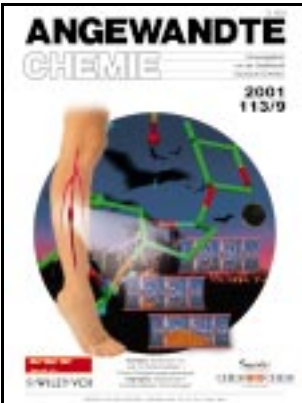


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

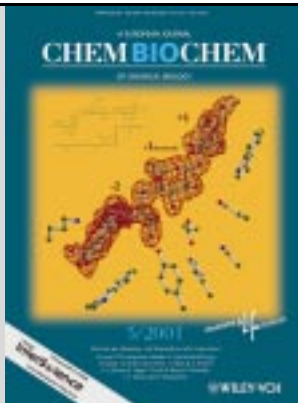
2001
113/9

Seite 1605 – 1838



**ANGEWANDTE
CHEMIE**
2001
113/9

**Dieser Ausgabe der Angewandten Chemie
ist ChemBioChem 5/2001 beigeheftet.**



CHEMBIOCHEM
5/2001

TITELBILD

Das Titelbild zeigt, wie sich eine Thrombose in tief liegenden Venen des Oberschenkels entwickelt: Ein Blutstau infolge einer langsamen, turbulenten Blutströmung kann in Verbindung mit einer übermäßig starken Gerinnung, wie sie z.B. bei Operationen auftritt, zu einem Thrombus führen. Das synthetische sulfatierte Pentasaccharid, von dem ein Abschnitt gezeigt ist, wirkt durch Aktivierung des Plasmaproteins Antithrombin III antithrombotisch. Konformativ fixierte Monosaccharide wurden nun synthetisiert, anhand derer nachgewiesen wurde, dass L-Iduronsäure, ein Bestandteil des Pentasaccharids, eine ungewöhnliche verzerrte Konformation annehmen muss, um Antithrombin III zu aktivieren. Derartige konformative Effekte sind möglicherweise auch zur Erklärung der einzigartigen biologischen Eigenschaften von Glycosaminoglycanen heranzuziehen, die ebenfalls L-Iduronsäure enthalten. Im Hintergrund des Bildes ist ein Schwarm Vampire gezeigt, die vom Pentasaccharid angezogen werden. Die Bezeichnung Vampir stammt vom französischen Naturforscher Georges Louis Leclerc Comte de Buffon (1707–1788), der diesen Namen 1761 südamerikanischen, Blut saugenden Fledermäusen (lateinischer Name *desmodus rotundus*) gab. Diese Fledermäuse greifen bisweilen Vieh und vereinzelt auch schlafende Menschen an. Zwar enthält die Speichelflüssigkeit der Vampire ein Antikoagulan, doch würden sie auch das oben erwähnte Pentasaccharid gut nutzen können, um das Blut leichter aus den Venen zu saugen. Mehr über diese für Vampire nützliche Verbindung finden Sie in der Zuschrift von Petitou, Sinaï et al. auf S. 1723 ff.



Das Zusammenspiel von Kohlenhydratchemie und Totalsynthese gehörte sicherlich zu den aufregendsten Aspekten der Organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten. Hier werden Beiträge vorgestellt, die die Arbeitsgruppe des Hauptautors vor allem auf dem Gebiet der chemischen Synthese und der biologischen Chemie der Kohlenhydrate leisten konnte, insbesondere bei der Nutzung von Kohlenhydraten als Ausgangsverbindungen für Totalsynthesen, der Entwicklung neuer Syntheseverfahren für Kohlenhydrate, der Synthese komplexer Oligosaccharide in Lösung und an fester Phase sowie der Verwendung von Kohlenhydrat-Templaten als Grundkörper für Peptidmimetika und andere interessante Verbindungen.

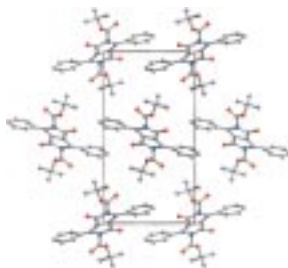
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1576–1624

K. C. Nicolaou,*
H. J. Mitchell 1624–1672

Abenteuer in der Kohlenhydratchemie:
Synthesestrategien, Synthesemethoden,
Moleküldesign und biologische Chemie

Stichwörter: Glycosylierungen •
Kohlenhydrate • Naturstoffe •
Synthesemethoden • Totalsynthesen

Da viele Materialien nicht in Form von Einkristallen, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet wären, hergestellt werden können, müssen zur Aufklärung ihrer Struktur Pulverbeugungsverfahren eingesetzt werden. Die direkte Bestimmung einer Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten ist allerdings mit einer Vielzahl von Schwierigkeiten verknüpft. In den letzten Jahren wurden wichtige Fortschritte bei der Entwicklung von Methoden erzielt, mit denen man diese Schwierigkeiten bewältigen kann. Neben einer Übersicht über die neuesten Entwicklungen bei diesen Methoden werden im Beitrag anhand von vielen Beispielen aus unterschiedlichsten Gebieten der Chemie und der Materialwissenschaften die heute bestehenden Möglichkeiten zur Auswertung von Pulverbeugungsdaten zur Strukturbestimmung behandelt. Das Bild zeigt exemplarisch die direkt aus Pulverbeugungsdaten erhaltene Struktur der β -Phase von 1,4-Dioxo-2,5-di-*tert*-butoxycarbonyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol.



K. D. M. Harris,* M. Tremayne,
B. M. Kariuki 1674–1700

Neue Fortschritte bei
Strukturbestimmungen durch Röntgen-
Pulverdiffraktometrie

Stichwörter: Pulverdiffraktometrie •
Röntgenbeugung • Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1626–1651

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“ abgerufen werden.

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*

Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions

T. Kusakawa, M. Yoshizawa, ♦
M. Fujita*

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

D. Lentz,* S. Willemsen

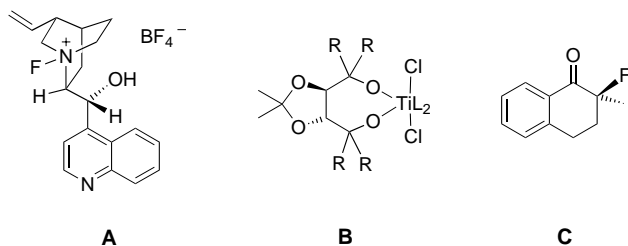
Natürliche $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse erlauben die Zuordnung von Terpe-
nen zur Methylerythritphosphat- oder zur Mevalonat-Route: dynamische
Ressourcennutzung in induzierten Pflanzen

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

Der molekularen Erkennung auf der Spur: die duale Funktion von Pseudo-
prolinen für das Design von SH3-Liganden

G. Tuchscherer,* D. Grell,
Y. Tatsu, P. Durieux,
J. Fernandez-Carneado,
B. Hengst, C. Kardinal, S. Feller*

Enantioselektive Fluorierungen leicht gemacht! Chirale *N*-F-Ammoniumsalze wie **A** oder chirale Komplexe **B** als Katalysatoren (L = Ligand) erweitern die Substratbandbreite elektrophiler Fluorierungen. Ausgehend von prochiralen Substraten ermöglichen sie effiziente Zugänge zu chiralen Fluorverbindungen wie **C**. Fluorierte stereogene Zentren können auch unter Chrom-Salen-Katalyse durch eine nucleophile Epoxidöffnung aufgebaut werden.



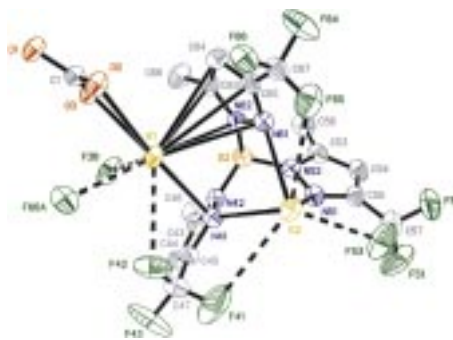
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1653–1656

K. Muñoz * 1701–1704

Fortschritte bei enantioselektiven Fluorierungsreaktionen: von chiralen *N*-Fluorammonium-Salzen und Übergangsmetallkatalysatoren

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Asymmetrische Synthesen • Fluororganische Verbindungen • Homogene Katalyse • Übergangsmetalle

Vielseitiger als bisher bekannt sind die Koordinationsmöglichkeiten von Tris(pyrazolyl)borat-Liganden (Skorpionaten). Aktuelle Arbeiten auf diesem Gebiet liefern nicht nur neue Erkenntnisse zu den elektronischen Effekten, sondern belegen auch erstmals hohe und niedrige Haptizitäten sowie neuartige Koordinationsweisen, wie die π -Koordination eines Pyrazolylrings an Kalium (siehe Struktur). Durch originelle Synthesewege konnte darüber hinaus das Spektrum nützlicher Liganden beträchtlich erweitert werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1656–1660

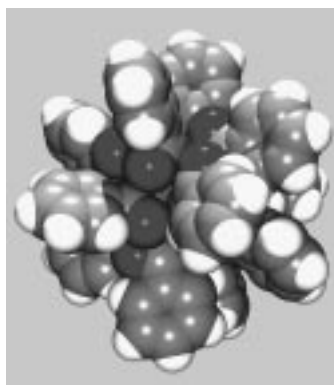
F. T. Edelmann 1704–1708

Vielseitige Skorpionate – neue Möglichkeiten in der Koordinationschemie der Polypyrazolylborat-Liganden

Stichwörter: Iridium • Kupfer • Pyrazolylborate • Rhodium • Samarium

ZUSCHRIFTEN

Vollständig veresterte B_{12} -Ikosaeder erhält man durch die Reaktion von $[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid. Die entstehenden „Closomere“, bei denen jede Clusterecke einen organischen Estersubstituenten trägt, können getarnte Module mit variabler Größe, Gestalt, Ladung, Hydrophobie usw. zur Verfügung stellen und sind die ersten Beispiele für dieses chemische Strukturmotiv. Das Bild zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse des Dodecabenzoat-Derivats.



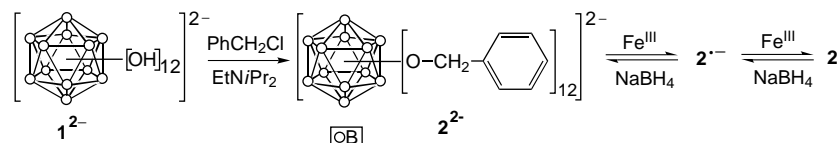
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1662–1664

A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne * 1710–1712

Zwölfache Funktionalisierung eines Ikosaeders durch vollständige Veresterung von $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$: 12(12)-Closomere

Stichwörter: Bor • Borane • Closomere • Clusterverbindungen • Veresterungen

Durch Per-O-benzilylierung von $[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ 1^{2-} mit Benzylchlorid und anschließende Oxidation mit zwei Äquivalenten Fe^{III} gelang die Synthese von **2**, dem Per(benzyloxy)-Derivat von *hypercloso*- $B_{12}H_{12}$ (siehe Schema). Verbindung **2** wurde ^{11}B -NMR- und elektronenspektroskopisch, massenspektrometrisch, cyclovoltammetrisch und röntgenographisch charakterisiert.



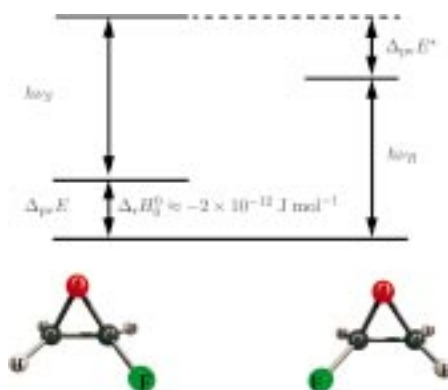
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1664–1667

T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan,
M. F. Hawthorne * 1713–1715

Dodeca(benzyloxy)dodecaboran
 $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$: ein stabiles *hypercloso*-
 $B_{12}H_{12}$ -Derivat

Stichwörter: Bor • Borane •
Closomere • Clusterverbindungen •
Elektronenmangelverbindungen

Entgegen der weithin akzeptierten Vorstellung sagt die elektroschwache Quantenchemie voraus, dass sich die Bildungsenthalpien, die Strukturen sowie die Mikrowellen- und IR-Spektren der beiden Enantiomere chiraler Verbindungen unterscheiden. Das (*R*)-Enantiomer von Fluoroxiran ist einer Rechnung zufolge $-2 \times 10^{-12} \text{ J mol}^{-1}$ stabiler als das (*S*)-Enantiomer, und die relativen IR-Frequenzverschiebungen betragen $\leq 10^{-18}$ (siehe Schema). Trotz dieses geringen Effekts könnte sich diese erst kürzlich synthetisierte Verbindung für grundlegende Experimente und Rechnungen zur Paritätsverletzung in chiralen Molekülen als nützlich erweisen, da ihr Schwingungsrotationsspektrum wegen ihrer starren, cyclischen Struktur aus nur leichten Atomen recht einfach ist.



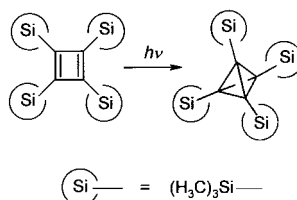
R. Berger, M. Quack,*
J. Stohner 1716–1719

Paritätsverletzung in Fluoroxiran

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Chiralität •
Elektroschwache Quantenchemie •
Oxirane • Paritätsverletzung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1667–1670

Ein Weg zum unsubstituierten Tetraeder? Eine Option bietet das Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat, welches aus dem entsprechenden Cyclobutadien durch Bestrahlung hergestellt wurde (siehe Schema). Hieraus könnte über Tetralithiotetraeder vielleicht Tetraeder selbst zugänglich sein.



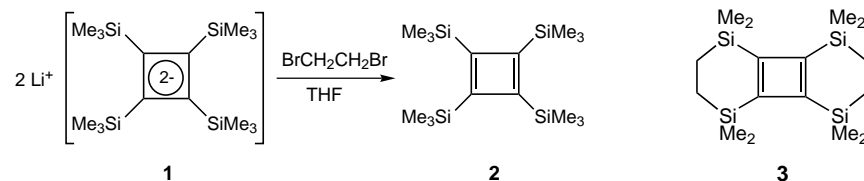
G. Maier,* J. Neudert,
O. Wolf 1719–1720

Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien und
Tetrakis(trimethylsilyl)tetraeder

Stichwörter: Cycloalkene •
Diazoverbindungen • Ketenimine •
Kleinringssysteme • Photochemie •
Tetraedrane

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1674–1675

Nicht länger als eine Minute darf die Oxidation des Dianions **1** mit 1,2-Dibromethan dauern, um reines Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **2** zu erhalten (siehe Schema). Auf gleiche Weise wurde das überbrückte Cyclobutadien-Derivat **6** hergestellt, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte; es hat eine rechteckige Struktur mit lokalisierten C-C-Doppelbindungen.



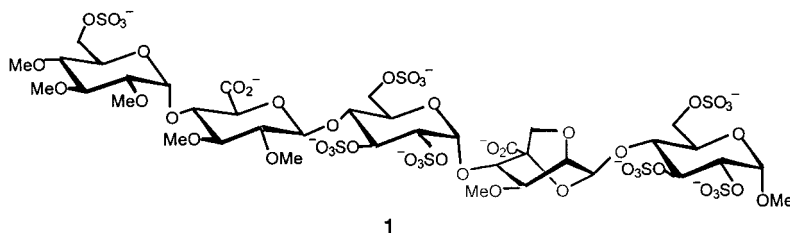
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1675–1677

A. Sekiguchi,* M. Tanaka, T. Matsuo,
H. Watanabe 1721–1723

Von einem Cyclobutadien-Dianion zu
einem Cyclobutadien: Synthese und
strukturelle Charakterisierung eines
tetrasilylsubstituierten Cyclobutadiens

Stichwörter: Carbanionen •
Cycloalkene • Festkörperstrukturen •
Kleinringssysteme • Oxidationen

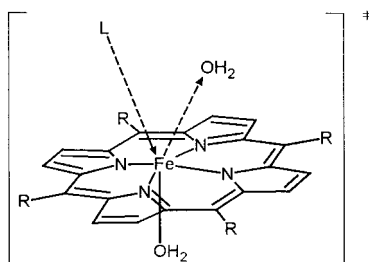
Die konformative Flexibilität der L-Iduronsäure ist die Schlüsseleigenschaft dieser typischen Komponente von Heparin. Drei Pentasaccharide wurden nun synthetisiert, die Analoga des aktiven Bereichs von Heparin sind und in denen die einzelne L-Iduronsäure in der 1C_4 -, der 4C_1 - bzw. der 2S_0 -Form fixiert ist. Nur die 2S_0 -Variante **1** konnte die inhibierende Wirkung von Antithrombin auf den Blutkoagulationsfaktor Xa deutlich erhöhen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1670–1673

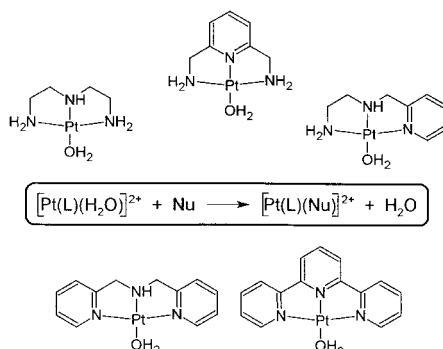


Die Wasseraustauschreaktionen von drei modifizierten Eisen(III)-porphyrinen wurden in saurer Lösung als Funktion von Temperatur und Druck ${}^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die positiven Aktivierungsentropien und Aktivierungsvolumina belegen den Ablauf eines dissoziativen Reaktionsmechanismus (siehe Darstellung des Übergangszustands; L = Nucleophil, H_2O , NO). Ein Vergleich mit bereits bekannten Daten macht deutlich, dass Geschwindigkeit und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen solcher Metalloporphyrinkomplexe durch ihre Wasseraustauschprozesse gesteuert werden.



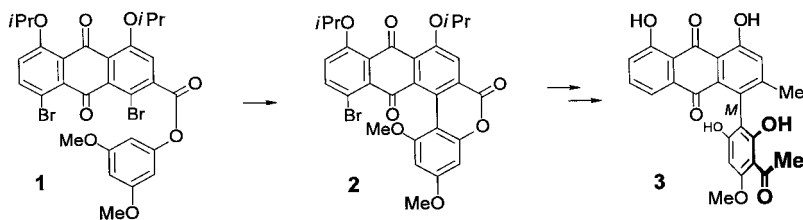
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1678–1680

Um das 10^4 - bis 10^5 -fache übertrifft die Reaktivität des Terpyridin- Pt^{II} -Komplexes diejenige des entsprechenden Dien- Pt^{II} -Komplexes bei nucleophilen Substitutionen. Eine systematische π -Acceptor-Studie an einer Serie von Aquakomplexen (siehe Schema) half, die Ursache für diese außergewöhnliche Beschleunigung zu klären: π -Konjugation!



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1680–1683

Der erste stereoselektive Zugang zu einem axial-chiralen Arylanthrachinon, dem antimalariaaktiven Naturstoff Knipholon **3**, gelang durch Anwendung des „Lacton-Konzeptes“. Schlüsselschritte waren die intramolekulare Kupplung des Bromesters **1** zum konfiguratив noch labilen Biaryl-Lacton **2** und dessen enantioselektive Ringöffnung.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1687–1690

S. K. Das, J.-M. Mallet, J. Esnault, P.-A. Driguez, P. Duchaussoy, P. Sizun, J.-P. Héroult, J.-M. Herbert, M. Petitou,* P. Sinaÿ* 1723–1726

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

Stichwörter: Blutkoagulation • Glycosylierungen • Heparin • Kohlenhydrate • Molekulare Erkennung

T. Schnepf, A. Zahl, R. van Eldik* 1727–1729

Zum Mechanismus der Komplexbildung von wasserlöslichen Eisen(III)-porphyrinen: eindeutige Beweise für einen dissoziativen Wasseraustausch durch eine ${}^{17}\text{O}$ -NMR-Studie unter hohem Druck

Stichwörter: Eisen • Hochdruckchemie • NMR-Spektroskopie • Porphyrinoide • Wasseraustausch

D. Jaganyi, A. Hofmann, R. van Eldik* 1730–1733

Labilitätssteuerung in quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplexen durch elektronische Kommunikation zwischen π -Acceptorliganden

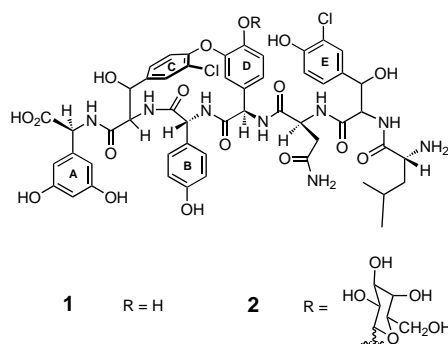
Stichwörter: Dreizählige Liganden • Kinetik • N-Liganden • Platin • Thermodynamik

G. Bringmann,* D. Menche 1733–1736

Erste, atrop-enantioselektive Totalsynthese der axial-chiralen Phenylanthrachinon-Naturstoffe Knipholon und 6'-O-Methylknipholon

Stichwörter: Atropisomerie • Chinone • Enantiomerentrennung • Naturstoffe • Totalsynthesen

Eine *oxyA*-Austauschmutante von *Amycolatopsis mediterranei* ermöglichte die Isolierung zweier Peptide, SP-1132 **1** und SP-1294 **2**, die an Vancomycin erinnern, aber nur eine Diaryletherbrücke aufweisen. Ihre Strukturen liefern wertvolle Erkenntnisse über die oxidativen Ringüberbrückungsschritte im Verlauf der Biosynthese.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1693–1696

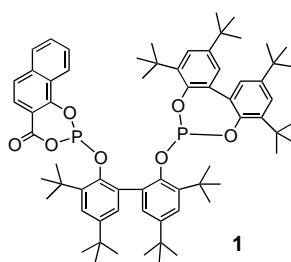
D. Bischoff, S. Pelzer, A. Höltzel,
G. J. Nicholson, S. Stockert,
W. Wohlleben, G. Jung,
R. D. Süssmuth* 1736–1739

Die Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika des Vancomycin-Typs – neue Einblicke in die Abfolge der Ringschlüsse

Stichwörter: Antibiotika • Biaryle • Biosynthese • Glycopeptide • Strukturaufklärung



***n*-Selektivität und Aktivität** bei der Hydroformylierung können mit neuartigen Hybridliganden des Typs **1** mit *O*-Acylphosphitgruppen gleichzeitig gesteigert werden. Diese ermöglichen erstmals die überwiegend *n*-selektive rhodiumkatalysierte Hydroformylierung interner Octene mit technisch relevanten Katalysatoraktivitäten.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1696–1698

D. Selent,* D. Hess, K.-D. Wiese,
D. Röttger, C. Kunze,
A. Börner* 1739–1741

Rhodiumkatalysierte Isomerisierung/Hydroformylierung interner Octene mit neuartigen Phosphorliganden

Stichwörter: Homogene Katalyse • Hydroformylierungen • Isomerisierungen • P-Liganden • Rhodium

Diffusion oder Perfusion – das ist nun nicht mehr die Frage bezüglich des elektroosmotischen Flusses (EOF) in kapillaren Festbetten. Der mit Hilfe spezieller NMR-Methoden nachgewiesene intrapartikuläre EOF legt in der Kapillarelektrochromatographie den Grundstein für eine weitere drastische Steigerung der Trennleistung, Massensensitivität und Analysengeschwindigkeit. Elektrokinetische Perfusionsphänomene in porösen Materialien spielen auch in anderen Bereichen eine wichtige Rolle wie etwa bei der Entwässerung von Abfallschlacken oder der Dekontaminierung belasteter Böden.

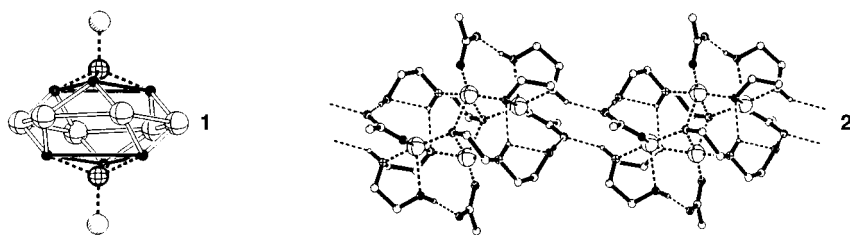
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1684–1687

U. Tallarek,* E. Rapp, H. Van As,
E. Bayer 1741–1745

Untersuchungen zur elektroosmotischen Perfusion in kapillaren Festbetten

Stichwörter: Analytische Methoden • Elektroosmotischer Fluss • Flüssigkeitschromatographie • Massentransfer • NMR-Spektroskopie

Templateeffekte kontra Wasserstoffbrücken bei der Selbstorganisation: Wie geplant, entstand das Gerüst des molekularen Kreisels $[(\text{NaBr})_2 \cap \text{Cu}_6\{(\text{2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2)_6\}]$ **1** bei der Umsetzung eines *N*-substituierten Diethanolamins mit einem Kupfer(II)-Salz und Natriumbromid. Überraschend war hingegen die Bildung des 1D-Koordinationspolymers $1\text{D-}\infty[\text{Cu}_4\{\text{H}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]\}_4(\text{OAc})_4]$ **2** mit einem unsubstituierten Diethanolamin. Die Entstehung von **2** ist ein weiteres beeindruckendes Beispiel für die Fähigkeit der Natur, Wasserstoffbrücken virtuos einzusetzen.



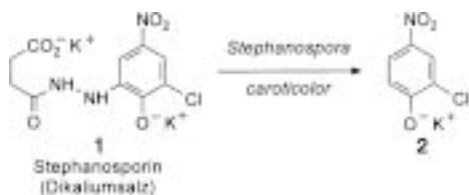
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1700–1703

R. W. Saalfrank,* I. Bernt,
F. Hampel 1745–1748

Metallacoronate oder eindimensionale Polymere durch Selbstorganisation – Einfluss von Templaten und Wasserstoffbrücken auf die Produktbildung

Stichwörter: Koordinationschemie • Kupfer • Metallakronenether • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

Eher einem industriellen Fungizid ähnlich als einem Naturstoff ist die Titelverbindung, die als Kaliumsalz in der Karottentrüffel, *Stephanospora caroticolor*, vorkommt und für deren orangerote Farbe verantwortlich ist (siehe Bild). Bei Verletzung der Fruchtkörper geht **1** unter Verlust der Seitenkette in das toxische 2-Chlor-4-nitrophenolat **2** über.



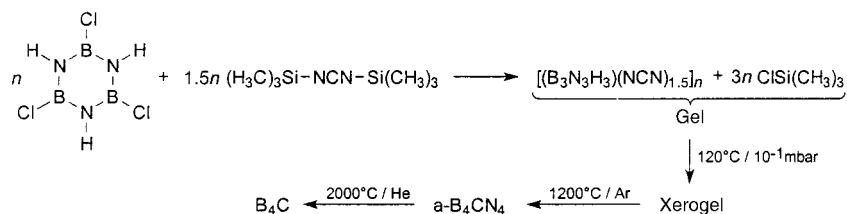
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1704–1705

M. Lang, P. Spiteller, V. Hellwig,
W. Steglich* 1749–1751

Stephanosporin, ein „spurloser“
Vorläufer von 2-Chlor-4-nitrophenol im
Bauchpilz *Stephanospora caroticolor*

Stichwörter: Naturstoffe •
Nitroverbindungen •
Organochlorchemie • Phenole • Pilze

B-Trichlorborazin reagiert mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid zu nichttoxischen Gelen (siehe Schema). Die Xerogele bestehen aus Borazinringen, welche durch Carbodiimidgruppen vernetzt sind. Pyrolysen bei 1200°C liefern amorphe Keramiken der Zusammensetzung $\text{BC}_{0.23}\text{N}_{1.1}\text{Si}_{0.05}\text{H}_{0.09} \approx \text{B}_4\text{CN}_4$. Bei 2000°C entsteht reines B_4C .



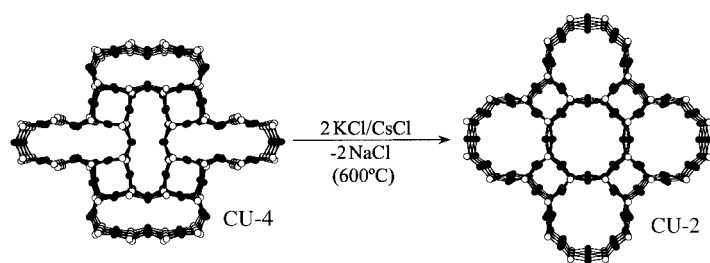
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1698–1700

E. Kroke,* K. W. Völger, A. Klonczynski,
R. Riedel 1751–1753

Eine Sol-Gel-Route zur Synthese von
 B_4C

Stichwörter: Bor • Gele • Keramiken •
Sol-Gel-Prozesse

Aus Achterring- und Sechzehnering-Kanälen mit $5.3 \times 5.3 \text{ \AA}$ bzw. $4.9 \times 17.2 \text{ \AA}$ großen Fenstern besteht die Struktur der neuen CU-4-Phase. Der größere Kanal hat eine elliptische Form; ein Alkalimetallchlorid-Salz dient als Templat. CU-4 ist strukturell verwandt mit CU-2 (siehe Bild); es kann durch eine Ionenaustauschreaktion bei 600°C in CU-2 überführt werden.



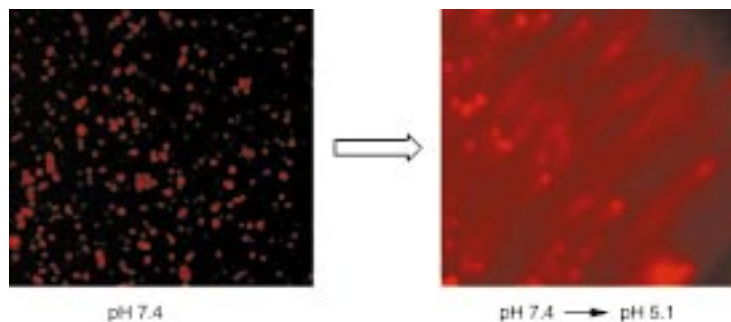
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1690–1693

Q. Huang, S.-J. Hwu,*
X. Mo 1754–1756

Die Hochtemperatursynthese einer
Verbindung mit offenem Gerüst aus einer
Salzschmelze: $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$
(CU4)

Stichwörter: Cuprate •
Festkörperstrukturen • Mikroporosität •
Templat-synthesen • Zeolithanaloga

Mikrokügelchen aus einem neuen Poly(β -aminoester) zersetzen sich langsam bei pH 7.4 (fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, links), aber lösen sich schnell bei pH-Werten unter 6.5 (rechts); so kann schnell und quantitativ das darin eingeschlossene Material freigesetzt werden. Da die winzigen Kügelchen sich bei einem pH-Wert lösen, der innerhalb des intrazellulären pH-Bereiches liegt, könnten sie als intrazelluläre Wirkstoff-Vehikel eingesetzt werden.



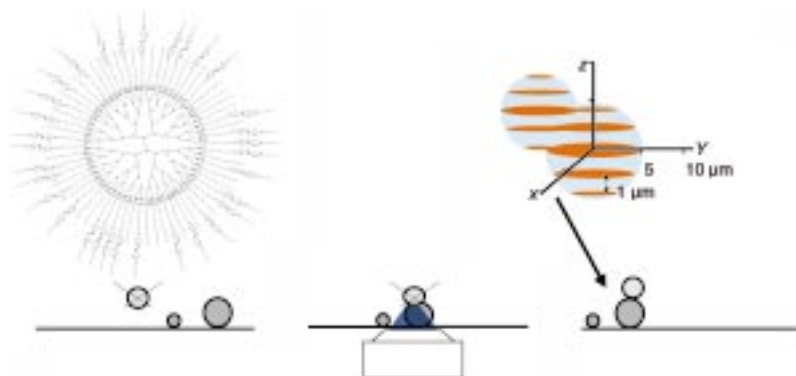
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1707–1710

D. M. Lynn, M. M. Amiji,
R. Langer* 1757–1760

pH-Responsive Polymer Microspheres:
Rapid Release of Encapsulated Material
within the Range of Intracellular pH

Stichwörter: Kontrollierte Freisetzung •
Mikrokügelchen • Polymere •
Protonierungen • Wirkstoff-Forschung

Mikrometergroße Billardkugeln oder aber Stäbe können aus vesikelartigen Systemen gebildet werden, die sich um einen Polypropylenimin-Dendrimerkern aufbauen. Das Design der Dendrimere erlaubt eine Feineinstellung der physikalischen Eigenschaften der Vesikel, sodass sie entweder wie Billardkugeln gegeneinander stoßen oder zu Stabstrukturen verschmelzen (siehe Bild).



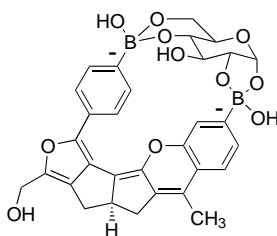
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1710–1714

G. C. Dol, K. Tsuda, J.-W. Weener,
M. J. Bartels, T. Asavei, T. Gensch,
J. Hofkens, L. Latterini,
A. P. H. J. Schenning, B. W. Meijer,
F. C. De Schryver* 1760–1764

Merging of Hard Spheres by
Phototriggered Micromanipulation

Stichwörter: Dendrimere •
Photochemie • Selbstorganisation •
Vesikel

Mit mehr als 400-facher Selektivität wird Glucose gegenüber Galactose, Mannose und Fructose von einem Rezeptor erkannt, der mit dem Computerprogramm CAVEAT entworfen wurde. Dabei wurden die Boronsäurereste so positioniert, dass die Bildung cyclischer Boronate mit den Hydroxygruppen an den 1,2- sowie 4,6-Positionen von α -D-Glucopyranose sehr leicht verläuft (siehe Bild). Die Fluoreszenz des Rezeptors nimmt nach Bindung von Glucose um 50 % ab.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1714–1718

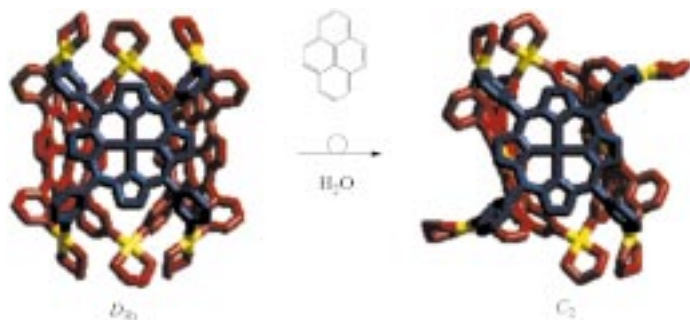
W. Yang, H. He,
D. G. Drueckhammer* 1764–1768

Computer-Guided Design in Molecular
Recognition: Design and Synthesis of a
Glucopyranose Receptor

Stichwörter: Bor • Molecular Modeling •
Molekulare Erkennung • Rezeptoren •
Sensoren



Eine prismenartige Hohlraumstruktur baut sich aus drei pyridylsubstituierten Porphyrin-„Platten“ auf, die durch sechs Pd^{II}-Ionen verknüpft werden. Eine drastische Strukturänderung (Symmetrieänderung von D_{3h} nach C_2) wird durch die Aufnahme von Pyren ausgelöst.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1718–1721

N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita,*
S. Sakamoto, K. Yamaguchi 1768–1771

A Porphyrin Prism: Structural Switching
Triggered by Guest Inclusion

Stichwörter: Palladium •
Porphyrinoide • Selbstorganisation •
Supramolekulare Chemie •
Wirt-Gast-Systeme



Ein enger elektrischer Kontakt besteht zwischen einem substituierten Polymetaphenylenvinyl (PmPV) und einem Bündel von Einzelwand-Nanoröhren (SWNT), wie durch kraftmikroskopische, optische und elektronische Messungen an isolierten SWNT/PmPV-Strukturen (siehe Bild) gezeigt wurde. Mithilfe von PmPV könnten SWNTs möglicherweise einfach „funktionalisiert“ werden, ohne deren elektrischen Eigenschaften zu stören.



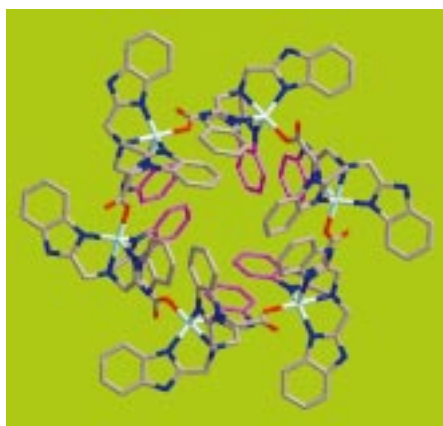
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1721–1725

A. Star, J. F. Stoddart,* D. Steuerman,
M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong,
X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi,
J. R. Heath* 1771–1775

Preparation and Properties of Polymer-
Wrapped Single-Walled Carbon
Nanotubes

Stichwörter: Leitfähige Materialien •
Molekulare Vorrichtungen •
Nanoröhren • Rasterkraftmikroskopie •
Supramolekulare Chemie

Eine fliegende Untertasse nennen die Autoren den sechskernigen Makrocyclus $[\text{Cu}_6(\text{Acntb})_6]^{6+}$ (siehe Bild), der durch die Reaktion von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit dem Natriumsalz des Tripodliganden Acntb[−] erhalten wurde. Intermolekulare Wasserstoffbrücken sorgen für die Bildung eines offenen nanoporösen Netzwerks, das intra- und intermolekulare (potentielle Wirt-)Hohlräume unterschiedlicher Polarität aufweist. HAcntb = *N*-[*N'*-(Carboxymethyl)benzimidazol-2-ylmethyl]-*N,N*-bis(benzimidazol-2-ylmethyl)-amin.



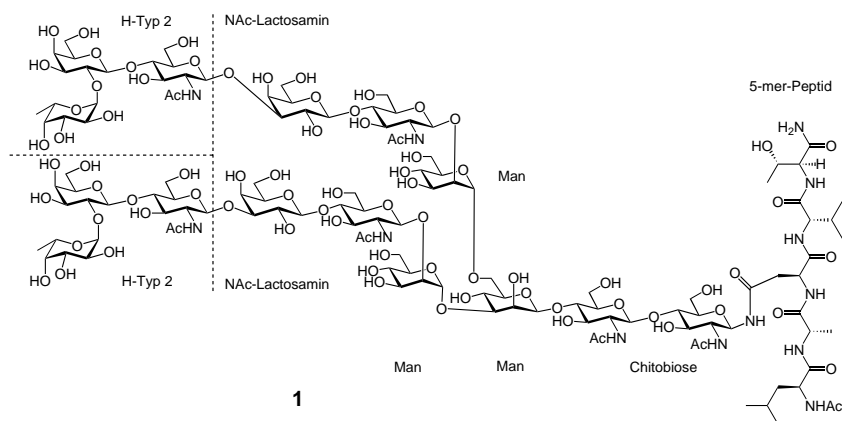
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1725–1728

C.-Y. Su, X.-P. Yang, B.-S. Kang,*
T. C. W. Mak* 1775–1778

T_h -Symmetric Nanoporous Network Built
of Hexameric Metallamacrocycles with
Disparate Cavities for Guest Inclusion

Stichwörter: Kupfer • Makrocyclen •
N-Liganden • Supramolekulare Chemie •
Wasserstoffbrücken

Die AB0-Blutgruppen-Bestimmung beruht auf Glycoproteinen auf der Zelloberfläche. Ein bedeutender Schritt in Richtung der Synthese dieser Verbindungen ist die Laborsynthese eines vollständig funktionalisierten, N-verknüpften Glycopeptids, **1**, das Blutgruppen-Determinanten vom H-Typ enthält.

**1**

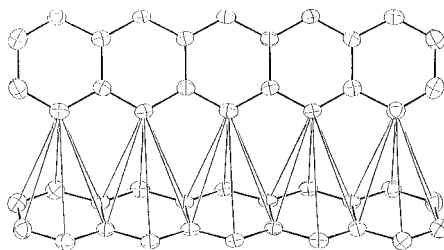
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1728–1732

Z.-G. Wang, X. Zhang, M. Visser,
D. Live, A. Zatorski, U. Iserloh,
K. O. Lloyd,
S. J. Danishefsky* 1778–1782

Toward Fully Synthetic Homogeneous
Glycoproteins: A High Mannose Core
Containing Glycopeptide Carrying Full
H-Type 2 Human Blood Group
Specificity

Stichwörter: Antikörper • Glycale •
Glycopeptide • Glycosylamine •
Totalsynthesen

Eine Beweglichkeit bis zu $10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bei 1.7 K wurde bei einer neuen polymorphen Form von Pentacen festgestellt ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, siehe Bild); bei Raumtemperatur wurden ca. $3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ermittelt. Optische Messungen ergaben eine Bandlücke in der Größenordnung von 2 eV.



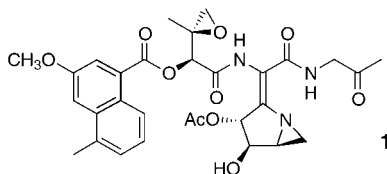
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1732–1736

T. Siegrist,* C. Kloc, J. H. Schön,
B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg,
G. A. Thomas 1782–1786

Enhanced Physical Properties in a
Pentacene Polymorph

Stichwörter: Arene • Halbleiter •
Kristallwachstum • Polymorphie

Eine der widerspenstigsten Syntheszielverbindungen ist das nun erstmals hergestellte antitumorwirksame Azinomycin A **1**. Der Syntheselag ein modulares Konzept zugrunde, das es erlaubte, stereokontrolliert in mehreren konvergenten Routen Bausteine zur Verfügung zu stellen, die dann verknüpft wurden, um schließlich die Cyclisierung zum strukturell einzigartigen Aziridino[1,2-*a*]pyrrolidin-Ringsystem durchzuführen.

**1**

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1736–1739

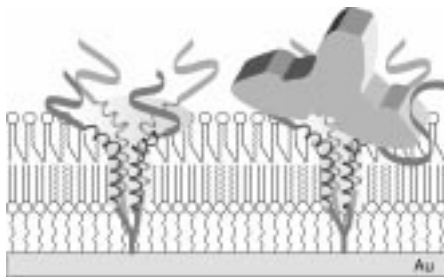
R. S. Coleman,* J. Li,
A. Navarro 1786–1789

Total Synthesis of Azinomycin A

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen •
Naturstoffe • Peptide • Totalsynthesen •
Tumortheraeutika



Die spezifische Bindung eines Antikörpers an sein Antigen bei subnanomolaren Konzentrationen wurde elektrisch durch Impedanzspektroskopie detektiert; dabei wurden Änderungen der Ionenleitfähigkeit eines synthetischen ligandenkontrollierten Ionenkanals in einer Lipiddoppelschicht auf einer Goldelektrode gemessen (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1740–1743

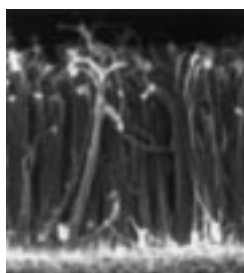
S. Terrettaz, W.-P. Ulrich, R. Guerrini,
A. Verdini, H. Vogel* 1790–1793

Immunosensing by a Synthetic Ligand-Gated Ion Channel

Stichwörter: Antikörper •
Impedanzspektroskopie •
Lipiddoppelschichten • Peptide •
Rezeptoren



Sozusagen superamphiphob wurden extrem hydrophobe ausgerichtete Filme aus Kohlenstoffnanoröhren (siehe Elektronenmikroskopiebild), die durch Pyrolyse von Metallophthalocyaninen erhalten wurden, durch Modifizierung mit Fluoralkylsilangruppen. Dadurch erhielten die Filmoberflächen sowohl superhydrophobe als auch superlipophobe Eigenschaften.



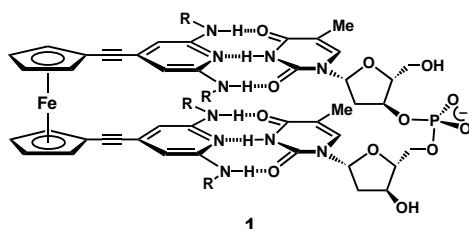
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1743–1746

H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang,* D. Zhu 1793–1796

Super-“Amphiphobic” Aligned Carbon Nanotube Films

Stichwörter: Benetzbarkeit • Elektronenmikroskopie • Kohlenstoff • Nanostrukturen • Oberflächenchemie

Die selektive Isolierung von Dinucleotiden aus Mischungen von Mono- und Oligonucleotiden ist in großem Maßstab möglich mit mehrfach wasserstoffverbrückten Komplexen des Typs **1**. Diese bilden sich rasch aus einem künstlichen Rezeptor auf Ferrocenbasis (R = Alkanoyl) und einem Dinucleotid.



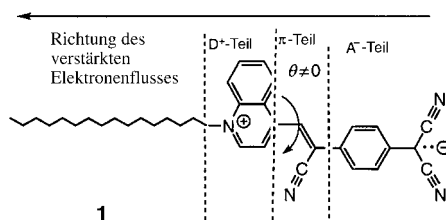
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1746–1748

M. Inouye,* M. Takase 1796–1798

Specific Binding and Separation of Dinucleotides by Ferrocene-Modified Artificial Receptors

Stichwörter: Molekulare Erkennung • Nucleobasen • Nucleotide • Rezeptoren • Wasserstoffbrücken

45000 Elektronen pro Molekül und Sekunde – ein solcher Stromfluss wurde an einem Langmuir-Blodgett-Film der D⁺-π-A⁻-Verbindung **1** zwischen oxidfreien Goldelektroden beobachtet. Bei 2.2 V betrug das Verhältnis der Ströme in Fluss- und Sperrichtung 5.38.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1749–1752

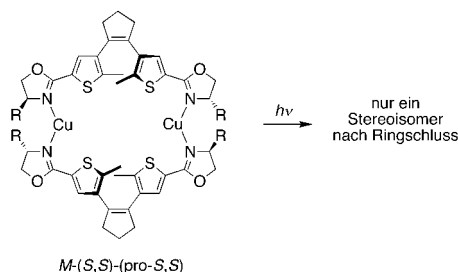
T. Xu, I. R. Peterson, M. V. Lakshmikantham, R. M. Metzger* 1799–1802

Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide between Gold Electrodes

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Gleichrichtung • Gold • Leitfähige Materialien • Monoschichten



Bis zu 98 % Diastereoselektivität wurden beim lichtinduzierten Ringschluss stereochemisch reiner Kupfer(I)-Helicate eines chiralen oxazolinsubstituierten 1,2-Dithienylethen-Systems beobachtet (siehe Schema). Die Änderung der optischen Rotation bei dieser Photochromie ermöglicht das Lesen gespeicherter Information unter zerstörungsfreien Bedingungen.



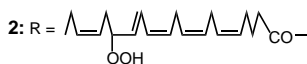
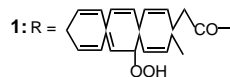
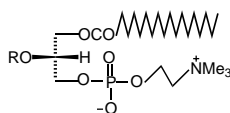
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1752–1755

E. Murguly, T. B. Norsten, N. R. Branda* 1802–1805

Nondestructive Data Processing Based on Chiroptical 1,2-Dithienylethene Photochromes

Stichwörter: Diastereoselektivität • Helicale Strukturen • Molekulare Maschinen • Optisches Gedächtnis • Photochromie

Für die Aktivität von Fischölen gegen Krebs und Malaria könnten Phospholipidhydroperoxide eine Rolle spielen. Zwei derartige Phosphatidylcholines wurden synthetisiert: **1** und **2** mit den Hydroperoxiden von Docosahexaen- bzw. Icosapentaensäure – den beiden wichtigsten Fettsäuren in Fischölen. Trotz seiner hohen Ungesättigtheit ist **1** ausreichend stabil für den Einsatz in biologischen Studien.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1755–1757

A. N. Onyango, T. Inoue, S. Nakajima, N. Baba,* T. Kaneko, M. Matsuo, S. Shimizu 1805–1807

Synthesis and Stability of Phosphatidylcholines Bearing Polyenoic Acid Hydroperoxides at the sn-2 Position

Stichwörter: Fettsäuren • Lipide • Peroxide

NMR-Spektroskopie in der Gelphase erbrachte den Nachweis, dass sich eine Polyethylenglycol-Kette, über die ein Kohlenhydrat an ein Polymerharz gebunden ist, durch einen der Ringe eines tricyclischen Polyamids fädeln kann. Diese Beobachtung führte zur Synthese eines polymergebundenen Pseudorotaxans und eines Rotaxans mit Porphyrinstopper (siehe Bild).



Y.-F. Ng, J.-C. Meillon, T. Ryan, A. P. Dominey, A. P. Davis, J. K. M. Sanders* 1807–1810

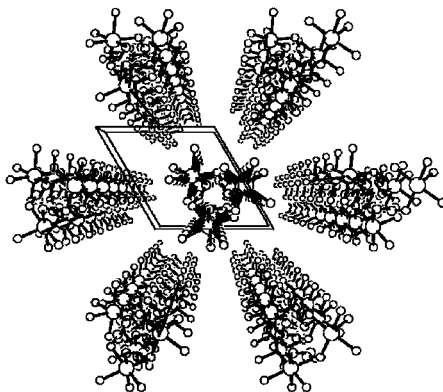
Gel-Phase MAS NMR Spectroscopy of a Polymer-Supported Pseudorotaxane and Rotaxane: Receptor Binding to an “Inert” Polyethylene Glycol Spacer

Stichwörter: Kohlenhydrate • NMR-Spektroskopie • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1757–1760

Informationsspeicherung in einzelnen magnetischen Nanodrähten?

Die Grundlage hierfür könnten erste Hinweise auf die langsame Dynamik liefern, welche für eindimensionale magnetische Systeme mit Ising-Anisotropie vorhergesagt wurde: Langsame magnetische Relaxation und Hystereseeffekte dynamischen Ursprungs wurden oberhalb der Temperatur flüssigen Heliums in einer Kettenverbindung beobachtet (siehe Bild), die aus Co^{II} -Zentren und organischen Radikalen aufgebaut ist, ohne dass es Hinweise auf einen Phasenübergang zu dreidimensionaler magnetischer Ordnung gäbe.



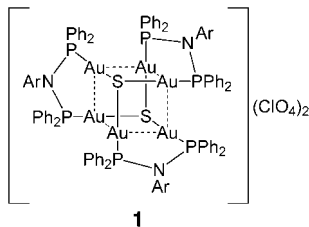
A. Caneschi, D. Gatteschi,* N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak 1810–1813

Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires

Stichwörter: Bistabilität • Cobalt • Kettenstrukturen • Magnetische Eigenschaften • Radikale

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1760–1763

Eine Energielücke von 1.87 eV zwischen dem Maximum der energieärmsten Anregung und dem Emissionsmaximum weist der neuartige sechskernige Gold(I)-sulfid-Komplex **1** ($\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), der eine Struktur vom Heterocubantyp hat, in Lösung auf. Doch nicht nur diese ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung von etwa 15000 cm^{-1} ist an **1** besonders, sondern auch eine intensive orangefarbene Lumineszenz im Festkörper.



V. W.-W. Yam,* E. C.-C. Cheng, N. Zhu 1813–1815

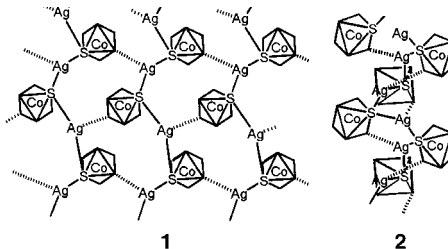
A Novel Polynuclear Gold–Sulfur Cube with an Unusually Large Stokes Shift

Stichwörter: Clusterverbindungen • Gold • Lumineszenz • P-Liganden • Schwefel

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1763–1765

Blattartige und helicale Koordinationspolymere,

$\{\Delta_L\text{-[Ag}\{\text{Co(L-cys-N,S)(en)}_2\}](\text{NO}_3)_2\}_\infty$ **1** bzw. $\{\Delta_L\text{-[Ag}\{\text{Co(L-cys-N,S)(en)}_2\}](\text{NO}_3)_2\}_\infty$ **2**, entstanden bei der Umsetzung von $\Delta_L\text{-}$ bzw. $\Delta_L\text{-[Co(L-cys-N,S)(en)}_2\text{]}^+$ (L-cys = L-Cysteinat, en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) mit AgNO_3 in Wasser. Ihre Strukturen ähneln denen der β -Faltblatt- bzw. α -Helixform von Proteinen. Verbindung **2** lässt sich durch Wechsel des pH-Werts der Lösung reversibel in eine dritte Verbindung überführen.



T. Konno,* T. Yoshimura, K. Aoki, K. Okamoto, M. Hirotsu 1815–1818

First Diastereomerically Controlled Aggregation of L-Cysteinato Cobalt(III) Octahedra, Assisted by Silver(I) Ions

Stichwörter: Cobalt • Helicale Strukturen • Silber • S-Liganden • Supramolekulare Chemie

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1765–1768

Metallorganische aktive Zentren mit CO und CN⁻ als Liganden und Metall-Metall-Bindungen sind kennzeichnend für die meisten Hydrogenasen, doch gibt es neuere Hinweise auf einen 2-Aza-1,3-propandithiolat-Cofaktor, der direkt an der Heterolyse von Diwasserstoff beteiligt ist. Ein Analogon dieses Cofaktors und seiner metallorganischen Untereinheit wurde synthetisiert (siehe Bild). Die spektroskopische, strukturelle und theoretische Untersuchung dieser Modellverbindung lieferte weitere Erkenntnisse zu den Eigenschaften des vorgeschlagenen aktiven Zentrums.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1768–1771

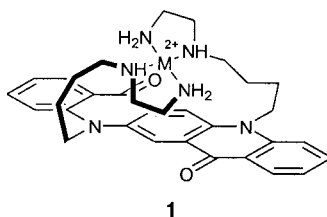
J. D. Lawrence, H. Li, T. B. Rauchfuss,*
M. Bénard,* M.-M. Rohmer 1818–1821

Diiron Azadithiolates as Models for the
Iron-Only Hydrogenase Active Site:
Synthesis, Structure, and
Stereoelectronics

Stichwörter: Anomerer Effekt •
Cyanide • Dichtefunktionalrechnungen •
Hydrogenasen • S-Liganden

Ein Hochdurchsatz-Fluoreszenz-Assay

für Amidasen steht für ein neues Prinzip bei enzymatischen Assays, das auf pM-Wertänderungen im Verlauf der Reaktion beruht ($\text{pM} = -\lg[\text{M}]$, M = freies Metallion). Das orange fluoreszierende Chinacridon-Derivat **1** ist der „pM-Sensor“ (im Bild bindet **1** chelatartig Cu²⁺ oder Ni²⁺), mit dem die Freisetzung metallchelatisierender Aminosäuren durch die Enzyme Acylase I und Amino-peptidase verfolgt werden kann.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1771–1773

G. Klein, J.-L. Reymond* ... 1821–1823

An Enzyme Assay Using pM

Stichwörter: Enzymkatalyse •
Fluoreszenz • Hydrolysen •
Metallkomplexe • Sensoren

Bei der irreversiblen Bildung von

Carboanhydrase-Inhibitoren aus konkurrierenden Synthesebausteinen dient das aktive Zentrum des Enzyms selbst als Templat. Die Reagentien kommen sich durch die Bildung eines ternären Komplexes mit dem Enzym sehr nahe (siehe Schema) und werden auf diese Weise zur Reaktion gebracht.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1774–1776

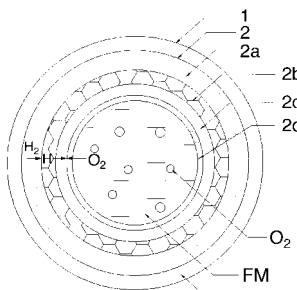
R. Nguyen, I. Huc* 1824–1826

Using an Enzyme's Active Site To
Template Inhibitors

Stichwörter: Enzyminhibitoren •
Imprinting • Molekulare Erkennung •
Templatysynthesen • Wirkstoff-Forschung

Gefahrlose und hochselektive H₂O₂-Produktion

gelingt mit einem Membranreaktor mit folgendem Aufbau: Eine H₂-permselektive Membran (2), bestehend aus dünnen Filmen einer Pd/Ag-Legierung (2b) und oxidiertem Pd (2c) sowie einer hydrophoben Polymermembran (2d), befindet sich auf einer röhrenförmigen Membran (2a) an der Innenwand des Reaktors (1). H-Atome können die Membran durchdringen und dort in einem flüssigen Medium (FM; 2 N H₂SO₄) mit O₂ reagieren.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1776–1779

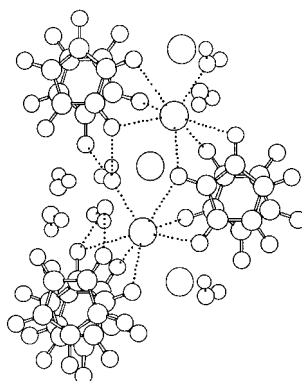
V. R. Choudhary,* A. G. Gaikwad,
S. D. Sansare 1826–1829

Nonhazardous Direct Oxidation of
Hydrogen to Hydrogen Peroxide using a
Novel Membrane Catalyst

Stichwörter: Heterogene Katalyse •
Membranreaktoren • Oxidationen •
Palladium • Peroxide

Croconat-Dianionen-Stapel, die durch K^+ -Ionen und H_2O -Moleküle getrennt sind: Die Kristallstruktur von Kaliumcroconat-dihydrat $K_2(C_5O_5) \cdot 2H_2O$, das von Leopold Gmelin vor mehr als 170 Jahren isoliert und beschrieben worden ist, konnte nun durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (siehe Bild). Da die Formalladung der Anionen -2 beträgt und der Abstand zwischen ihren Ebenen nur 3.30 \AA beträgt, lässt sich die Struktur nicht einfach mit einem simplen ionischen Modell beschreiben.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1779–1780



J. D. Dunitz,* P. Seiler,
W. Czechtizky 1829–1830

Crystal Structure of Potassium Croconate Dihydrate, after 175 Years

Stichwörter: Croconate • Hydrate • Kalium • Oxokohlenstoffe • Strukturaufklärung



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Handbook of Ceramic Hard Materials	Ralf Riedel	<i>H. Huppertz</i> 1831
Rhodium Catalyzed Hydroformylation	Piet W. N. M. van Leeuwen, C. Claver	<i>B. Cornils</i> 1832
Lecture Notes on Fullerene Chemistry	Roger Taylor	<i>M. Prato</i> 1833
Candid Science	István Hargittai	<i>H. Hopf</i> 1833
Giant Vesicles	Pier L. Luisi, P. Walde	<i>J. S. Keiper, F. M. Menger</i> 1834



WEB SITES

http://www.solgel.com/ prassasm@corning.com	Das virtuelle Tor zu Sol-Gel-Prozessen	<i>N. Hüsing</i> 1835
--	--	-----------------------------

SERVICE

• VIPs	1608	• Stichwortregister	1836
• Inhalt von <i>Chemistry—A European Journal</i>	1623	• Autorenregister	1837
• Wer? Was? Wo?	A69	• Vorschau	1838
• Events	A74		

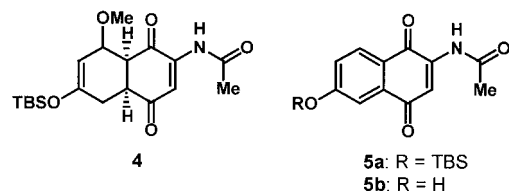
Heft 8, 2001 wurde am 17. April online veröffentlicht.

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

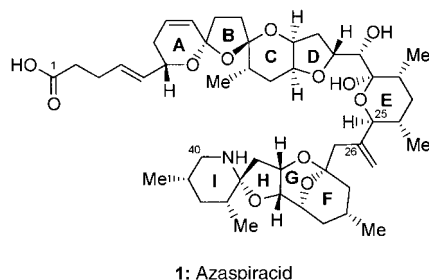
BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift von **S. H. Bergens** und **V. Rautenstrauch** et al. in Heft 5, S. 937–942, ist in den Gleichungen (4) und (6) versehentlich (*S*)-(-)-BINAP statt (*R*)-(+)-BINAP dargestellt. In dieser Arbeit wurde jedoch, wie im Text beschrieben, durchweg (*R*)-(+)-BINAP (korrekt als (+)-**9** bezeichnet) verwendet. Die Bezeichnungen (+)-**9**·HBF₄, **12**, **13 a,b** und **17** im Text und in den Gleichungen (4) und (6) beziehen sich auch im richtigen Sinne auf die (*R*)-(+)-BINAP-Reihe.

Die Strukturen der Verbindungen **4** sowie **5a** und **5b** in der Zuschrift von **K. C. Nicolaou** et al. in Heft 1, S. 213–216, die auf der Grundlage von NMR-Spektren zugeordnet wurden, sind verkehrt. Durch Röntgenstrukturanalysen konnten die Strukturen (siehe Bild) nun korrekt zugeordnet werden. Die Autoren danken Professor Ross Kelly und Professor Antonio Echavarren für Hinweise, die den Anlass gaben, die Strukturen genauer zu untersuchen (siehe auch: T. R. Kelly, M. Behforouz, A. Echavarren, J. Vaya, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2331–2334).



In der Zuschrift von **K. C. Nicolaou** et al. in Heft 7, S. 1302–1305, sind die relativen Konfigurationen dreier Stereozentren in der Strukturformel der Titelverbindung Azaspiracid **1** falsch wiedergegeben. Die richtige Formel ist hier gezeigt.



Die IR-Daten für Verbindung **3** in dieser Zuschrift sind wie folgt korrekt: $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2925, 2861, 1697, 1460, 1373, 1255, 1149, 597 \text{ cm}^{-1}$.