synthetisiert und durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert.

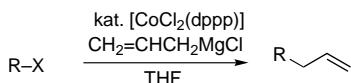


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4135–4137

Q.-M. Wang, T. C. W. Mak * . 4309–4311

Facile Construction of Anionic Silver(I) Aggregates with Embedded Acetylides and Cyanide Ions

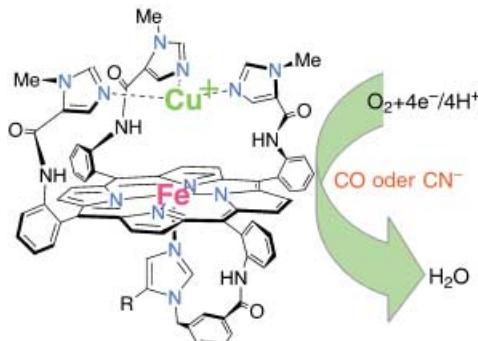
Einfacher Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren: Unter Co-Katalyse gelingt die Kupplung primärer und sekundärer, aber auch tertiärer Alkylhalogenide mit Allyl-Grignard-Reagentien (siehe Schema; dppp = 1,3-Bis(di-phenylphosphanyl)propan). Ein radikalischer Mechanismus wird für die oxidative Addition der Alkylhalogenide an Cobalt vorgeschlagen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4137–4139

Stichwörter: Aggregation • Carbide • Clusterverbindungen • Cyanide • Silber

Eisen verliert seine Inhibitierungen! Vergleichende Voltammetrie enger funktioneller Häm/Cu_B-Analoga (siehe Bild) in der FeCu- und der Cu-freien Form ergab eine Cu-induzierte Destabilisierung der Bindung von CO und CN⁻ an das Fe-Zentrum. Bei der Steady-State-Reduktion von O₂ unter physiologischen Bedingungen sind für die Inhibition desselben Anteils an FeCu-Katalysator CN⁻-Ionen in bis zu fünfmal höherer Konzentration erforderlich als bei den Cu-freien Analoga.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4139–4142

T. Tsuji, H. Yorimitsu, K. Oshima * 4311–4313

Cobalt-Catalyzed Coupling Reaction of Alkyl Halides with Allylic Grignard Reagents

Stichwörter: Allylierungen • C-C-Kupplungen • Cobalt • Kreuzkupplungen • Radikalreaktionen

J. P. Collman,* R. Boulatov, I. M. Shiryaeva, C. J. Sunderland 4313–4316

Distal Cu Ion Protects Synthetic Heme/Cu Analogues of Cytochrome Oxidase against Inhibition by CO and Cyanide

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Eisen • Elektrochemie • Inhibitoren • Oxidoreduktasen • Porphyrinoide

Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor

Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

From Coello to Inorganic Chemistry	Fred Basolo	<i>W. C. Trogler</i> 4317
Linus Pauling: Scientist and Peacemaker	Clifford Mead, Thomas Hager	<i>G. B. Kauffman, L. M. Kauffman</i> 4318
Handbook of Combinatorial Chemistry	K. C. Nicolaou, R. Hanko, W. Hartwig	<i>R. Breinbauer, E. Gonthier, H. Waldmann</i> 4319
Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas	José A. C. Broekaert	<i>A. Knöchel</i> 4320
Agglomeration Processes	Wolfgang Pietsch	<i>J. Rieger, H. Barthel</i> 4321
Karl Marx und Friedrich Engels	A. Griese, F. Fessen, P. Jäckel, G. Pawelzig	<i>H. Hopf</i> 4322
Information Retrieval	Damon D. Ridley	<i>S. Geiger</i> 4323



WEB SITES

http://www.orgsyn.org/	Organic Syntheses per Mausklick	<i>J. Velcicky, H.-G. Schmalz</i> 4325
---	---------------------------------	--

SERVICE

• VIPs	4102	• Stellenanzeigen	A153
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	4116–4118	• Stichwortregister	4326
• Bezugsquellen	A147–A151	• Autorenregister	4327
		• Vorschau	4328

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

Heft 20, 2002 wurde am 18. Oktober online veröffentlicht.