

ANGEWANDTE CHEMIE

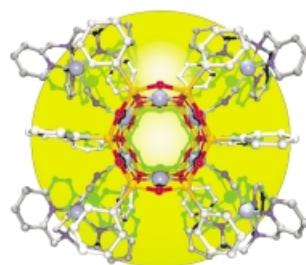
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/23

Seite 4533–4788

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt einen neuen magnetischen Cluster, der durch rationales Design in einer zweistufigen Synthese hergestellt wurde (hellblau: Cu, orange: Si, grau/weiß: C, dunkelblau: N, rot: O). Die Verbindung, die zehn Kupfer(II)-Ionen in drei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen enthält (trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal und quadratisch-planar), wurde durch Selbstorganisation von vier einzähnigen $[\text{Cu}(\text{tmpa})(\text{CN})]^+$ -Einheiten (tmpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin) um einen Hexakupfer(II)-Siloxanolat-Käfig $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2]$ in kristalliner Form erhalten. Weitere Einzelheiten zu Synthese, Struktur und den magnetischen Eigenschaften erfahren Sie in der Zuschrift von G. L. Abbati und A. Cornia et al. auf S. 4699 ff.

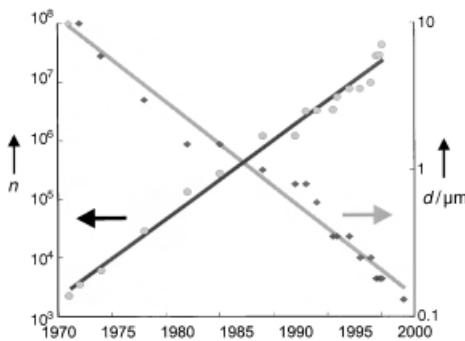


AUFSÄTZE

Inhalt

Die **fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente** führt dem Moore'schen Gesetz zufolge zwangsläufig zu einer Elektronik auf molekularer Ebene (siehe Bild; n = Zahl der Transistoren pro cm^2 , d = Leiterbahnenabstand). Wenngleich die Forschung noch vieles zu bewältigen hat, so ist doch schon einiges über das Verhalten von Molekülen in molekularen Funktionseinheiten bekannt. Dieser Aufsatz fasst das zusammen, was sich einmal als der Beginn der molekularen Elektronik herausstellen wird.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4378–4400



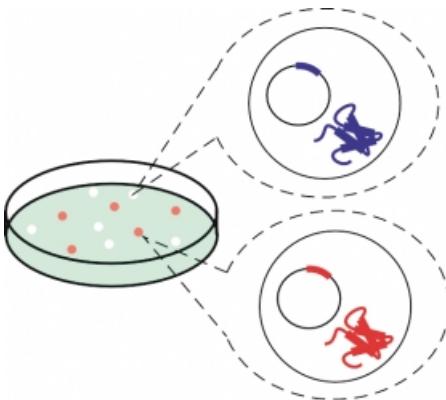
R. L. Carroll,
C. B. Gorman * 4556–4579

Der Beginn einer molekularen Elektronik

Stichwörter: Molekulare Elektronik ·
Molekulare Schalter · Monoschichten ·
Nanostrukturen ·
Rastersondenverfahren

Die Identifizierung der Proteinfunktion aus einer großen Bibliothek ist der Schlüssel zum Protein-Engineering und zur Proteomik-Forschung. Was wurde auf diesem Feld bereits erreicht und was bleibt zu tun? In diesem Aufsatz werden die bestehenden Methoden zur Analyse der Proteinfunktion in großem Maßstab, z.B. das Hefe-drei-Hybrid-System (siehe Bild), zusammengefasst und Herausforderungen und Chancen erläutert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4402–4425



H. Lin, V. W. Cornish* 4580–4606

Screening- und Selektionsmethoden für die Analyse von Proteinfunktionen in großem Maßstab

Stichwörter: Gerichtete Evolution • Hochdurchsatz-Screening • Protein-Engineering • Proteomik • Selektion

KURZAUFSATZ

Antikörper sind vielseitiger, als man denkt: Mit dem Aufkommen der Antikörerkatalyse fragten sich Chemiker, ob man diese raffinierten Systeme molekulärer Diversität zur Schaffung neuer chemischer Funktionen, d.h. als effiziente, selektive chemische Katalysatoren nutzen kann. Seitdem wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die eine Fülle von Antikörerkatalysatoren, neue Erkenntnisse über die Evolution von Bindung und katalytischer Wirkung sowie die Entdeckung einer bisher unbekannten Aufgabe des Antikörpers bei der Immunantwort erbrachten. Das Bild zeigt den Nachweis von H_2O_2 in einem Antikörper-Fab-Kristall durch UV-Bestrahlung (Fab = Antigen-bindendes Fragment eines Antikörpers).

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4427–4437



P. G. Schultz,* J. Yin,
R. A. Lerner* 4607–4618

Die Chemie von Antikörpern

Stichwörter: Diversität • Evolution • Katalytische Antikörper

VIPS

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

Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral W@Au_{12} and Mo@Au_{12} Molecules

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

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

S. Ma*, J. Zhang

Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Periphery–Core Spin Coupling Between Metal Ions of a Schiff Base Porphyrazine

M. Zhao, C. Stern,
A. G. M. Barrett,* B. M. Hoffman*

Beyond the Icosahedron: The First 13-Vertex Carborane

A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles,
B. E. Hodson, S. A. Macgregor,
G. M. Rosair, A. J. Welch*

Topomerisierung eines verzerrt-rautenförmigen Tetraborans(4) und seine Hydroborierung zu einem Pentaboran(7)

C. Präsang, M. Hofmann,
G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt*

A New Diversity-Oriented Synthesis of α -Amino Acid Derivatives by a Silyltelluride-Mediated Radical Coupling Reaction of Imines and Isonitriles
Facile Solid-State Synthesis of Highly Conducting Poly(ethylenedioxythiophene)

S. Yamago,* H. Miyazoe,
T. Nakayama, M. Miyoshi, J. Yoshida*
H. Meng, D. F. Perepichka,
F. Wudl*

[3+2]/[4+1] Cycloaddition Reactions of Fischer Alkoxy(alkenyl)carbene Complexes with Electronically Neutral 1,3-Dienes

J. Barluenga,* S. López,
J. Flórez

Der Begründer der Chemie der primären Naturstoffklassen – der Kohlenhydrate, der Purine und Nucleoside sowie der Peptide und Proteine – war Emil Fischer (siehe Bild). Er klärte die Stereochemie der Kohlenhydrate auf, führte die Zuordnung der Konfiguration ein, entwickelte asymmetrische Synthesen und die Schutzgruppenchemie und erhielt als erster synthetische Peptide durch gezielte Kettenverlängerung. Er fand die Substrat- und Stereoselektivität der Enzymreaktionen, formulierte das Schlüssel-Schloss-Prinzip für die biologische Erkennung und wurde zum Vater der Biochemie. Vor 150 Jahren wurde er geboren, vor 100 Jahren erhielt er den Nobelpreis für Chemie.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4439–4451

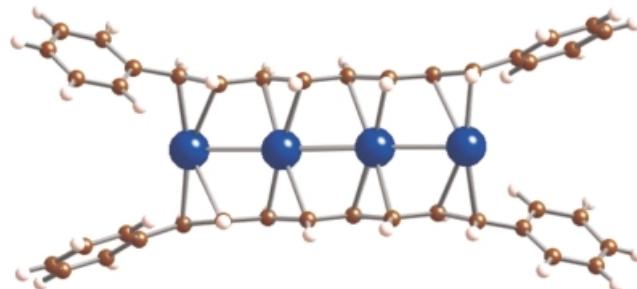
H. Kunz* 4619–4632

Emil Fischer: unerreichter Klassiker, Meister der organisch-chemischen Forschung und genialer Wegbereiter der biologischen Chemie

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Chemiegeschichte · Fischer, Emil · Kohlenhydrate

HIGHLIGHT

Nach einer langen Phase der Ruhe erwacht die Forschung zu eindimensionalen Verbindungen aus oligomeren und polymeren linearen Übergangsmetallketten, von denen eine ganze Reihe kürzlich beschrieben wurde. Gezeigt ist hier eine besonders exotische Variante: eine $[Pd_4]^{2+}$ -Einheit, die von einem „Mantel“ aus π -Elektronen der konjugierten Polyenliganden umgeben ist.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4453–4457

J. K. Bera, K. R. Dunbar* .. 4633–4637

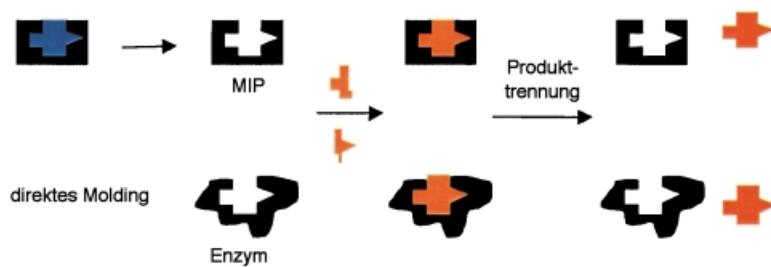
Verbindungen mit
Übergangsmetallhauptketten: frischer
Wind für ein altes Thema

Stichwörter: Kettenverbindungen · Leitfähige Materialien · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Nanotechnologie · Übergangsmetalle

ZUSCHRIFTEN

Zwei komplementäre zielgerichtete Ansätze wurden bei der Synthese einer Klasse von biologisch wirksamen Inhibitoren genutzt. Der erste Ansatz beruht auf einer Kondensation innerhalb der Hohlräume eines durch Molecular Imprinting gegen einen bekannten Kallikrein-Inhibitor hergestellten Polymers (MIP; im Schema oben), beim zweiten dirigiert das Enzym selbst die Anordnung kleiner Bausteine innerhalb der biologisch aktiven Tasche (unten).

antiidiotypisches Imprinting



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4459–4463

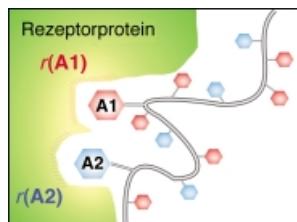
Y. Yu, L. Ye,* K. Haupt,
K. Mosbach* 4640–4643

Formation of a Class of Enzyme Inhibitors (Drugs), Including a Chiral Compound, by Using Imprinted Polymers or Biomolecules as Molecular-Scale Reaction Vessels

Stichwörter: Biomimetische Synthesen · Imprinting · Inhibitoren · Wirkstoff-Forschung



Eine äußerst zweckmäßige Strategie zur biomimetischen Synthese von Oligosacchariden auf Zelloberflächen beruht auf der Segmentierung eines Oligosaccharids in polymerisierbare Kohlenhydrat-Einheiten mit zwei Glycosid-Resten (A1 und A2), die an die r(A1)- und r(A2)-Stellen des Rezeptorproteins binden. Die biologisch wirksamen Strukturen werden anschließend durch radikalische Copolymerisation wieder hergestellt.



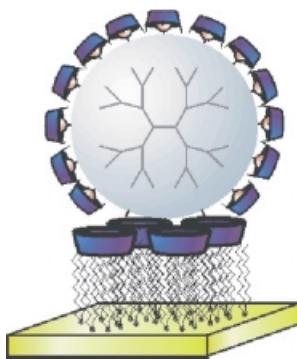
K. Sasaki, Y. Nishida,* T. Tsurumi,
H. Uzawa, H. Kondo,
K. Kobayashi* 4643–4647

Facile Assembly of Cell Surface
Oligosaccharide Mimics by
Copolymerization of Carbohydrate
Modules

Stichwörter: Biomimetische Synthesen ·
Kohlenhydrate · Oligosaccharide ·
Polymere · Sialsäuren

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4463–4467

Monoschichten aus Cyclodextrin-Gastmolekülen auf Gold werden als „molekulare Platten“ verwendet, deren Funktion auf der stabilen Anlagerung von funktionalisierten Molekülen durch supramolekulare Wechselwirkungen beruht. Der Adsorptionsprozess verläuft unter Bildung von supramolekularen Komplexen (siehe Bild), und die Desorptionskinetik kann über die Cyclodextrinkonzentration in der Lösung gesteuert werden.



J. Huskens,* M. A. Deij,
D. N. Reinhoudt* 4647–4651

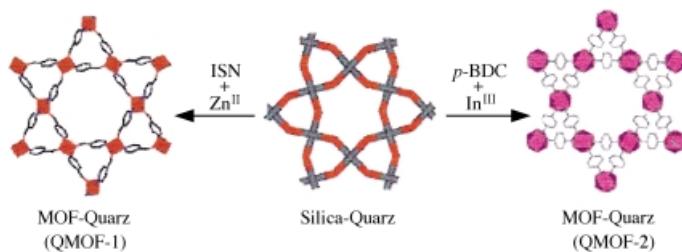
Attachment of Molecules at a Molecular
Printboard by Multiple Host–Guest
Interactions

Stichwörter: Cyclodextrine ·
Monoschichten ·
Oberflächenplasmonenresonanz ·
Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4467–4471



Handgemachte Mineralien: Die Synthese einer α - und einer β -Quarzstruktur mit offener metallorganischer Gerüststruktur (QMOF-1 und QMOF-2) wird hier beschrieben. Während das als QMOF-1 bezeichnete $Zn(ISN)_2 \cdot 2H_2O$ (ISN = Isonicotinsäure) die niedrige Symmetrie eines α -Quarzes zeigt, hat das als QMOF-2 bezeichnete $InH(BDC)_2$ (BDC = Terephthalat) die hohe Symmetrie eines β -Quarzes.



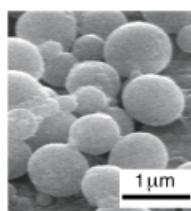
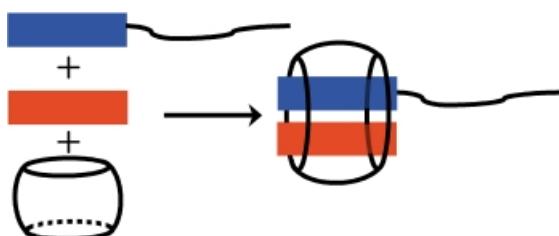
J. Sun, L. Weng, Y. Zhou, J. Chen,
Z. Chen, Z. Liu, D. Zhao* .. 4651–4653

QMOF-1 and QMOF-2: Three-Dimensional Metal–Organic Open Frameworks with a Quartzlike Topology

Stichwörter: Carboxylatliganden ·
Chiralität · Koordinationspolymere ·
Mikroporöse Materialien ·
Supramolekulare Chemie ·
Zeolithanaloga

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4471–4473

Ein stabiler ternärer Einschluskomplex aus einem Gast, einem Elektronendonator und einem Elektronenacceptor mit langer Alkylkette (siehe schematische Darstellung) löst die spontane Bildung riesiger Vesikel aus (siehe TEM-Bild). Der ternäre Komplex verhält sich wie ein supramolekulares Amphiphil mit großer polarer Kopfgruppe und einem einzelnen hydrophoben Schwanz. Wird der Komplex mit einem Oxidans behandelt, brechen die Vesikel auf.



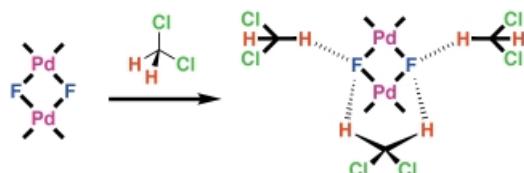
Y. J. Jeon, P. K. Bharadwaj, S. Choi,
J. W. Lee, K. Kim* 4654–4656

Supramolecular Amphiphiles:
Spontaneous Formation of Vesicles
Triggered by Formation of a Charge-Transfer Complex in a Host

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4474–4476

Stichwörter: Cucurbituril ·
Ladungstransfer · Supramolekulare
Chemie · Vesikel · Wirt-Gast-Systeme

Die unerwartet hohe Basizität des verbrückenden Fluorids in neuartigen Pd-Komplexen beruht auf intramolekularen CH···F-Wechselwirkungen und ungewöhnlichen Wasserstoffbrücken zwischen drei CH_2Cl_2 -Molekülen und dem Pd_2F_2 -Gerüst (siehe Schema). Die Deprotonierung eines koordinierten $(\text{Alkyl})_3\text{P}$ -Liganden unter Bildung eines Difluorids wird beschrieben.



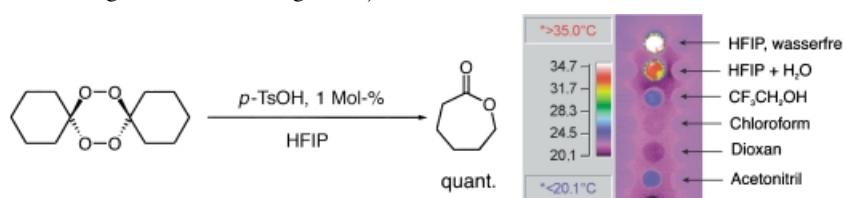
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4476–4479

V. V. Grushin,*
W. J. Marshall 4656–4659

Is Fluoride Bonded to Two Pd Acceptors Still Basic? Three CH_2Cl_2 Molecules Encapsulating a $\text{Pd}_2(\mu\text{-F})_2$ Square and New Implications for Catalysis

Stichwörter: Fluoride • Palladium • Röntgenbeugung • Wasserstoffbrücken

Das Solvens macht den Unterschied: Anders als in konventionellen Lösungsmitteln reagieren ungespannte Ketone wie Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid in 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) glatt zu Lactonen. Die Reaktion verläuft über ein isolierbares Spiro-Bisperoxid, das in einer stark exothermen Reaktion säurekatalysiert zu zwei Äquivalenten des Lactons umlagert (siehe Gleichung und IR-Thermogramm).



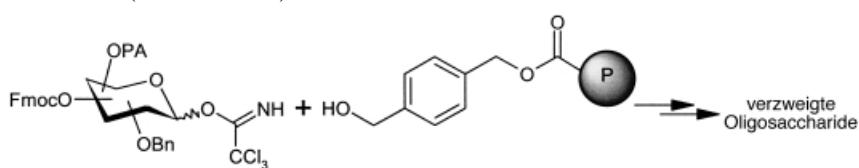
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4481–4484

A. Berkessel,* M. R. M. Andreae,
H. Schmickler, J. Lex 4661–4664

Baeyer-Villiger-Oxidation mit Wasserstoffperoxid in fluorierten Alkoholen: Lactonbildung nach einem nichtklassischen Mechanismus

Stichwörter: Baeyer-Villiger-Oxidationen • Fluorierte Lösungsmittel • IR-Thermographie • Peroxide • Umlagerungen

Eine einfache und effiziente Methode zur regio- und stereokontrollierten Festphasensynthese linearer und verzweigter Oligosaccharide sollte ein wichtiger Schritt hin zur zukünftigen Entwicklung generell anwendbarer automatisierter Oligosaccharidsynthesen sein. Diese Möglichkeit bietet die hier beschriebene Synthese eines *N*-Glycanhexasaccharids, die eine Kombination verschiedener Estergruppen für temporären (9-Fluorenylmethyloxycarbonyl(Fmoc)-, Phenoxycetyl(PA)-Benzoylgruppen) oder permanenten Schutz (*O*-Benzylgruppen) und Bindung an die feste Phase sowie *O*-Glycosyltrichloracetimidate als Donoren verwendet (siehe Schema).



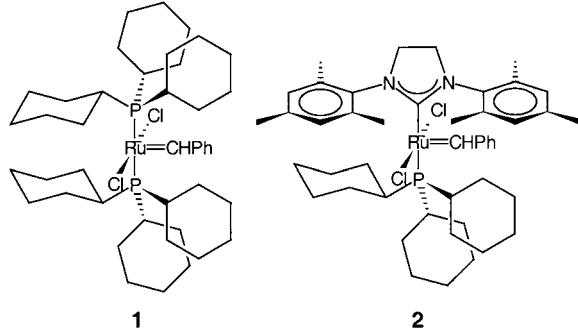
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4489–4493

X. Wu, M. Grathwohl,
R. R. Schmidt* 4664–4668

Effiziente Festphasensynthese eines komplexen, verzweigten *N*-Glycanhexasaccharids: Verwendung eines neuartigen Linkers und temporären Schutzgruppenmusters

Stichwörter: Festphasensynthesen • Glycosylierungen • *N*-Glycane • Oligosaccharide • Schutzgruppen

QM/MM bringt es an den Tag: Bei Olefin-Metathesen mit Ruthenium-Katalysatoren der ersten Generation (z.B. **1**) ist die Rotation des Phosphanliganden mit dreizähliger Symmetrie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Katalysatoren der zweiten Generation (z.B. **2**) sind deshalb aktiver, weil der Carbenligand eine zweizählige Symmetrie aufweist und der Rotationsschritt entfällt. Die kombinierten QM/MM-Rechnungen bestätigen die Ergebnisse früherer experimenteller Studien.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4484–4487

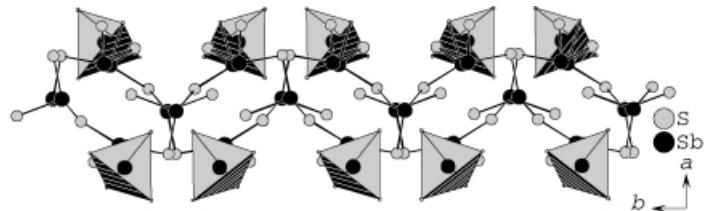
C. Adlhart, P. Chen * 4668–4671

Die Rotation des Liganden unterscheidet die Ruthenium-Metathesekatalysatoren der ersten und zweiten Generation

Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen ·
Homogene Katalyse ·
Kraftfeldrechnungen · Metathese ·
Theoretische Chemie

Antimon in zwei Oxidationsstufen: Das gemischtvalente Thioantimonation $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ (dien = Diethylentriamin) enthält $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder, die über ein terminales S-Atom an das Sb_3S_7 -Rückgrat des Anions gebunden sind (siehe Schema).



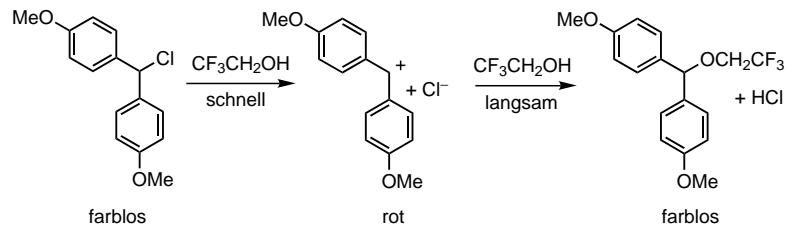
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4487–4489

R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert,
W. Bensch * 4671–4673

Solvothermalsynthese, Kristallstruktur,
thermische Stabilität und Mößbauer-
Untersuchungen des gemischtvalenten
Thioantimonats(III,V) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$

Stichwörter: Antimon · Gemischtvalente
Verbindungen · Mößbauer-
Spektroskopie · Solvothermalsynthesen ·
Strukturaufklärung

Welcher Schritt ist schneller? Carbokationen sind nicht zwangsläufig kurzlebige Zwischenstufen in solvolytischen Austauschreaktionen. Häufig kann die Ionisierung der Kationen-Vorstufe rascher erfolgen als die anschließende Reaktion mit dem Solvens (siehe Schema), was hier die direkte Beobachtung des intermediären Carbokations ermöglichte.



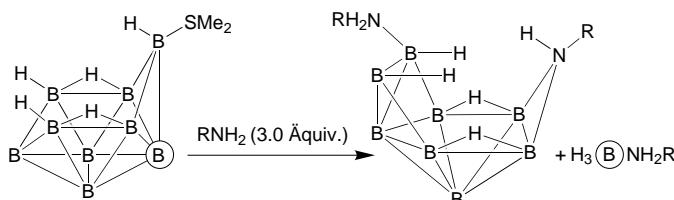
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4493–4495

H. Mayr,* S. Minegishi 4674–4676

Erstmals direkte Beobachtung der
beiden Einzelschritte einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion

Stichwörter: Carbokationen ·
Lösungsmittelleffekte · Nucleophile
Substitutionen · Reaktionskinetik ·
Reaktive Zwischenstufen · Solvolysen

Boratom verloren! Die Umwandlung von $(\text{Me}_2\text{S})\text{B}_9\text{H}_{13}$ in $(\text{RH}_2\text{N})\text{B}_8\text{H}_{11}\text{NHR}$ verläuft unter Abspaltung eines Boratoms. Anhand systematisch eingeführter Substituenten an den Boratomen wurde herausgefunden, dass der Cluster überraschenderweise ein fest eingebundenes Boratom verliert (siehe Schema). Ein Reaktionsweg für die Umlagerung wird vorgeschlagen.



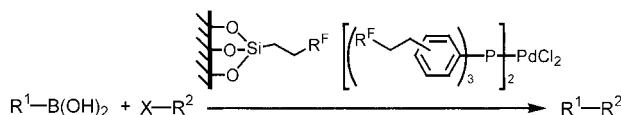
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4498–4500

M. E. El-Zaria,* U. Dörfler,
M. Hofmann, D. Gabel 4676–4678

Umwandlung von *arachno*-Nonaboran in Azanonaboran: unerwartete Abspaltung eines fest eingebundenen Boratoms

Stichwörter: Bor • Borane • Clusterverbindungen • NMR-Spektroskopie • Umlagerungen

Es geht auch ohne: Auf fluorigem Umkehrphasen-Kieselgel immobilisierte perfluormarkierte Katalysatoren können in Suzuki- und Sonogashira-C-C-Kupplungen auch ohne perfluorierte Lösungsmittel eingesetzt werden (siehe Schema; $\text{R}^1 = \text{Phenyl}, 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$ u.a.; $\text{R}^2 = 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeCO-C}_6\text{H}_4$ u.a.; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Die Produkte lassen sich im Anschluss an die Reaktion durch einfaches Dekantieren abtrennen, und die eingesetzten Pd-Katalysatoren können zurückgewonnen und wieder verwendet werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4500–4503

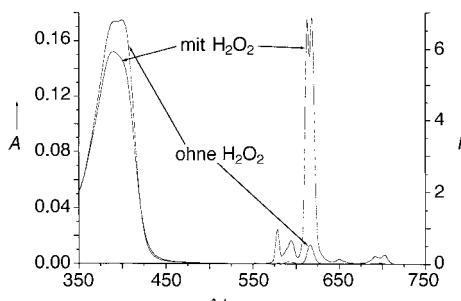
C. C. Tzschucke, C. Markert, H. Glatz,
W. Bannwarth* 4678–4681

Katalyse in fluorigen Zweiphasensystemen ohne perfluorierte Lösungsmittel: Anwendung auf Pd-vermittelte Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen

Stichwörter: Biaryle • C-C-Kupplungen • Fluorige Zweiphasenkatalyse • Trägerkatalysatoren

Ein Anstieg der Fluoreszenzintensität um den Faktor 15 tritt ein, wenn Wasserstoffperoxid zu dem Eu^{3+} -Tetracyclin-Komplex in einer Pufferlösung von pH 6.6–7.2 gegeben wird (siehe Bild; A = Absorbanz, F = Fluoreszenzintensität). Der Komplex kann somit als Fluoreszenzsonde zur Bestimmung von H_2O_2 - und D-Glucose -Konzentrationen, von Oxidaseaktivitäten sowie als optischer Sensor für H_2O_2 eingesetzt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4495–4498



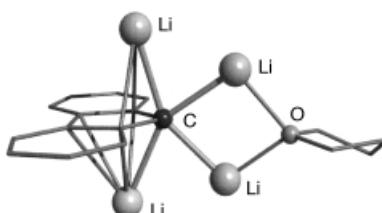
O. S. Wolfbeis,* A. Dürkop, M. Wu,
Z. Lin 4681–4684

Der Europium-Tetracyclin-Komplex als lumineszierende Sonde für Wasserstoffperoxid

Stichwörter: Fluoreszenzsonden • Lanthanoide • Sensoren • Wasserstoffperoxid

Polymere Stränge im Kristall: Der 9,9-Dilithiofluoren-THF-Komplex (siehe Bild) kristallisiert in Form von Doppelbändern aus Lithiumatomen zwischen denen alternierend Fluorenylidien- und THF-Einheiten verbrücken. Diese Polymerstränge werden durch Li-C- π - und Li-C- σ -Wechselwirkungen zusammengehalten. Für das tetrametallierte Kohlenstoffatom resultiert die Koordinationszahl sechs. Somit sind hier Strukturelemente vertreten, die einerseits von Lithioalkanen und andererseits etwa vom Lithocenanion her bekannt sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4503–4506

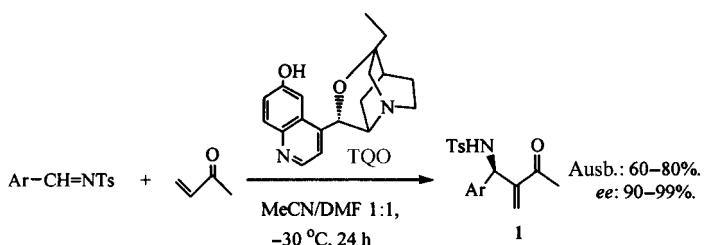


G. Linti,* A. Rodig,
H. Pritzkow 4685–4687

9,9-Dilithiofluoren – die erste Kristallstrukturanalyse eines α,α -dilithierten Kohlenwasserstoffes

Stichwörter: Carbanionen • Dichtefunktionalrechnungen • Lithierung • Lithium • Strukturaufklärung

Die chirale Lewis-Base TQO, ein Cinchonaalkaloid-Derivat, katalysiert die Baylis-Hillman-Reaktion verschiedener *N*-Arylidien-4-methylbenzolsulfonamide mit Methylvinylketon oder Methylacrylat. Die Baylis-Hillman-Addukte **1** entstehen dabei in guten Ausbeuten und mit hoher Enantioselektivität (90–99 % ee).



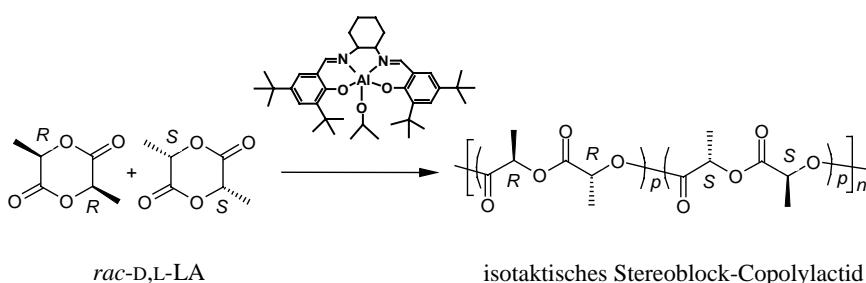
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4507–4510

M. Shi,* Y.-M. Xu 4689–4692

Catalytic, Asymmetric Baylis–Hillman Reaction of Imines with Methyl Vinyl Ketone and Methyl Acrylate

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Asymmetrische Synthesen • Baylis-Hillman-Reaktionen • C-C-Kupplungen • Lewis-Basen

Einfach zugängliches [(Salen)(iPrO)Al] ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Steuerung des Molekulargewichts und der Stereochemie sowohl bei der lösungsmittelfreien Lactidpolymerisation als auch in Lösung. Der *R,R*-konfigurierte Initiator hat eine ausgeprägte Präferenz für das *L*-Lactid gegenüber dem *D*-Lactid. Mit racemischen Initiatoren können hochschmelzende Stereoblock-Copolylactide direkt aus *D,L*-Lactiden synthetisiert werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4510–4513

Z. Zhong, P. J. Dijkstra,
J. Feijen * 4692–4695

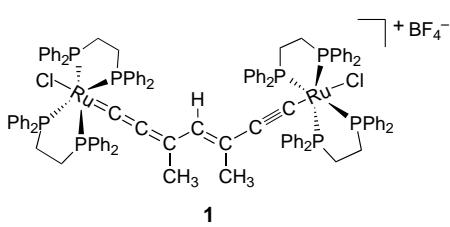
[*(salen)Al*]-Mediated, Controlled and Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide in Solution and without Solvent: Synthesis of Highly Isotactic Polylactide Stereocopolymers from Racemic D,L-Lactide

Stichwörter: Aluminium • Polymere •
Ringöffnende Polymerisationen •
Stereoselektivität

1

Eine planare „W“-förmige π -konjugierte C₇-Brücke als Strukturelement von Dimetallkomplexen findet sich in **1** und verwandten Komplexen, die bei der Addition kationischer Rutheniumallenylidene an die C _{γ} ≡C _{δ} -Bindung eines Rutheniumdiins entstehen. Sie zeigen ungewöhnliche optische und Redoxeigenschaften, die durch Variation der Substituenten moduliert werden können.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4513–4517

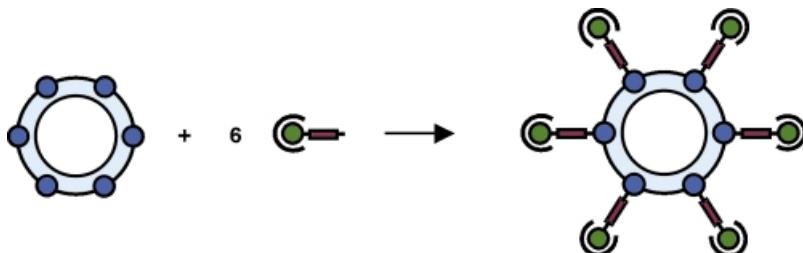


S. Rigaut, J. Massue, D. Touchard,*
J.-L. Fillaut, S. Golhen,
P. H. Dixneuf 4695-4699

Unprecedented Coupling of Allenylidene and Diynyl Metal Complexes: A Bimetallic Ruthenium System with a C₇ Conjugated Bridge

Stichwörter: Allenylidene · Brückenliganden · Cumulene · Dimetallkomplexe · Ruthenium

Ein Decakupfer(II)-Cluster: Durch Zugabe von als Liganden tauglichen Metallkomplexen können Cluster erweitert (siehe allgemeines Schema) und ihre magnetischen Eigenschaften dabei verändert werden. Auf diesem Wege wurde $[\text{Cu}_6\{\text{PhSiO}_2\}_2\{\text{(NC)Cu(tmpa)}\}_4](\text{PF}_6)_4$ nach einem geplanten Ansatz erhalten, indem vier $\{\text{(NC)Cu(tmpa)}\}^{+}$ -Einheiten an einen Hexakupfer(II)-Siloxanolat-Käfig angebracht wurden ($\text{tmpa} = \text{Tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amin}$).



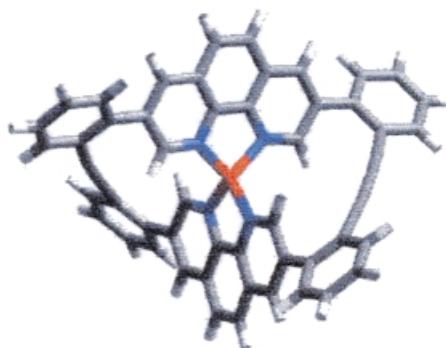
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4517–4520

G. L. Abbati,* A. Caneschi, A. Cornia,*
A. C. Fabretti, Y. A. Pozdniakova,
O. I. Shchegolikhina 4699–4702

Towards Stepwise Cluster Assembly: A Decacopper(II) Complex Obtained by Controlled Expansion of a Metallasiloxane Cage

Sequentielle Desilylierung/Dimerisierung/Entkomplexierung wurde angewendet, um helicale Enin-verbrückte Heterocyclen in einer Kupfer(I)-vermittelten Templatssynthese *in situ* herzustellen. Mit temperaturabhängiger ^{13}NMR -Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Isomerisierungsbarriere des Kupferkomplexes (siehe gerechnete Struktur) mit $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ um 4 kcal mol^{-1} höher ist als die des nichtkomplexierten Cyclophans.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4520–4523



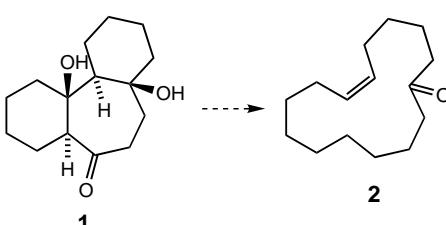
Stichwörter: Clusterverbindungen · Cyanide · Kupfer · Magnetische Eigenschaften · Syntheseplanung

M. A. Heuft, A. G. Fallis* .. 4702–4705

Template-Directed Synthesis of Helical Phenanthroline Cyclophanes

Der Duft des Erfolges: Wertvolle ungesättigte Moschus-Duftstoffe mit 15-gliedrigem Makrocyclus wie **2** wurden in einer stereokontrollierten Reaktion durch zwei aufeinander folgende Fragmentierungen hergestellt, ausgehend vom tricyclischen Dihydroxyketon **1**.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4523–4526



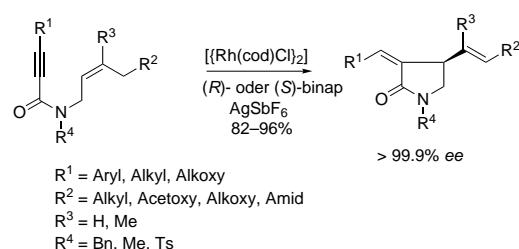
Stichwörter: Cyclophane · Helicale Strukturen · Kupfer · N-Liganden · Templatssynthesen

C. Fehr,* J. Galindo, O. Etter,
W. Thommen 4705–4708

Access to C-15 Macroyclic Ketones by Iterative Fragmentations of a Tricyclic System

Stichwörter: Duftstoffe · Fragmentierungen · Ketone · Makrocyclen · Reduktionen

In durchweg über 99 % ee wurden die getesteten Substrate in einer Rh^I-katalysierten Alder-En-Reaktion zu funktionalisierten Lactamen umgesetzt. In den meisten Fällen wurden die α -substituierten γ -Butyrolactame in hohen Ausbeuten durch einfaches Mischen von kommerziell erhältlichem $[(\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl})_2]$ und binap mit den Substraten erhalten (siehe Schema).



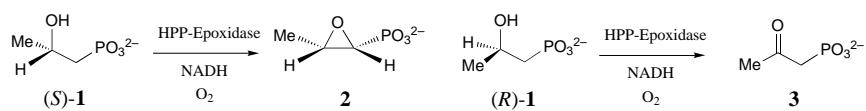
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4526–4529

A. Lei, J. P. Waldkirch, M. He,
X. Zhang* 4708–4711

Highly Enantioselective Cycloisomerization of Enynes Catalyzed by Rhodium for the Preparation of Functionalized Lactams

Stichwörter: Enantioselektivität · Heterocyclen · Homogene Katalyse · Rhodium · Synthesemethoden

Die Regiospezifität der H-Atom-Abspaltung zu Beginn der Reaktion könnte den Befund erklären, dass HPP-Epoxidase, ein eisenhaltiges Nicht-Häm-Enzym, nicht nur die Überführung von (*S*)-HPP ((*S*)-1) in Fosfomycin (2) katalysiert, sondern auch die Oxidation des 1*R*-Enantiomers, bei der ausschließlich und ähnlich effizient 3 entsteht.



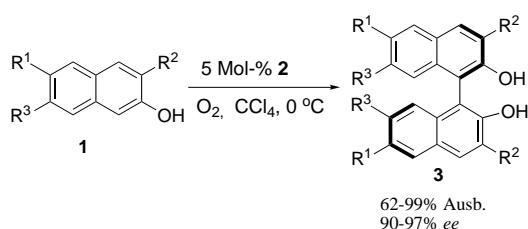
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4529–4532

Z. Zhao, P. Liu, K. Murakami,
T. Kuzuyama, H. Seto,
H.-w. Liu* 4711–4714

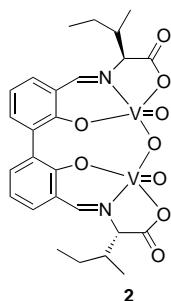
Mechanistic Studies of HPP Epoxidase:
Configuration of the Substrate Governs
Its Enzymatic Fate

Stichwörter: Biosynthese • Enzyme •
Fosfomycin • Radikale •
Reaktionsmechanismen

Chirale Binaphthole 3 wurden durch oxidative Kupplung von 2-Naphtholen in Gegenwart diastereomerer V^{IV}-Oxokomplexe auf Biphenolbasis erhalten. Der für diese Reaktion beste Katalysator (2) ergab trotz der konformativ flexiblen Biphenyleinheit genauso gute oder sogar höhere ee-Werte als ein Analogon mit enantiomerenreiner 1,1'-Binaphthylgruppe.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4532–4535



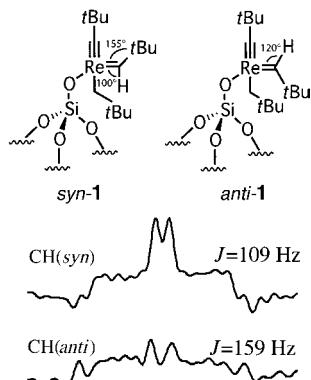
Z. Luo, Q. Liu, L. Gong,* X. Cui, A. Mi,
Y. Jiang 4714–4717

Novel Achiral Biphenol-Derived
Diastereomeric Oxovanadium(IV)
Complexes for Highly Enantioselective
Oxidative Coupling of 2-Naphthols

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Binaphthole • C-C-Kupplungen • N,O-
Liganden • Vanadium

Die J_{C,H}-Kupplung eines Carbens als Indikator für agostische Wechselwirkungen in Oberflächenspezies: Im hoch aktiven heterogenen Katalysator für die Olefinmetathese 1 beträgt diese Kopplungs- konstante beim *syn*-Rotamer 109 Hz und beim *anti*-Rotamer 159 Hz. Damit lässt sich eine H-agostische Wechselwirkung im *syn*-Rotamer ableiten und die hohe Elektrophilie des Re-Zentrums verstehen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4535–4538

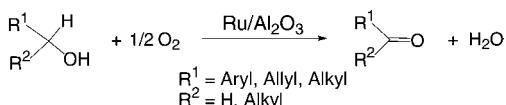


A. Lesage, L. Emsley,* M. Chabanas,
C. Copéret,* J.-M. Basset* .. 4717–4720

Observation of a H-Agostic Bond in a
Highly Active Rhenium–Alkylidene
Olefin Metathesis Heterogeneous
Catalyst by Two-Dimensional Solid-State
NMR Spectroscopy

Stichwörter: Agostische
Wechselwirkungen • Heterogene
Katalyse • NMR-Spektroskopie •
Rhenium

Immer wieder und wieder! Ein Ruthenium-Trägerkatalysator, der durch Umsetzung von RuCl₃ mit γ-Al₂O₃ leicht erhältlich ist, katalysiert effizient die Oxidation von Alkoholen mit O₂ (1 atm) ohne jegliche Additive (siehe Schema). Der Katalysator ist ohne merklichen Verlust an katalytischer Aktivität oder der Selektivität für die Oxidation wiederverwendbar.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4538–4542

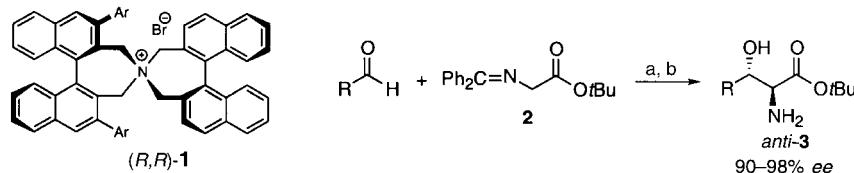
K. Yamaguchi, N. Mizuno* 4720–4724

Supported Ruthenium Catalyst for the
Heterogeneous Oxidation of Alcohols
with Molecular Oxygen

Stichwörter: Alkohole • Heterogene
Katalyse • Oxidationen • Ruthenium •
Trägerkatalysatoren



Ein einfacher und sauberer Weg zu optisch aktiven β -Hydroxy-substituierten α -Aminosäuren ist die Reaktion eines Aldehyds mit der Schiff-Base **2** in Gegenwart katalytischer Mengen des chiralen quartären Ammoniumbromids **1**. Das Kreuz-Aldol-Produkt **3** wird mit ausgezeichneter Stereokontrolle erhalten (siehe Schema; a) (*R,R*)-**1** (2 Mol-%), Toluol/1-proz. NaOH, 0°C, 2 h; b) 1N HCl/THF).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4542–4544

T. Ooi, M. Taniguchi, M. Kameda, K. Maruoka * 4724–4726

Direct Asymmetric Aldol Reactions of Glycine Schiff Base with Aldehydes Catalyzed by Chiral Quaternary Ammonium Salts

Stichwörter: Aldolreaktionen · Aminosäuren · Asymmetrische Synthesen · Phasentransferkatalyse · Schiff-Basen

Es (*S*) steht fest: Auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen mit drei großen Basissätzen wurden spezifische Drehwerte von (*S*)-Bromchlorfluoromethan bei unterschiedlichen Wellenlängen berechnet und mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen; entsprechend wurde mit den Parametern für Raman-optische Aktivität der Verbindung verfahren. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, dass das rechtsdrehende Isomer *S*-Konfiguration hat.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4544–4546

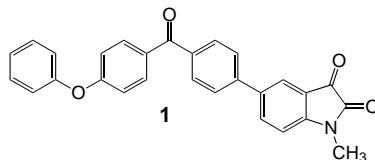
P. L. Polavarapu * 4726–4728

The Absolute Configuration of Bromochlorofluoromethane

Stichwörter: Alkylhalogenide · Chiralität · Dichtefunktionalrechnungen · Raman-Spektroskopie · Spezifische Drehung



Hervorragende thermische Stabilität und relativ hohe Glasübergangstemperaturen zeichnen die leicht funktionalisierbaren hyperverzweigten Poly(arylenoxindole) aus, die durch säurekatalysierte Polykondensation des substituierten Isatins **1** erhalten wurden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4547–4550

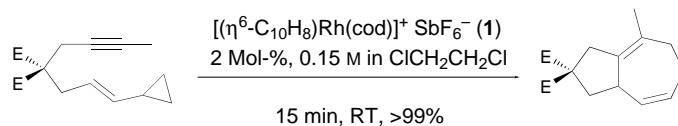
M. Smet,* E. Schacht, W. Dehaen 4729–4732

Synthesis, Characterization, and Modification of Hyperbranched Poly(arylene oxindoles) with a Degree of Branching of 100 %

Stichwörter: Dendrimere · Isatin · Polymere · Polymerisationen · Spiroverbindungen



In nur wenigen Minuten bei Raumtemperatur sind die [5+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropanen mit angeknüpften Alkenen oder Alkinen beendet, wenn Aren-Rhodium(I)-Komplexe wie **1** als Katalysatoren verwendet werden (siehe Schema). Vor allem dieser Naphthalin-Komplex erwies sich als ausgesprochen effektiver Katalysator, der bei Vergleichen mit anderen Komplexen am besten abschnitt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4550–4553

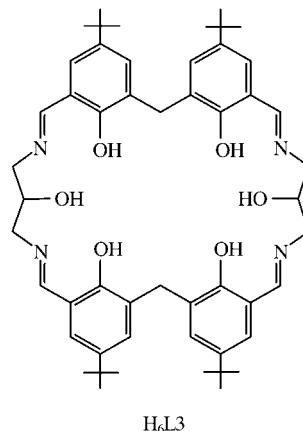
P. A. Wender,* T. J. Williams 4732–4735

[(arene)Rh(cod)]⁺ Complexes as Catalysts for [5+2] Cycloaddition Reactions

Stichwörter: Arenliganden · Cycloadditionen · Homogene Katalyse · Mittlere Ringe · Rhodium

Nuclearität, Geometrie und Protonierungszustand des Schiff-Basen/Calixaren-Hybridliganden H₆L3 lassen sich – wie anhand der Bildung und Charakterisierung dreier unterschiedlicher Kupfer(II)-Komplexe gezeigt wird – über einen weiten Bereich variieren. Kristallstrukturuntersuchungen ergeben, dass die Komplexe eindeutig definierte Hohlräume zur Bindung exogener Liganden aufweisen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4553–4556



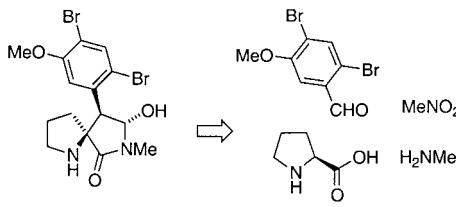
J. Barreira Fontecha, S. Goetz,
V. McKee * 4735–4738

Di-, Tri-, and Tetracopper(II) Complexes
of a Pseudocalixarene Macrocycle

Stichwörter: Koordinationschemie ·
Kupfer · Makrocyclische Liganden ·
O-Liganden · Strukturaufklärung

Die cis-Regel wird gebrochen: L-Prolin und nicht wie erwartet D-Prolin führt in einer kurzen Synthesefolge zu richtig konfiguriertem (–)-Amathaspiramide F (siehe das Retrosyntheseschema). Diese Synthese stellt eine Ausnahme vom Prinzip der Selbstregenerierung der Chiralität dar und bietet eine Strategie an, eine problematische Nef-Reaktion in Gegenwart dicht gepackter polarer Funktionalität zu umgehen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4556–4559



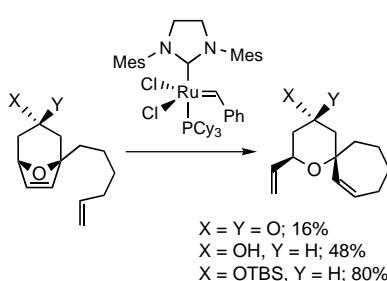
C. C. Hughes, D. Trauner * .. 4738–4741

The Total Synthesis of
(–)-Amathaspiramide F

Stichwörter: Alkaloide ·
Amathaspiramide · Nef-Reaktion ·
Prolin · Totalsynthesen

Öffnen – und wieder schließen: Ringöffnungs/Ringschluss-Metathese-Konsekutivreaktionen von Oxabicyclo[3.2.1]octenen mit einem olefinischen Substituenten am Brückenkopfatom führen zu hochfunktionalisierten, spiroanellierten Pyranen (siehe Schema). Wie leicht diese Reaktion abläuft, wird von entfernt positionierten Substituenten bestimmt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4560–4562



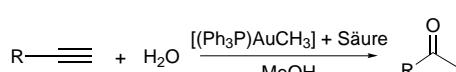
L. C. Usher, M. Estrella-Jimenez,
I. Ghiviriga, D. L. Wright * .. 4742–4744

Synthesis of Functionalized Pyrans by
Domino Metathesis Reaction of
Oxabicyclo Derivatives: Dramatic Effect
of Remote Substituents on Reactivity and
Selectivity

Stichwörter: Cyclisierungen ·
Heterocyclen · Metathese · Pyran ·
Ruthenium

Das goldene Zeitalter? Die Hydratisierung von Alkinen mithilfe eines Goldkatalysatorsystems mit saurem Cokatalysator liefert die entsprechenden Carbonylverbindungen mit hohen Umsatzzahlen und in hohen Ausbeuten (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4563–4565

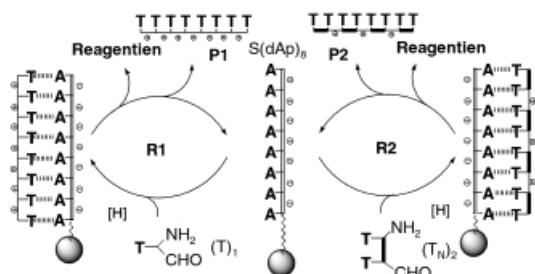


E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi,*
M. Tanaka * 4745–4747

Highly Efficient Au^I-Catalyzed Hydration
of Alkynes

Stichwörter: Alkyne · Gold · Homogene
Katalyse · Hydratisierungen

Eine breit anwendbare Strategie zur direkten Übersetzung von DNA in synthetische Polymere wurde bei der Festphasensynthese unter Verwendung des immobilisierten nativen DNA-Oktamers $S(dA_p)_8$ als DNA-Templat zur Lenkung der spezifischen Polymerisation der synthetischen DNA-Analoga (T_1) und (T_N)₂ verwendet (siehe Bild). Das festphasengebundene Templat hat praktische Vorteile bei der chemischen Amplifizierung und Reinigung.



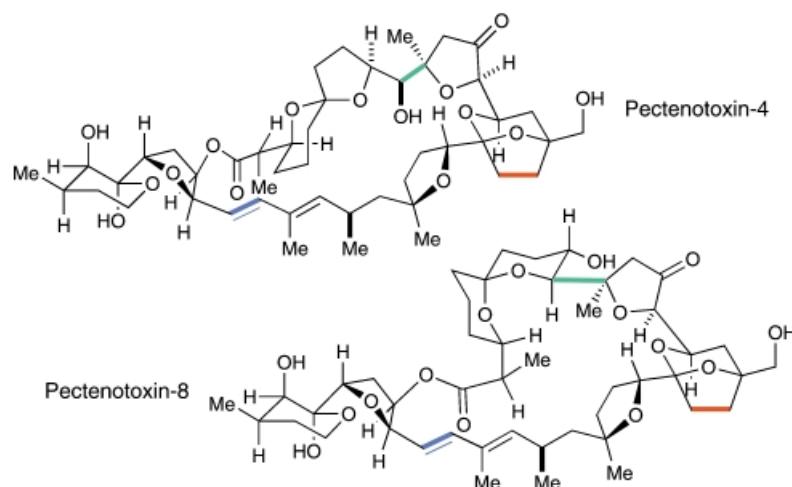
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4567–4569

X. Li, D. G. Lynn* 4749–4751

Polymerization on Solid Supports

Stichwörter: DNA-Replikation · Festphasensynthesen · Polymerisationen · Reduktionen · Templatssynthesen

Die Totalsynthesen der marinen Makrolide Pectenotoxin-4 und -8 wurden vollendet. Die Pectenotoxine sind eine neu erschlossene Klasse mariner Naturstoffe mit außerordentlich starker biologischer Aktivität. Entscheidende Kuppungsschritte waren eine Felkin-selektive Grignard-Addition (geknüpfte Bindung grün dargestellt), eine Alkylierung mit einem metallierten Dimethylhydrazen (rot) sowie eine Olefinierung mit einem β -Alkoxytsulfon (blau) in einem späten Stadium der Synthese. Die Verwendung von *N*-Phenylamiden als Ersatz für Carboxygruppen und von basenlabilen *tert*-Butoxydiphenylsilylern spielte ebenfalls eine große Rolle.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4569–4573

D. A. Evans,* H. A. Rajapakse, D. Stenkamp 4751–4755

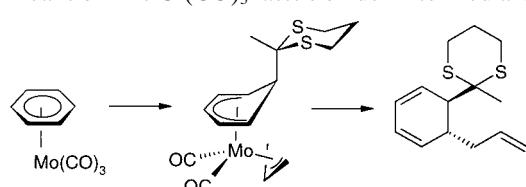
Asymmetric Syntheses of Pectenotoxins-4 and -8, Part I: Synthesis of the C1–C19 Subunit

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4573–4576

D. A. Evans*, H. A. Rajapakse, A. Chiu, D. Stenkamp 4755–4758

Asymmetric Syntheses of Pectenotoxins-4 and -8, Part II: Synthesis of the C20–C30 and C31–C40 Subunits and Fragment Assembly

Keine CO-Insertion erfolgt bei der ersten $Mo(CO)_3$ -vermittelten Dearomatisierungs-Reaktionssequenz (siehe Schema). Anders als bei der entsprechenden Reaktion mit $Cr(CO)_3$ lässt sich der intermediäre Allylkomplex isolieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4577–4579

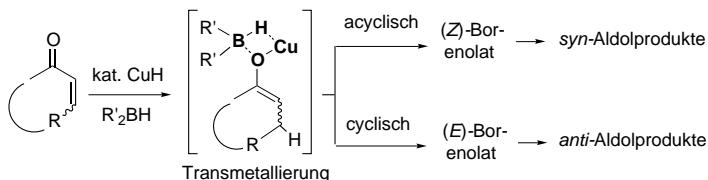
Stichwörter: Aldolreaktionen · Naturstoffe · Pectenotoxin · Totalsynthesen

E. P. Kündig,* C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, F. Robview, P. Romanens, G. Bernardinelli 4759–4761

trans-Addition of Two Carbon Substituents across a Benzene Double Bond in $[(\eta^6\text{-Benzene})Mo(CO)_3]$

Stichwörter: Allylierungen · Arenliganden · Molybdän · Nucleophile Additionen

 **Suchen Sie nach einer Alternative** für die regio- und stereokontrollierte Herstellung von Borenolaten? Machen Sie sich Gedanken hinsichtlich des teuren und feuchtigkeitsempfindlichen Bu₂BOTf? Dann sollten Sie das hier vorgestellte Verfahren zur regiospezifischen Enolisierung in Betracht ziehen (siehe Schema), das auf einer CuH-initiierten 1,4-Reduktion und anschließender In-situ-Transmetallierung mit einem einfachen Boran (R'_2BH) beruht.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 4580–4582

B. H. Lipshutz,* P. Papa 4762–4764

Copper-Catalyzed Reductive Alkylation of Enones: A Novel Transmetalation Protocol

Stichwörter: Hydride · Bor · Kupfer · Reduktionen · Transmetallierungen

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

**Diffusionskoeffizient, Selbstdiffusionskoeffizient, Interdiffusionskoeffizient, Tra-
cerdiffusionskoeffizient, intrinsischer Diffusionskoeffizient, Diffusionskoeffizient der Zufallsbewegung** – das ist nur eine kleine Auswahl der Begriffe, die bei der Beschreibung der Beweglichkeit von Wirt- und Fremdteilchen in Festkörpern eine Rolle spielen. Ihre Definitionen gemäß einer IUPAC-Empfehlung sowie noch viele andere werden hier in deutscher Übersetzung vorgestellt.

R. Kniep* 4765–4776

Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand (IUPAC-Empfehlungen 1999)

Stichwörter: Diffusion · Festkörper · Nomenklatur



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Verschränkte Welt – Faszination der Quanten

Jürgen Audretsch

C. A. Chatzidimitriou-Dreismann 4777

Voyage Through Time: Walks of Life to the Nobel Prize

Ahmed H. Zewail

M. Chergui 4778

Host-Guest Chemistry

Soledad Penadés

J. A. Peters, L. Frullano 4779

Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry

John H. Moore, Nicholas D. Spencer

R. Ludwig 4780

Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds

Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann

I. Tkatchenko 4781

Directed Molecular Evolution of Proteins

Susanne Brakmann, Kai Johnsson

J.-L. Jesty 4783

Name Reactions

Jie Jack Li

K. Banert 4784



WEB SITES

<http://www.cermav.cnrs.fr/lectines/>

Die Galerie der „süßen“ Wechselwirkungen

H.-J. Gabius, H. Rüdiger 4785

- | | | | |
|---|------------------|---------------------|-------------|
| • VIPs | 4536 | • Stichwortregister | 4782 |
| • Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 4551–4553 | • Autorenregister | 4783 |
| • Bezugssquellen | A161–A165 | • Vorschau | 4784 |

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

Heft 22, 2002 wurde am 12. November online veröffentlicht.

BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift von **C. Ortiz Mellet, J. M. García Fernández et al.** in Heft 19, **2002**, 3826–3828, wurden die Adressen der Autoren versehentlich vertauscht. Die neue Faxnummer von Dr. Ortiz Mellet ist (+34) 95-462-49-60. Der Satz, der auf Seite 3827, linke Spalte, 9. Zeile anfängt, soll folgendermaßen lauten: „Preliminary modeling studies suggested that the inner wall in these macrocycles (cyclotrehalins, CTs)^[6] would expose the H-1, H-2, and H-4 protons for contacts with an included guest, ...“ Der Text „more stable than that with AC“ auf Seite 3828, linke Spalte, 2. Absatz, 8. Zeile soll durch „more stable than that with benzoate“ ersetzt werden. Im Literaturverzeichnis müssen die Zitate [6] und [8] vertauscht werden.

In der Zuschrift von **B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Llobet, T. D. P. Stack et al.** in Heft 16, **2002**, 3117–3120, ist die Abbildung 2 falsch. Die korrekte Abbildung und die zugehörige Legende sind hier wiedergegeben.

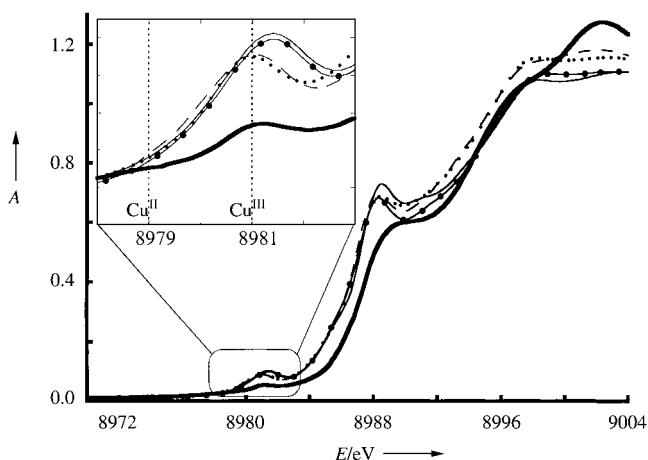
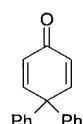


Figure 2. Cu K-edges for Cu^{III} complexes **1**-(CF₃SO₃)₂ (—), **1**-(ClO₄)₂ (·—·), **2**-(ClO₄)₂ (---), **3**-(ClO₄)₂ (····), and [Cu^{III}(H₃Aib₃)]^[14] (—). The amplified inset shows the pre-edge region (1s → 3d_{x²-y²} transition, 8978–8983 eV). A = normalized absorption, E = energy.

In der Zuschrift von **A. Nangia, W. T. Robinson, J. A. K. Howard, F. H. Allen et al.** in Heft 20, **2002**, S. 4004–4007, wurde die Strukturformel des Diphenylcyclohexadienons **1** auf S. 4004 falsch wiedergegeben. Die richtige Formel ist hier gezeigt.



1