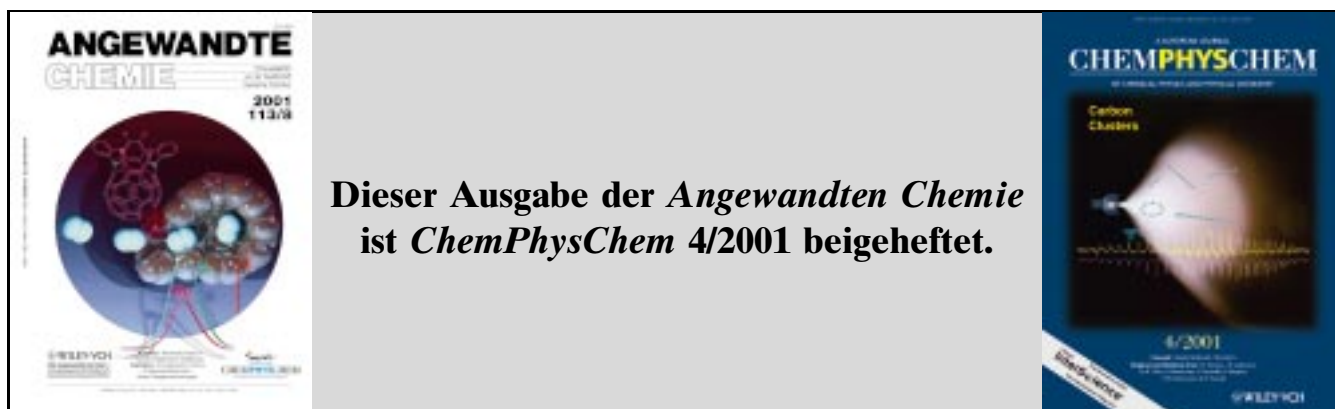


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**2001**  
**113/8**

Seite 1361 – 1604



## TITELBILD

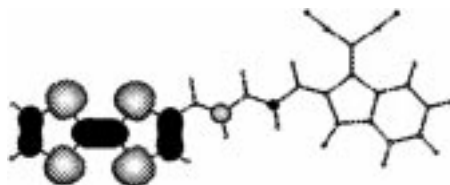
Das Titelbild zeigt den Vorgang der Wasserstoff- und Heliuminsertion/abgabe, der erstmals mit einem offenen Fullenderivat (im Hintergrund angedeutet) gelang. Die experimentelle Aktivierungsbarriere für die Heliumdekomplexierung konnte bestimmt werden; sie ist sehr gut mit dem berechneten Wert (Dichtefunktionaltheorie) in Einklang. Die Barriere für die Komplexierung/Dekomplexierung von  $H_2$  ist interessanterweise fast doppelt so groß wie die bei Helium, wie das Energiediagramm im Vordergrund illustriert. Der Grund für den Unterschied ist die größere, gestreckte Oberfläche von  $H_2$ , das stärkere van-der-Waals-Wechselwirkungen im Übergangszustand eingeht als Helium, obwohl beide Atome denselben Radius haben. Mehr über diesen Prozess erfahren Sie in dem Beitrag von Rubin, Houk, Saunders, Cross et al. auf S. 1591 ff.



**Bessere Vorhersagen der Geschwindigkeitskonstanten** von Radikaladditionen an Alkene lassen sich auf der Grundlage neuer, einfacher und physikalisch sinnvoller, allerdings nichtlinearer Gleichungen machen. Ausgehend von repräsentativen Datenserien und dem anschaulichen Zustandskorrelationsdiagramm für Radikaladditionen wurden die steuernden Einflüsse neu und stringenter quantifiziert. Die Ergebnisse führen zu einer teilweisen Revision der zuvor formulierten qualitativen Regeln und zeigen deutlicher, wie Reaktionsenthalpie, Ladungsübertragungen sowie sterische Effekte der Substituenten die Energiebarrieren der Reaktionen verändern.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1340–1371

**Modifizierte TTF-Derivate** zeigen neben elektrischer Leitfähigkeit auch andere interessante Eigenschaften, z.B. NLO-Eigenschaften im Falle des TTF-Derivats, dessen mit PM3 berechnete Struktur hier gezeigt ist. Die Entwicklung der letzten Jahre zeugt von neuen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1372–1410

H. Fischer,\* L. Radom . . . . . 1380–1414

Was steuert die Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an Alkene? – Antworten auf experimenteller und theoretischer Grundlage

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Additionen • Kinetik • Radikalreaktionen

J. L. Segura, N. Martín\* . . . . . 1416–1455

Neue Konzepte in der Tetrathiafulvalenchemie

**Stichwörter:** Donor-Acceptor-Systeme • Elektronentransfer • Materialwissenschaften • Supramolekulare Chemie • Tetrathiafulvalene

## VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft) publiziert. Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „[http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001\\_vip.html](http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2001/2001_vip.html)“ abgerufen werden.

Synthese konformativ fixierter Kohlenhydrate: Eine Skew-Bootkonformation der L-Iduronsäure in Heparin bestimmt dessen antithrombotische Aktivität

S. K. Das, J.-M. Mallet, J. Esnault, P.-A. Driguez, P. Duchaussoy, P. Sizun, J.-P. Hèrault, J.-M. Herbert, M. Petitou,\* P. Sinaÿ\* ♦

Cyclic Dimers of Metalloporphyrins as Tunable Hosts for Fullerenes: A Remarkable Effect of Rhodium(III)

J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo,\* T. Aida,\* S. Sakamoto, K. Yamaguchi

Direct Observation of Surface-Controlled Self-Assembly of Coordination Cages by using Atomic Force Microscopy as a Molecular Ruler

S. A. Levi, P. Guatterri, F. C. J. M. van Veggel, G. J. Vancso, E. Dalcanele,\* D. N. Reinhoudt\*

Fluorierte Bis(enyl)-Liganden durch metallinduzierte Dimerisierung fluorierter Allene

D. Lentz,\* S. Willemsen

Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions

T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita\*

Natürliche  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse erlauben die Zuordnung von Terpenen zur Methylerythritphosphat- oder zur Mevalonat-Route: dynamische Ressourcennutzung in induzierten Pflanzen

A. Jux, G. Gleixner, W. Boland\*

**Georg Wittig – was weiß man noch über sein Werk?** Die Wittig-Reaktion und auch Dehydrobenzol werden genannt, wenn man jüngere Chemiker auf Wittig anspricht. Aber so wegweisende Entdeckungen wie die des Halogen/Metall-Austauschs oder der dirigierten *ortho*-Metallierung und die wichtigen Experimente zur Chemie der Azaenolate oder der komplexen Basen fallen nur noch den „Oldtimern“ ein. Hier sei deswegen noch einmal auf die Bedeutung von Wittigs Beiträgen für die Chemie des 21. Jahrhunderts hingewiesen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1411–1416

R. W. Hoffmann\* ..... 1457–1462

Wittig und sein Werk – über den 100. Geburtstag hinaus von Bedeutung

**Stichwörter:** Arine • Biographien • Metallierungen • Wittig-Reaktionen • Ylide

## HIGHLIGHTS

**Sulfatreduzierende Bakterien oxidieren Phosphit ( $P^{III}$ ) zu Phosphat ( $P^V$ ).** Dies wurde an Isolaten dieser vielseitigen, in Meeressedimenten vorkommenden Bakterien nachgewiesen. Die Reaktion ist vielleicht Teil eines hypothetischen Phosphatkreislaufs. Möglicherweise wird die Gibbs-Oxidationsenergie über eine urtümliche stufenweise Substratphosphorylierung als energiereiches Acylphosphat konserviert. Im Meeresboden vor der Küste von Oregon wurden weitere sulfatreduzierende Organismen entdeckt, die in Syntrophie mit methanogenen Archaeobakterien Methan unter Bildung von Sulfid anaerob zu  $CO_2$  oxidieren können.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1417–1418

W. Buckel\* ..... 1463–1464

Anorganische Chemie in Meeressedimenten

**Stichwörter:** Archaeobakterien • Bioanorganische Chemie • Phosphitoxidation • Redoxchemie • Sulfatreduktion

**Doch kein abgeschlossenes Kapitel:** Schwingungsstabile, neutrale Argonverbindungen im Grundzustand sowie neue Meilensteine in der Chemie des Xenons kündigen eine Renaissance der Edelgaschemie an.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1419–1421

K. O. Christe\* ..... 1465–1467

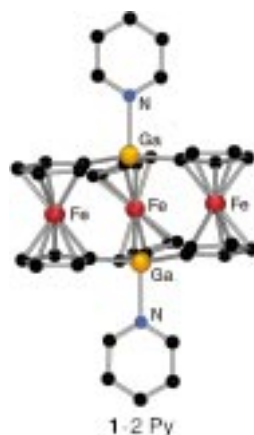
Die Renaissance der Edelgaschemie

**Stichwörter:** Argon • Edelgase • Fluor • Hypervalente Verbindungen • Xenon

## ZUSCHRIFTEN

**Einem Karussell ähnelt die Struktur** der Titelverbindung [**1**·2Py] (siehe Bild), der ersten Verbindung eines neuen Strukturtyps, die durch hochselektive Kondensationsreaktionen aus dem ebenfalls neuartigen  $[Fe(C_5H_4GaMe_2)_2]$  hergestellt wurde. Als Zwischenprodukt bildet sich das erste galliumverbrückte  $[m,m]$ Ferrocenophan  $[{Fe(C_5H_4)_2}_2\{GaMe(C_5H_5N)\}_2]$ , das sich auch gezielt herstellen und durch Erwärmen in [**1**·2Py] überführen lässt. Für [**1**·2Py] und die durch Donoraustausch erhaltenen Komplexe [**1**·2Et<sub>2</sub>O] und [**1**·2DMSO] bieten sich interessante Einsatzmöglichkeiten an. So kann [**1**·2DMSO] beispielsweise reversibel zum Mono-, Di- und Trikation oxidiert werden.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1424–1427



P. Jutzi,\* N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler ..... 1470–1473

$[{Fe(C_5H_4)_2}_3\{Ga(C_5H_5N)\}_2]$  – ein dreikerniges galliumverbrücktes Ferrocenophan mit Karussellstruktur

**Stichwörter:** Elektrochemie • Ferrocenophane • Gallium • Gemischtvalente Verbindungen • Karussellstrukturen

**Eine Hilfe beim Sequenzieren des menschlichen Genoms** wären Methoden, mit denen einzelne Kopien von DNA entschlüsselt werden können. Diese sollten den Sequenzierungsprozess beschleunigen – wenn alle Basen innerhalb der DNA mit eindeutigen Fluoreszenzmarkierungen versehen werden könnten. Die hier vorgestellte vollständige Markierung der Pyrimidinbasen eines Stranges könnte eine erste Lösung dafür sein.

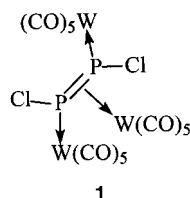
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1427–1429

S. Brakmann,\*  
S. Löbermann ..... 1473–1476

Hochgradige Markierung von DNA:  
Herstellung und Charakterisierung des  
Substrats für eine Einzelmolekül-  
Sequenzierung

**Stichwörter:** Fluoreszenz • Nucleotide •  
Polymerasen • Sequenzanalyse

**Im Unterschied zum *cis*-konfigurierten  $N_2F_2$**  sind die analogen Phosphorsubhalogenide,  $P_2X_2$  ( $X = F, Cl$ ), Dichtefunktionaltheorierechnungen zufolge *trans*-konfiguriert. Es gelang nun erstmals, Dichlordiphosphen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen in Form des Komplexes **1** zu stabilisieren.



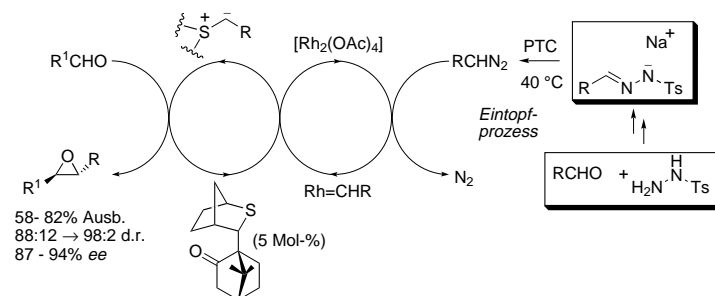
U. Vogel, G. Stößer,  
M. Scheer\* ..... 1476–1478

Die komplexchemische Stabilisierung von  
Dichlordiphosphen

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen  
• Phosphene • P-Liganden • Wolfram

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1443–1445

**Ein praktischer, allgemein anwendbarer und konvergenter Weg** zu Epoxiden unter Kontrolle der relativen und der absoluten Konfiguration wurde dadurch erreicht, dass das reaktive Intermediat (die Diazoverbindung) in situ aus einem Tosylhydrazon-Salz (siehe Schema, PTC = Phasentransferkatalysator) gebildet wurde. Hohe Ausbeuten, hohe Diastereomerenverhältnisse und hohe Enantioselektivitäten konnten mit nur 5 Mol-% eines neuartigen, stabilen chiralen Sulfids in Verbindung mit 0.5 Mol-%  $[Rh_2(OAc)_4]$  erzielt werden.



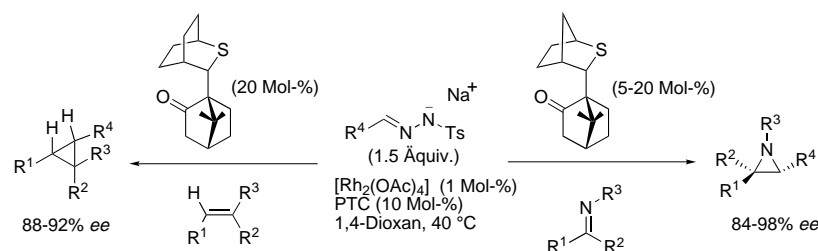
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1430–1433

V. K. Aggarwal,\* E. Alonso, G. Hynd,  
K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Porcelloni,  
J. R. Studley ..... 1479–1482

Katalytische asymmetrische  
Epoxidierung von Aldehyden mit  
Schwefel-Yliden und in situ hergestellten  
Diazoverbindungen

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Diazoverbindungen • Epoxidierungen •  
Schwefel-Ylide

**Imine und Alkene** können unter Verwendung von Tosylhydrazon-Salzen sowie katalytischen Mengen eines chiralen Sulfids (5–20 Mol-%) und eines Metallkatalysators (1 Mol-%) zu den entsprechenden Aziridinen und Cyclopropanen in guten Ausbeuten sowie mit guten Diastereo- und Enantioselektivitäten umgesetzt werden (siehe Schema, PTC = Phasentransferkatalysator). Dieses Verfahren ist besonders für die Synthese konformativ fixierter Cyclopropylaminosäuren geeignet, die in nur drei Stufen mit 100% ee aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen zugänglich sind.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1433–1436

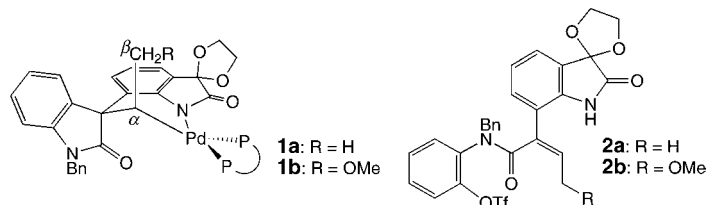
V. K. Aggarwal,\* E. Alonso, G. Fang,  
M. Ferrara, G. Hynd,  
M. Porcelloni ..... 1482–1485

Verwendung chiraler Sulfide zur  
katalytischen asymmetrischen  
Aziridinierung und Cyclopropanierung  
mit in situ gebildeter Diazokomponente

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Aziridinierungen • Cyclopropanierungen •  
Diazoverbindungen • Schwefel-Ylide



**Trotz dreier konformativ zugänglicher  $\beta$ -H-Atome** ist der Palladacyclus **1a** eine isolierbare Zwischenstufe der asymmetrischen Heck-Cyclisierung von **2a**. Der Komplex **1a** ist in Gegenwart des Hydrotriflatsalzes von 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin stabil, doch wird er in das Heck-Produkt, ein Oxindol, überführt, wenn er mit dem acideren Hydrotriflatsalz von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin umgesetzt wird. Von der Heck-Cyclisierung von **2b** wird entsprechend angenommen, dass die palladacyclische Zwischenstufe **1b** durchlaufen wird, wobei in diesem Fall eine  $\beta$ -Methoxideliminierung erfolgt.



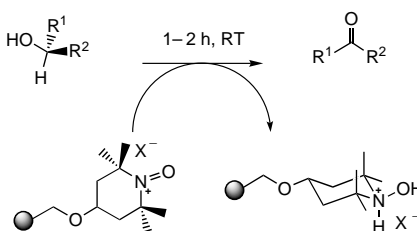
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1439–1442

M. Oestreich, P. R. Dennison,  
J. J. Kodanko,  
L. E. Overman\* ..... 1485–1489

Vereitelte  $\beta$ -Hydrideliminierung:  
Abfangen der  
Alkylpalladiumzwischenstufe einer  
asymmetrischen intramolekularen  
Heck-Reaktion

**Stichwörter:** Alkaloide •  
Asymmetrische Katalyse •  
Cyclisierungen • Heck-Reaktionen •  
Palladium

**Die festphasenunterstützte Oxidation von Alkoholen** wurde sehr effizient mit Oxoammoniumsalzen, den reaktiven Intermediaten bei TEMPO-Oxidationen, durchgeführt (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxyl). Die hochreaktiven Salze (siehe Schema; X = Br, Cl) konnten auf dem polymeren Träger hergestellt und isoliert werden und wurden zur Umsetzung von Einzelverbindungen wie auch von komplexen Alkoholgemischen verwendet.



S. Weik, G. Nicholson, G. Jung,  
J. Rademann\* ..... 1489–1492

Oxoammoniumharze als metallfreie,  
hochreaktive, vielseitige polymere  
Oxidationsreagentien

**Stichwörter:** Aldehyde •  
Festphasensynthesen • Ketone •  
Kombinatorische Chemie • Oxidationen

**Und es gibt sie doch – Boridcarbide von Übergangsmetallen**, wie Nb<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C, Nb<sub>4</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Nb<sub>7</sub>B<sub>4</sub>C<sub>4</sub> und Nb<sub>7</sub>B<sub>6</sub>C<sub>3</sub>, konnten durch Umsetzung in Cu/Al-Schmelzen erhalten werden. Ihre Kristallstrukturen lassen sich nach einem einfachen Bauprinzip auf die binären Komponenten NbC und Nb<sub>2</sub>B<sub>3</sub> bzw. Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> zurückführen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1445–1448

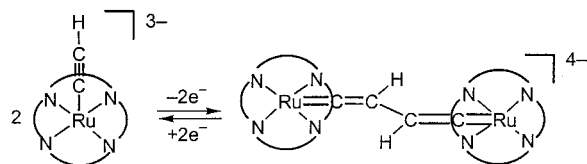
H. Hillebrecht,\*  
K. Gebhardt ..... 1492–1495

Kristallstrukturen aus dem Baukasten:  
die ersten Boridcarbide des Niobs

**Stichwörter:** Boridcarbide •  
Festkörperstrukturen • Niob •  
Strukturaufklärung



**Durch eine Protonen-Transfer-Reaktion** unterstützt ein Porphyrinogen die Transformation von terminalen Acetylenen in Ru-Vinylidene, welche die Ausgangsverbindungen für verschiedene Ru-Carbene und Ru-Cumulene sind. Das Schema mit dem stilisierten Porphyrinogen zeigt die reversible Umwandlung eines Acetylids in eine Divinyliden-Einheit.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1449–1452

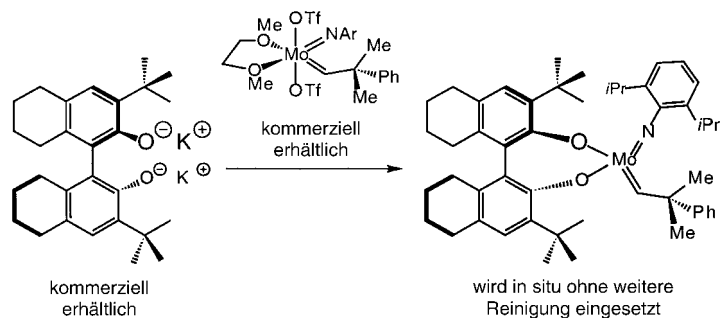
L. Bonomo, C. Stern, E. Solari,  
R. Scopelliti, C. Floriani\* .. 1497–1500

Acetylenes Rearranging on Ruthenium –  
Porphyrinogen and Leading to  
Vinylidene and Carbene Functionalities

**Stichwörter:** Carbene • Cumulene •  
Porphyrinogene • Ruthenium •  
Vinylidenliganden



**Hier braucht man keine Handschuhbox mehr!** Aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen kann ein neuer Katalysator für die Olefin-Metathese hergestellt werden, der mindestens so wirkungsvoll und selektiv wie die bisher bekannten ist. Dieser benutzerfreundliche Katalysator wird in situ hergestellt (siehe Schema), eine Isolierung ist nicht nötig, es kann ohne Handschuhbox gearbeitet werden, und es werden Reaktivitäten und Enantiomerenüberschüsse erzielt, die bisher nur mit einer mehrfachen Katalyse erreicht werden konnten.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1452–1456

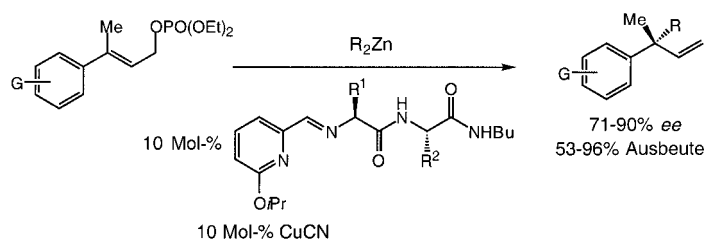
S. L. Aeilts, D. R. Cefalo,  
P. J. Bonitatebus, Jr., J. H. Houser,  
A. H. Hoveyda,\*  
R. R. Schrock\* ..... 1500–1504

A Readily Available and User-Friendly  
Chiral Catalyst for Efficient  
Enantioselective Olefin Metathesis

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Chirale Komplexe • Enantioselectivität •  
Metathese • Molybdän



**Höchste Enantioselectivität mit Dialkylzink:** Quartäre Kohlenstoffzentren können enantioselectiv durch Cu-katalysierte allylische Substitution in Gegenwart von Pyridinylpeptid-Liganden und Dialkylzink erzeugt werden (siehe Bild). Das Baukastenprinzip dieser neuen Klasse von chiralen Liganden kann zur Optimierung der Reaktivität und Selektivität genutzt werden.



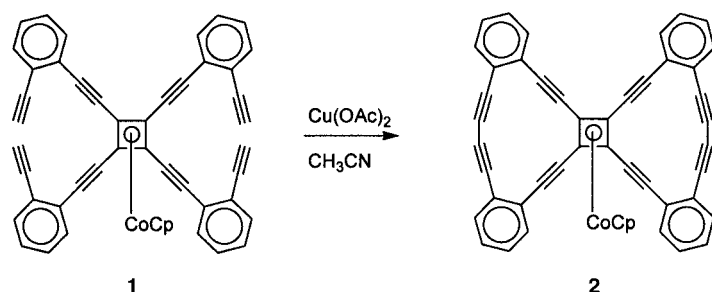
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1456–1460

C. A. Luchaco-Cullis, H. Mizutani,  
K. E. Murphy,  
A. H. Hoveyda\* ..... 1504–1508

Modular Pyridinyl Peptide Ligands in  
Asymmetric Catalysis: Enantioselective  
Synthesis of Quaternary Carbon Atoms  
Through Copper-Catalyzed Allylic  
Substitutions

**Stichwörter:** Allylische Substitutionen •  
Asymmetrische Katalyse •  
Chirale Liganden • Kupfer •  
Peptid-Liganden

**Die Metamorphose** der Tetraethinyl-Verbindung **1** durch zweifachen, Cu-katalysierten Ringschluss führt in hoher Ausbeute (94%) zu dem – an einen Schmetterling erinnernden – Cyclobutadien-Komplex **2**. Durch röntgenkristallographische Untersuchungen am Einkristall konnte gezeigt werden, dass der große organische Ligand nicht planar ist, sondern eine konkave Topologie aufweist.



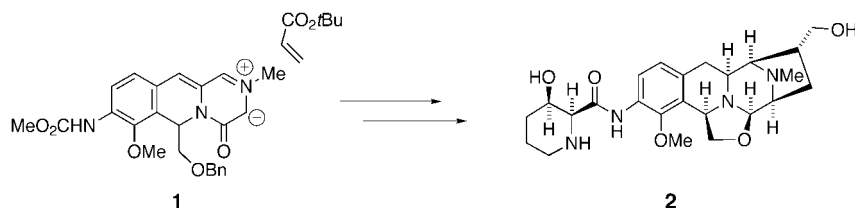
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1460–1463

M. Laskoski, G. Roidl, M. D. Smith,  
U. H. F. Bunz\* ..... 1508–1511

Concave Butterfly-Shaped  
Organometallic Hydrocarbons?

**Stichwörter:** Alkine • Alkinkomplexe •  
C-C-Kupplungen • Cobalt •  
Makrocyclen

**Der vierte von fünf Ringen** im polycyclischen Teil des antitumorwirksamen Antibiotikums (–)-Tetrazomin **2** wurde durch eine effiziente 1,3-dipolare Cycloaddition an das Azomethin-Ylid **1** aufgebaut. Im Rahmen der hier beschriebenen ersten Totalsynthese von **2** wurde auch dessen absolute Konfiguration ermittelt.



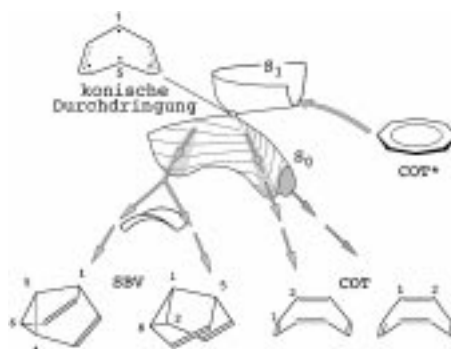
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1463–1465

J. D. Scott, R. M. Williams\* 1511–1513

Total Synthesis of (–)-Tetrazomine and Determination of Its Stereochemistry

**Stichwörter:** Alkaloide • Cycloadditionen • Naturstoffe • Totalsynthesen • Tumortheraeutika

**Eine mechanistische Sichtweise** der Desaktivierung von photochemisch angeregtem Cycloocta-1,3,5,7-tetraen (COT\*) über eine konische Durchdringung (siehe Schema) bieten Ab-initio-Untersuchungen. Eine Konsequenz dieser Desaktivierung ist, dass die Bildungen von Semibullvalen (SBV) und dem doppelbindungsverschobenen COT-Isomer miteinander verknüpft sind. Experimentelle Daten sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase werden erklärt.



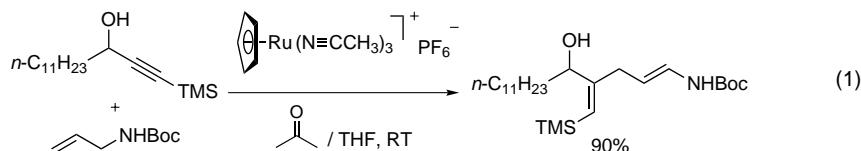
M. Garavelli,\* F. Bernardi, V. Moliner, M. Olivucci\* ..... 1514–1516

Intrinsically Competitive Photoinduced Polycyclization and Double-Bond Shift through a Boatlike Conical Intersection

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Alkene • Computerchemie • Photochemie • Übergangszustände

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1466–1468

**Hier wird kein Kohlenstoffatom vergeudet:** Di- oder trisubstituierte Alkene mit einer terminalen Enamidgruppe werden rutheniumkatalysiert durch eine atomökonomische Kettenverlängerung eines Alkins mit einem Allylaminid mit definierter Konfiguration hergestellt (siehe Gleichung (1) für ein Beispiel; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, TMS = Trimethylsilyl).



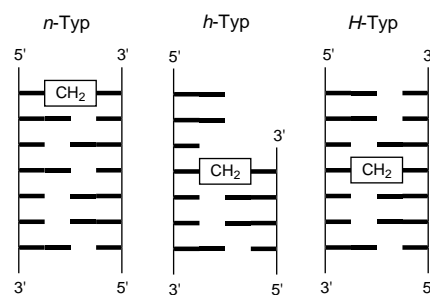
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1468–1471

B. M. Trost,\* J.-P. Surivet ... 1516–1519

An Atom-Economic Three-Carbon Chain Extension to Give Enamides

**Stichwörter:** Alkine • Enamide • En-Reaktionen • Homogene Katalyse • Synthesemethoden

**Brücken bauen:** Antiparallele DNA-Oligomere (*n*-, *h*- und *H*-Typ, siehe Bild) können in einer Festphasensynthese hergestellt werden. Diese Oligomere sind Beispiele für methylenverbrückte Basenpaar-Modelle, deren konformative Beweglichkeit auch nach der Basenpaarung erhalten bleibt.



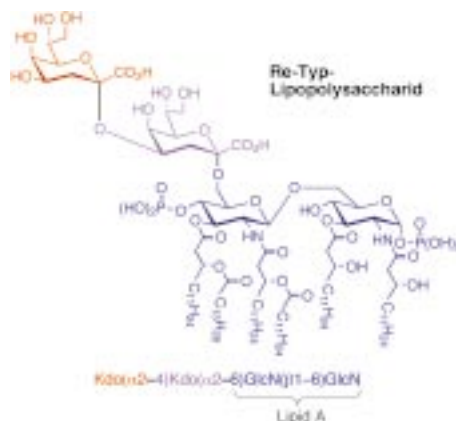
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1471–1475

H.-Yu. Li, Y.-L. Qiu, E. Moyroud, Y. Kishi\* ..... 1519–1523

Synthesis of DNA Oligomers Possessing a Covalently Cross-Linked Watson–Crick Base Pair Model

**Stichwörter:** Festphasensynthesen • Nucleoside • Nucleotide • Oligonucleotide • Watson-Crick-Basenpaare

**Drei aufeinander folgende effiziente Glycosylierungen** ausgehend von D-Glucosamin sind Teil der ersten Totalsynthese des Re-Typ-Lipopolysaccharids aus *Escherichia coli*, eines der einfachsten Lipopolysaccharide, die auf der Oberfläche lebender Bakterien nachgewiesen wurden.



H. Yoshizaki, N. Fukuda, K. Sato, M. Oikawa,\* K. Fukase, Y. Suda, S. Kusumoto\* ..... 1523–1528

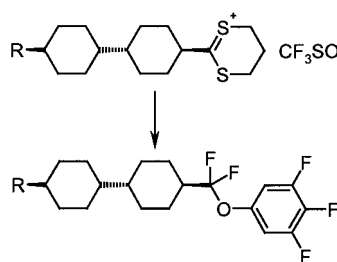
First Total Synthesis of the Re-Type Lipopolysaccharide

**Stichwörter:** Glycolipide • Glycosylierungen • Lipopolysaccharide • Naturstoffe • Totalsynthesen

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1475–1480



**Die Insertion einer Difluoroxymethylen-Brücke** in die mesogene Kernstruktur einer auf Phenylcyclohexan basierenden Verbindung (siehe Bild) führt zu einer neuen Klasse von Flüssigkristallen, die eine überraschende und bislang beispiellose Verbesserung aller anwendungsrelevanten Eigenschaften aufweist. Eine neue Methode erlaubt die einfache und im großen Maßstab durchführbare Herstellung einer Vielzahl von Substanzen mit einer  $\alpha,\alpha$ -Difluoralkylether-Einheit.



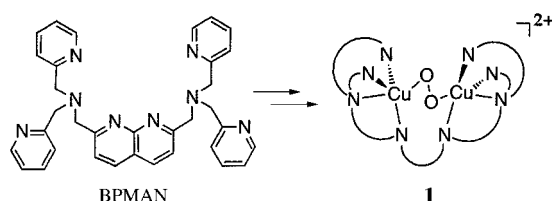
P. Kirsch,\* M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath ..... 1528–1532

Difluoroxymethylene-Bridged Liquid Crystals: A Novel Synthesis Based on the Oxidative Alkoxydifluorodesulfuration of Dithianium Salts

**Stichwörter:** Desulfurierung • Fluor • Flüssigkristalle • Mesogene • Schwefel

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1480–1484

**Nur 2.84 Å beträgt der Kupfer-Kupfer-Abstand** in dem ( $\mu$ -1,2-Peroxo)dikupfer(II)-Komplex **1**, der als zusätzliche verbrückende Einheit nur 1,8-Naphthyridin enthält. Der Cu-Cu-Abstand wurde durch Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Untersuchungen bestimmt. **1** konnte durch Reaktion des aus BPMan erhaltenen Dikupfer(I)-Komplexes mit  $O_2$  hergestellt werden.



C. He, J. L. DuBois, B. Hedman,\* K. O. Hodgson,\* S. J. Lippard\* ..... 1532–1535

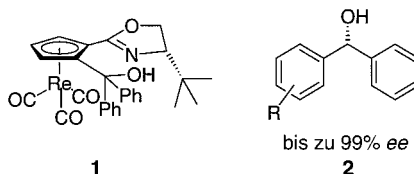
A Short Copper–Copper Distance in a ( $\mu$ -1,2-Peroxo)dikupfer(II) Complex Having a 1,8-Naphthyridine Unit as an Additional Bridge

**Stichwörter:** EXAFS-Spektroskopie • Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • N-Liganden • Peroxide

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1484–1487



**Das neue planar-chirale Cyrhetren 1** wurde als nützliche Vorstufe eines Katalysators identifiziert, der die asymmetrische Synthese von Diarylmethanolen **2** durch Phenylierung von Aldehyden katalysiert. **1** liefert bessere oder mindestens ebenso hohe Enantioselektivitäten wie das entsprechende Ferrocenderivat, selbst bei Reduzierung der Katalysatormenge auf bis zu 2 Mol-%.



C. Bolm,\* M. Kesselgruber, N. Hermanns, J. P. Hildebrand, G. Raabe .. 1536–1538

Application of a Planar Chiral  $\eta^5$ -Cyclopentadienylrhenium(I)tricarbonyl Complex in Asymmetric Catalysis: Highly Enantioselective Phenyl Transfer to Aldehydes

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Diarylmethanole • Rhenium • Zink

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1488–1490



**Die Anodisierung von Aluminium**

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einem Si-Substrat führt zur Bildung individueller Aluminiumoxid-Nanoröhren (ANTs). Das Bild zeigt eine ANT mit einer Länge von 650 nm sowie Innen- und Außendurchmessern von 12 bzw. 35 nm. Genaue transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die ANTs vollständig abgelöste Zellen des porösen anodisierten Aluminiumfilms sind.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1490–1493

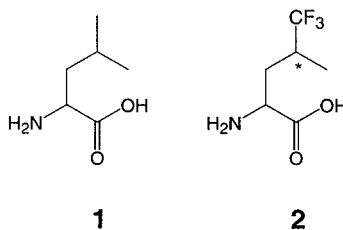
L. Pu,\* X. Bao, J. Zou,  
D. Feng ..... 1538–1541

Individual Alumina Nanotubes

**Stichwörter:** Aluminium •  
Elektrochemie • Nanostrukturen •  
Oxidationen • Silicium

**Das Wildtyp-Protein denaturiert**

unter Bedingungen, bei denen die Sekundär- und Tertiärstruktur der fluorinierten Variante stabil bleiben. Dies ist auf den Einbau von 5',5',5'-Trifluorleucin **2** anstelle von Leucin **1** in ein Leucin-Reißverschluss-Protein bei der Biosynthese von *E. coli* zurückzuführen. Fluorierung des hydrophoben Kerns eines Coiled-Coil-Proteins erhöht die Stabilität gegenüber thermischer und chemischer Denaturierung.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1494–1496

Y. Tang, G. Ghirlanda, W. A. Petka,  
T. Nakajima, W. F. DeGrado,  
D. A. Tirrell \* ..... 1542–1544

Fluorinated Coiled-Coil Proteins  
Prepared In Vivo Display Enhanced  
Thermal and Chemical Stability

**Stichwörter:** Biosynthese •  
Circular dichroismus • Fluor •  
Helicale Strukturen • Proteinstrukturen


**Unbewegliche solvatisierte Ionen** wie  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$  fungieren als kinetische Fallen, die verhindern, dass der Protonentransfer zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{NH}_3$  auf Eisoberflächen bei Temperaturen zwischen 85 und 140 K das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Mit einer Kombination aus der Streuung reaktiver  $\text{Cs}^+$ -Ionen und der Massenspektrometrie ließ sich zeigen, dass alle an dieser Reaktion beteiligten Spezies ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) auf Eis koexistieren. Dieser Befund spricht dafür, dass metastabile Spezies auf Eisoberflächen erzeugt und kinetisch stabilisiert werden können und daher möglicherweise auch in der Chemie von Eispartikeln in der Stratosphäre und im interstellaren Raum eine Rolle spielen.

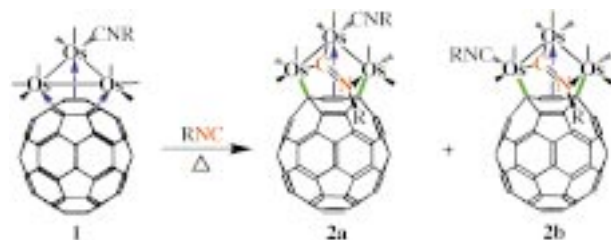
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1497–1500

S.-C. Park, K.-W. Maeng, T. Pradeep,\*  
H. Kang \* ..... 1545–1548

Unique Chemistry at Ice Surfaces:  
Incomplete Proton Transfer in the  
 $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{NH}_3$  System

**Stichwörter:** Eisoberfläche •  
Ion-Molekül-Reaktionen •  
Massenspektrometrie • Protonierungen

 **Einen 1,4-Cyclohexadien-artigen, bootförmigen Ring** weist das  $\text{C}_{60}$ -Molekül mit der neuartigen  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^2, \eta^1$ -Bindungsweise vom  $\sigma$ -Typ in den Clustern **2a** und **2b** auf. Der Wechsel in der Koordination wurde durch die Insertion eines RNC-Liganden in eine Os-Os-Bindung des  $\pi$ -Typ- $\text{C}_{60}$ -Komplexes **1** ausgelöst.  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1500–1502

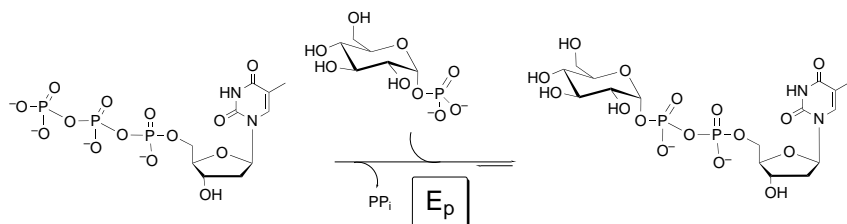
H. Song, K. Lee, C. H. Lee, J. T. Park,\*  
H. Y. Chang, M.-G. Choi ... 1548–1550

First Example of the  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^2, \eta^1$ - $\text{C}_{60}$   
Bonding Mode: Ligand-Induced  
Conversion of  $\pi$  to  $\sigma$   $\text{C}_{60}$ -Metal  
Complexes

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Fullerene • Osmium



**Mithilfe einer einzigartigen Thymidyltransferase ( $E_p$ )** lassen sich Thymidin- und Uridin-5'-(aminodesoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosyldiphosphate), -5'-(acetamidodesoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosyldiphosphate) und sogar -5'-(aminodidesoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosyldiphosphate) einfach synthetisieren, bei denen es sich um Aminoanaloge der Produkte der Reaktion von  $E_p$  in natürlichen Systemen handelt (siehe Schema).



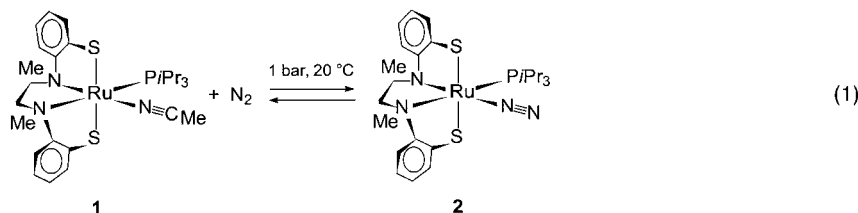
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1502–1505

J. Jiang, J. B. Biggins,  
J. S. Thorson\* ..... 1550–1553

Expanding the Pyrimidine  
Diphosphosugar Repertoire:  
The Chemoenzymatic Synthesis of  
Amino- and Acetamidogluco-  
pyranosyl Derivatives

**Stichwörter:** Enzymkatalyse •  
Glycosylphosphat • Nucleotide •  
Synthesemethoden • Transferasen

**Die  $N_2$ -Koordination an die  $Fe_7MoS_9$ -Cofaktoren von Nitrogenase** wird seit langem als ein Schlüsselschritt der biologischen  $N_2$ -Fixierung betrachtet, aber bisher ist es nie gelungen, diesen Schritt unter milden Bedingungen mit synthetischen Metall-Schwefel-Komplexen zu modellieren. Der Titelkomplex **2** ist ein erstes Beispiel. Er bildet sich aus  $N_2$  und der  $CH_3CN$ -Vorstufe **1** unter Normalbedingungen [Gl. (1)].



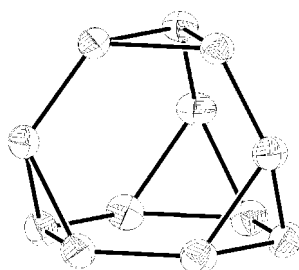
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1505–1507

D. Sellmann,\* B. Hautsch, A. Rösler,  
F. W. Heinemann ..... 1553–1555

$[Ru(N_2)(P\text{t}Pr_3)(N_2Me_2S_2)]$ :  
Coordination of Molecular  $N_2$  to Metal  
Thiolate Cores under Mild Conditions

**Stichwörter:** Distickstoffkomplexe •  
N-Liganden • Ruthenium •  
S-Liganden • Stickstoff-Fixierung

**Kappt man die vier Spitzen eines Tetraeders**, so gelangt man zur Struktur von  $Ge_{12}^{12-}$ , dem größten isolierten Cluster eines Elements der 14. Gruppe (siehe Bild). Dieser Cluster liegt in der salzartigen Zintl-Phase  $RbLi_7Ge_8$  vor. Durch Erhitzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis wurde diese Verbindung erhalten.



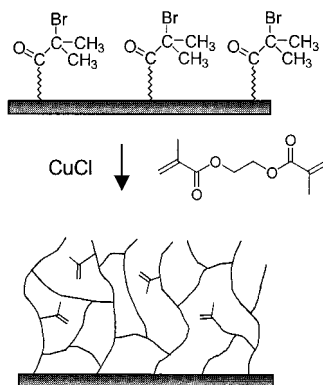
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1507–1510

S. Bobev, S. C. Sevov\* ..... 1555–1558

Synthesis and Characterization of  
 $RbLi_7Ge_8$  with Isolated  $closo-[Li_4Ge_{12}]^{8-}$   
Ions, Lithium-Capped Truncated  
Tetrahedra of  $Ge_{12}^{12-}$

**Stichwörter:** Clusterverbindungen •  
Festkörperstrukturen • Germanium •  
Lithium • Zintl-Phasen

**Oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation** von Ethylenglycoldimethacrylat bei Raumtemperatur führt zu homogenen quervernetzten Polymerfilmen (siehe Bild). Bei dieser „lebenden“ Reaktion findet keine Polymerisation in der Lösung statt, sodass Physisorption verhindert wird und einheitliche quervernetzte Filme mit kontrollierbaren Filmdicken zwischen 3 und 300 nm entstehen.



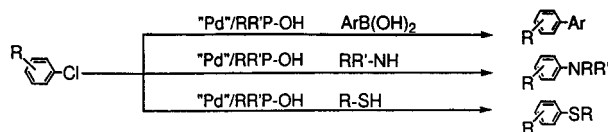
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1510–1512

W. Huang, G. L. Baker,\*  
M. L. Bruening\* ..... 1558–1560

Controlled Synthesis of Cross-Linked  
Ultrathin Polymer Films by Using  
Surface-Initiated Atom Transfer Radical  
Polymerization

**Stichwörter:** Atom-Transfer-Radikal-  
Polymerisation • Dünne Filme •  
Oberflächenchemie • Polymerisationen •  
Radikale

**Schnell und regioselektiv** verläuft die nucleophile Substitution an nicht aktivierten Arylchloriden mit Phosphinigsäure(RR'POH)-Metall-Komplexen (siehe Bild), für die luftstabile Phosphanoxide (RR'P(O)H) sehr geeignete Liganden-Vorstufen sind. Diese Methode kann in leistungsfähigen Katalysezyklen genutzt werden, bei denen C-C-, C-N- und C-S-Bindungen gebildet werden.



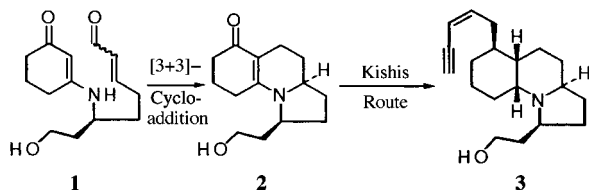
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1513–1516

G. Y. Li\* ..... 1561–1564

The First Phosphine Oxide Ligand Precursors for Transition Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions: C–C, C–N, and C–S Bond Formation on Unactivated Aryl Chlorides

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Kreuzkupplungen • Palladium • Phosphanoxide

**Komplexe Piperidin-Derivate** wie **2** wurden durch eine formale intramolekulare [3+3]-Cycloaddition aus vinylogenen Amiden mit angeknüpfter Enal-Einheit des Typs **1** erhalten. Der praktische Nutzen dieser Methode wurde anhand einer formalen Totalsynthese von (+)-Gephyrotoxin **3** demonstriert.



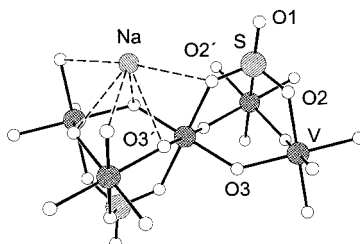
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1516–1518

L.-L. Wei, R. P. Hsung,\* H. M. Sklenicka, A. I. Gerasuto ..... 1564–1566

A Novel and Highly Stereoselective Intramolecular Formal [3+3]Cycloaddition Reaction of Vinylogous Amides Tethered with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes: A Formal Total Synthesis of (+)-Gephyrotoxin

**Stichwörter:** Alkaloide • Amide • Cycloadditionen • Elektrocyclische Reaktionen • Synthesemethoden

**Eine dominante ferromagnetische Austauschwechselwirkung** zwischen den magnetischen Zentren des Kagomé-Gitters der Titelverbindung erfolgt über die verbrückenden Hydroxygruppen (siehe Ausschnitt aus der Struktur) – im Unterschied zum antiferromagnetischen Austausch bei Jarosit und seinen Derivaten. Der Ferromagnetismus beruht wahrscheinlich auf der  $d^2$ -Konfiguration der  $V^{III}$ -Zentren.

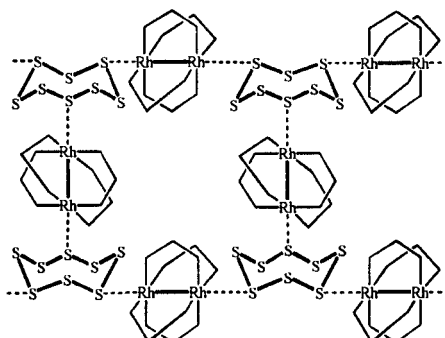


D. Grohol, D. Papoutsakis, D. G. Nocera\* ..... 1567–1569

$NaV_3(OH)_6(SO_4)_2$ : A Kagomé-Type Vanadium(III) Compound with Strong Intralayer Ferromagnetic Interactions

**Stichwörter:** Ferromagnetismus • Hydrothermalsynthesen • Jarosit • Magnetische Eigenschaften • Vanadium

**Neutrale  $S_8$ -Ringe koordinieren an Übergangmetallzentren** – dies wurde erstmals strukturell abgesichert.  $[Rh_2(O_2CCF_3)_4](S_8)_n$ , das Monoaddukt, liegt als eine eindimensionale Polymerkette vor, in der sich Tetraakis(trifluoracetato)dirhodium(II) und zweizählig überbrückend koordinierende  $S_8$ -Ringe abwechseln;  $[Rh_2(O_2CCF_3)_4]_3(S_8)_2$  weist dagegen eine pseudo-zweidimensionale bandartige Struktur auf, bei der alle cyclo- $S_8$ -Liganden dreizählig koordinieren (siehe Bild).



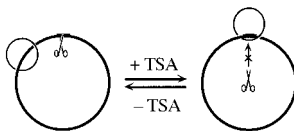
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1521–1523

F. A. Cotton,\* E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina ..... 1569–1571

Neutral Cyclooctasulfur as a Polydentate Ligand: Supramolecular Structures of  $[Rh_2(O_2CCF_3)_4]_n(S_8)_m$  ( $n:m = 1:1, 3:2$ )

**Stichwörter:** Carboxylatliganden • Rhodium • S-Liganden • Strukturaufklärung • Supramolekulare Chemie

**Ein molekulares Vorhängeschloss:** Durch ligan-  
deninduzierte Tripelhelixbildung lässt sich ein  
ringförmiges Oligonucleotid in hohen Ausbeuten  
wie ein Kettenglied an ein superspiralisiertes  
Plasmid anknüpfen. Dabei können die nichtkova-  
lenten Wechselwirkungen in der supramolekularen Struktur durch ein Triplex-  
stabilisierendes Agens (TSA) beeinflusst werden (siehe Bild). Das ringförmige  
Oligonucleotid dient somit als ein nichtkovalent gebundener Angriffspunkt zur  
Plasmidfunktionalisierung.



T. Roulon, C. Hélène,  
C. Escudé\* ..... 1571–1574

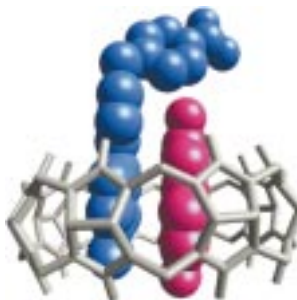
A Ligand-Modulated Padlock  
Oligonucleotide for Supercoiled Plasmids

**Stichwörter:** Catenane •  
DNA-Strukturen • Helicale Strukturen •  
Oligonucleotide •  
Supramolekulare Chemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1523–1526



**Selektiv eingeschlossen werden zwei verschiedene  
Moleküle** in Cucurbit[8]uril, und es entsteht ein  
stabiler ternärer 1:1:1-Komplex, der durch Rönt-  
genstrukturanalyse charakterisiert wurde (siehe  
Bild). Der Einbau des Hetero-Gast-Paares (blau:  
Pyridinium-Derivat und pink: 2,6-Dihydroxynaph-  
thalin) in den Wirt wird durch Charge-Transfer-  
Wechselwirkungen zwischen dem elektronenrei-  
chen und dem elektronenarmen Gastmolekül ge-  
steuert und stabilisiert.



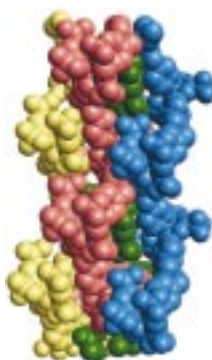
H.-J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon, E. Lee,  
J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi,  
K. Kim\* ..... 1574–1577

Selective Inclusion of a Hetero-Guest Pair  
in a Molecular Host: Formation of Stable  
Charge-Transfer Complexes in  
Cucurbit[8]uril

**Stichwörter:** Einschlussverbindungen •  
Ladungstransfer • Strukturaufklärung •  
Supramolekulare Chemie •  
Wirt-Gast-Systeme

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1526–1529

**Eine koordinationsgesteuerte Selbstorganisation**  
von Mangan(II)-Zentren und 1,3-Bis(4-pyridyl)-  
propan führt im festen Zustand zur Bildung von  
elektronisch neutralen homochiralen Helices  
(siehe Bild), die als Templat für sich selbst wirken,  
sowie zu geschlossenen Ringstrukturen und race-  
mischen Mischungen von Helices, in Abhängigkeit  
von anwesenden Gastmolekülen wie Benzol und  
1,2-Diphenylethan.



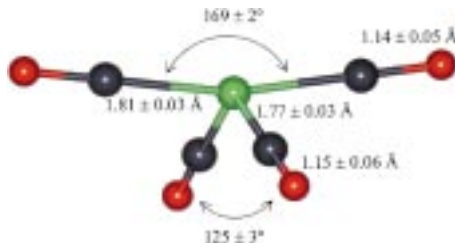
F. M. Tabellion, S. R. Seidel, A. M. Arif,  
P. J. Stang\* ..... 1577–1580

Template and Guest Effects on the Self-  
Assembly of a Neutral and Homochiral  
Helix

**Stichwörter:** Helicale Strukturen •  
Kristall-Engineering • Mangan •  
Supramolekulare Chemie •  
Wirt-Gast-Systeme

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1529–1532

**Ultrakurze Elektronenpulse** sind  
die Grundlage für die UED-Metho-  
de (ultrafast electron diffraction).  
Sie diente zur Untersuchung der  
Struktur der transienten Spezies  
[Fe(CO)<sub>4</sub>] (siehe Bild), die durch  
CO-Eliminierung aus [Fe(CO)<sub>5</sub>]  
entsteht. Die Experimente belegen,  
dass das erzeugte [Fe(CO)<sub>4</sub>], zumin-  
dest während der ersten 200 Pico-  
sekunden, im <sup>1</sup>A<sub>1</sub>-Zustand und nicht  
im <sup>3</sup>B<sub>2</sub>-Grundzustand vorliegt.



H. Ihee, J. Cao,  
A. H. Zewail\* ..... 1580–1584

Ultrafast Electron Diffraction of  
Transient [Fe(CO)<sub>4</sub>]: Determination of  
Molecular Structure and Reaction  
Pathway

**Stichwörter:** Carbonylliganden •  
Eisen • Elektronenbeugung •  
Laserspektroskopie •  
Zwischenstufen

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1532–1536

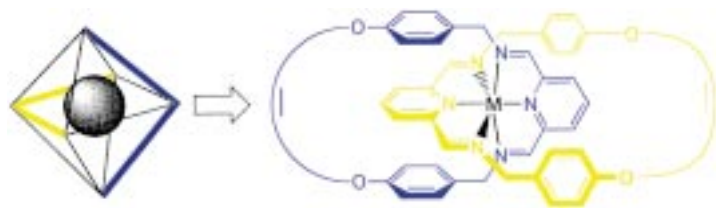
**Verstärkte Fluoreszenzemission** von 2,6-Diarylpyridinen durch konformative Einschränkung in Kombination mit induziertem Charge-Transfer: mithilfe dieser einfachen Fluorophore lässt sich hervorragend durch Helligkeits- und Farbänderung die Bindung an Alkali- und Erdalkalimetallionen nachweisen (siehe Bild; von links nach rechts: kein Metall,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1536–1538

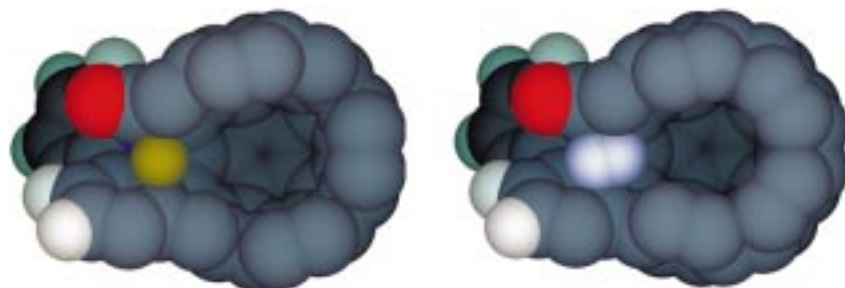


**Die Ringform der Zukunft:** Hier werden die ersten Mitglieder einer neuen Familie einfach herzustellender oktaedrischer Analoga der tetraedrischen Catenate von Sauvage vorgestellt (siehe Schema).  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1538–1542

**Molekulare Chirurgie** könnte man die Methode nennen, mit der ein Fullerenegest mit einer Öffnung versehen wurde, groß genug, um kleine Moleküle durchwandern zu lassen. Der Ein- und Austritt von He und  $\text{H}_2$  in das geöffnete Fulleren (links bzw. rechts im Bild) wurde NMR-spektroskopisch und mit theoretischen Methoden untersucht.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1543–1546



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).

J. V. Mello, N. S. Finney\* .... 1584–1586

Dual-Signaling Fluorescent Chemosensors Based on Conformational Restriction and Induced Charge Transfer

**Stichwörter:** Fluoreszenzspektroskopie • Koordinationschemie • Molekulare Erkennung • Sensoren

D. A. Leigh,\* P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong . 1586–1591

Benzylic Imine Catenates: Readily Accessible Octahedral Analogues of the Sauvage Catenates

**Stichwörter:** Catenane • Catenate • Koordinationschemie • Selbstorganisation • Templatsynthesen

Y. Rubin,\* T. Jarrosson, M. D. Bartberger, K. N. Houk,\* G. Schick, M. Saunders,\* R. J. Cross\* ..... 1591–1594

Insertion of Helium and Molecular Hydrogen Through the Orifice of an Open Fullerene

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Fullerene • Helium • Wasserstoff • Wirt-Gast-Systeme

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**Stimulating Concepts in Chemistry**

Fritz Vögtle, J. Fraser Stoddart, Masakatsu Shibasaki

R. Faust ..... 1595

**Supramolecular Chemistry**

Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood

R. Reichenbach-Klinke, B. König .. 1596

**Experimental Organic Chemistry**

Daniel R. Palleros

I. Büchner ..... 1597

**Bioorganic Chemistry**

Ulf Diederichsen, Thisbe K. Lindhorst

D. Gani ..... 1598

**Metabolic Pathways of Agrochemicals**

Terry R. Roberts, David H. Hutson

A. Trebst ..... 1599



<http://www.onlineethics.org>  
[cwhitbeck@onlineethics.org](mailto:cwhitbeck@onlineethics.org)

Verantwortung in der Forschung

N. Chonacky, N. Turro ..... 1600

## SERVICE

- |   |      |                     |      |
|---|------|---------------------|------|
| • VIPs  | 1364 | • Stichwortregister | 1602 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—<br/>A European Journal</i> | 1378 | • Autorenregister   | 1603 |
| • Stellenanzeigen                                     | A57  | • Vorschau          | 1604 |
| • Veranstaltungen                                     | 1379 |                     |      |

Heft 7, 2001 wurde am 27. März online veröffentlicht.

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse  
ab 1995 und alle deutschen ab 1998  
finden Sie im WWW unter  
<http://www.angewandte.de>