

# ANGEWANDTE CHEMIE

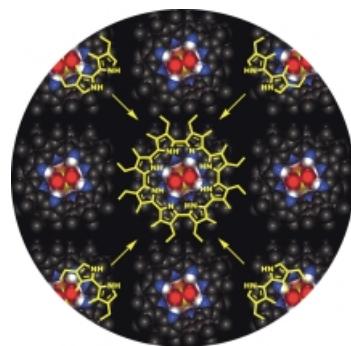
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**2002**  
**114/8**

Seite 1305–1512

## TITELBILD

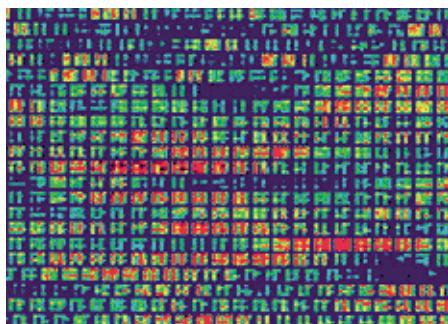
Das **Titelbild** zeigt die einfache Einstufensynthese von Cyclo[8]pyrrolen, einer neuen Klasse aromatischer Heteroannulene. Ausgehend von konventionellen Bipyrrrol-Vorstufen lassen sich diese porphyrinartigen Systeme in einer neu entwickelten zweiphasigen oxidativen Kupplung unter Verwendung von wässrigem  $\text{FeCl}_3$  als Oxidans in Ausbeuten von über 70% erhalten. Formal leiten sich die Cyclo[8]pyrrole von Porphyrin durch Ersatz eines verbrückenden *meso*-Kohlenstoffatoms durch eine Pyrroleinheit ab. Sie unterscheiden sich spektroskopisch von den normalen Tetrapyrrol-Makrocyclen durch eine charakteristische rotverschobene Q-Bande im Absorptionsspektrum. Im protonierten Zustand können Cyclo[8]pyrrole leicht Anionen binden, wie die im Hintergrund gezeigte Struktur des Sulfatsalzes im Kristall unterstreicht. Mehr über diese neuartigen Moleküle erfahren Sie in der Zuschrift von J. L. Sessler et al. auf Seite 1480 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

Ein immer wichtigerer Bestandteil der Postgenom-Forschung sind DNA-Mikroarrays oder DNA-Chips (siehe Bild), zu deren Herstellung und Verwendung die Chemie entscheidend beigetragen hat und dies auch weiterhin tun sollte. Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über die aktuellen Herstellungsmethoden für DNA-Chips.



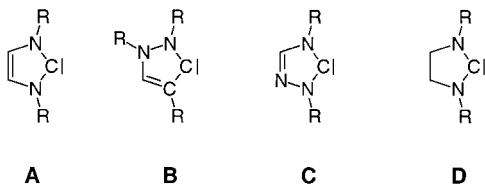
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1276–1289

M. C. Pirrung \* ..... 1326–1341

Die Herstellung von DNA-Chips

**Stichwörter:** Analytische Methoden ·  
DNA-Mikroarrays ·  
Kombinatorische Chemie · Nucleotide ·  
Oberflächenanalyse

**Zu universellen Liganden** in der metallorganischen und der anorganischen Koordinationschemie sind N-heterocyclische Carbene wie **A–D** geworden. C-H-Aktivierung sowie C-C-, C-H-, C-O- und C-N-Bindungsknüpfung sind Beispiele für katalytische Prozesse, in denen die etablierte Ligandenklasse der Organophosphane durch N-heterocyclische Carbene vor allem des Typs **A** ergänzt und zum Teil auch ersetzt werden wird.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309

W. A. Herrmann\* ..... 1342–1363

N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse

**Unter den Stichwörtern Flüchten, Mitmachen und Vergessen** werden Auswirkungen des Nationalsozialismus auf die Chemie und Biochemie an Universitäten und Kaiser-Wilhelm-Instituten vorgestellt. Im Mittelpunkt stehen die Entlassung und erzwungene Emigration aller jüdischen Chemiker und Biochemiker und ihrer wenigen nichtjüdischen Kollegen, die sich als Regimekritiker oder „Judenfreunde“ zu erkennen gaben, die verschiedenen Formen des Mitmachens nichtemigrierter Wissenschaftler, die vereinzelten Fälle von Nonkonformismus und das allgemeine Schweigen deutscher Chemiker nach 1945 – ihr Versuch, die zwölf Jahre nationalsozialistischer Herrschaft und ihre Mitverantwortung in Vergessenheit geraten zu lassen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1310–1328

**Stichwörter:** Carbene · Carbenliganden · Heterocyclen · Homogene Katalyse

U. Deichmann\* ..... 1364–1383

Chemiker und Biochemiker in der NS-Zeit

**Stichwörter:** Antisemitismus · Chemiegeschichte · Emigration · Wissenschaftspolitik

## KURZAUFSATZ

**Perfekt verzweigt:** Als Hauptanwendungsgebiet dendritischer Polymere hat sich in den vergangenen Jahren die medizinische Diagnostik und Therapie herauskristallisiert. Fortschritte wurden insbesondere in der Diagnostik erzielt, vor allem beim Magnetresonanz-Imaging (MRI) mithilfe dendritischer Gadoliniumkomplexe sowie in der Biosensorik. Im therapeutischen Bereich bieten Dendrimere vielversprechende Ansätze für eine Verwendung in der Gentransfektion, in Wirkstofffreisetzungssystemen und in der Neutroneneinfangtherapie.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1329–1334

S.-E. Stiriba, H. Frey,\*  
R. Haag\* ..... 1385–1390

Dendritische Polymere für medizinische Anwendungen: auf dem Weg zum Einsatz in Diagnostik und Therapie

**Stichwörter:** Biosensoren · Dendritische Polymere · Gentransfektion · Medizinische Chemie · MRI

## 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.

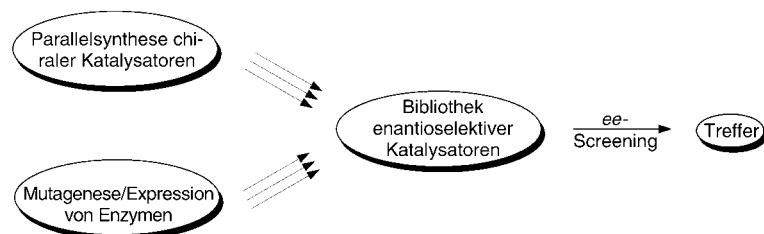
Cyclotetrasilene Ion: A Reversible Redox System of Cyclotetrasilanyl Cation, Radical, and Anion

T. Matsuno, M. Ichinohe,  
A. Sekiguchi\*

Synthese und Struktur von Na<sub>3</sub>N

D. Fischer, M. Jansen\*

**Die kombinatorische asymmetrische Katalyse** und die gerichtete Evolution enantioselektiver Enzyme benötigen schnelle Hochdurchsatz-Screeningsysteme zur Bestimmung des *ee*-Werts einer großen Zahl von Proben (siehe Diagramm). Hier werden drei neue Entwicklungen beschrieben, die auf DNA-Mikroarrays, enzymatischen Methoden und Enzymimmunoassays beruhen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1335–1338

M. T. Reetz\* ..... 1391–1394

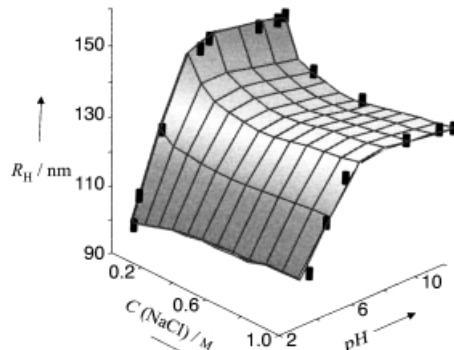
Neue Methoden für das Hochdurchsatz-Screening von enantioselektiven Katalysatoren und Biokatalysatoren

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · DNA-Mikroarrays · Enzymimmunoassays · Hochdurchsatz-Screening · Kombinatorische Chemie

## ZUSCHRIFTEN

**Die Polypeptid-Sekundärstruktur** beeinflusst die Größe der Aggregate, die sich durch direkte Auflösung eines Polybutadien-*b*-Poly(L-glutaminsäure)-Diblockcopolymers in Wasser bilden. Der hydrodynamische Radius  $R_H$  dieser Aggregate steigt (auch bei hohen NaCl-Konzentrationen) ausgehend von einem kompakt gefalteten  $\alpha$ -helicalen Poly(L-glutaminsäure)-Block bei niedrigem pH-Wert mit dem Übergang zu einer ausgedehnten statistischen Konformation bei hohem pH-Wert an (siehe Diagramm).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1339–1343



F. Chécot, S. Lecommandoux,\* Y. Gnanou, H.-A. Klok\* ..... 1395–1399

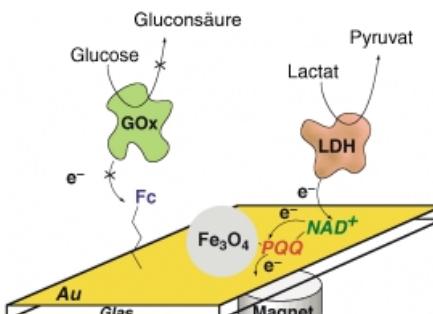
Water-Soluble Stimuli-Responsive Vesicles from Peptide-Based Diblock Copolymers

**Stichwörter:** Aminosäuren · Copolymere · Nanostrukturen · Selbstorganisation · Vesikel



**Zucker im Magnetfeld:** Der selektive Nachweis der beiden Substrate Glucose und Lactat gelingt unter der Anwendung eines äußeren Magnetfeldes durch ein System aus einer mit einer Ferrocen(Fc)-Monoschicht funktionalisierten Elektrode, dem Enzym Glucoseoxidase (GOx), redoxempfindlichen NAD<sup>+</sup>-funktionalisierten Magnetpartikeln und dem Enzym Lactatdehydrogenase (LDH).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1343–1346



E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia, A. F. Bückmann, I. Willner\* ..... 1399–1402

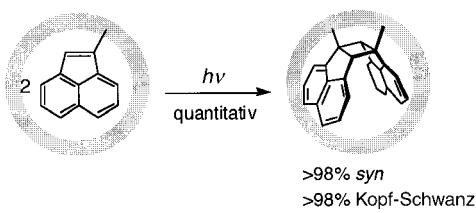
Dual Biosensing by Magneto-Controlled Bioelectrocatalysis

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie · Elektrochemie · Kolloide · Magnetische Partikel · Sensoren



**Perfekt in Position gebracht** für die [2+2]-Photodimerisierung werden Olefine in selbstorganisierten Koordinationskäfigen aus sechs Metallionen und vier dreizähnigen Liganden. In diesen gefäßartigen Nano-käfigen ließ sich die Dimerisierung von Acenaphthylenen und Naphthochinonen quantitativ, schnell und mit sehr hoher Regio- und Stereokontrolle (>98%; siehe Bild) erzielen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1347–1349



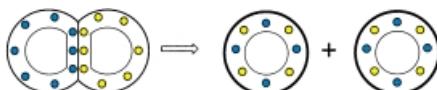
M. Yoshizawa, Y. Takeyama,  
T. Kusukawa, M. Fujita \* .... 1403–1405

Cavity-Directed, Highly Stereoselective  
[2+2] Photodimerization of Olefins  
within Self-Assembled Coordination  
Cages

**Stichwörter:** Dimerisierungen ·  
Palladium · Photochemie ·  
Regioselektivität · Selbstorganisation

**Der Zusammenhalt von Riesenvesikeln** kann durch Substanzen wie Poly-L-lysin (kationisch), Polyvinylpyrrolidon (nichtionisch) und Heparin (anionisch) gefördert oder verhindert werden. Dies lässt sich mikroskopisch verfolgen; bei einem elektrostatisch zusammengehaltenen Paar von Vesikeln erwies sich die Adhäsion als zeitabhängig infolge des Austauschs von Komponenten (siehe Bild; Heparin: blau, Polyvinylpyrrolidon: gelb).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1350–1352



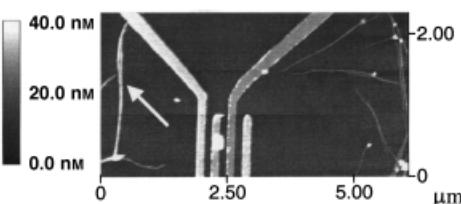
F. M. Menger,\* V. A. Seredyuk,  
A. A. Yaroslavov ..... 1406–1408

Adhesive and Anti-Adhesive Agents in  
Giant Vesicles

**Stichwörter:** Adhäsion · Heparin ·  
Membranen · Vesikel

**Die Kombination von Nanolithographie und Elektrochemie** liefert eine Möglichkeit zur Anbindung funktioneller Gruppen an einzelne einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs). Das Verfahren ermöglicht sowohl eine reduktive als auch eine oxidative Kupplung von substituierten Phenylresten an SWCNTs, die vermutlich an Defektstellen in den Nanoröhren ansetzt. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht lässt sich über die Dauer des Anlegens der Spannung kontrollieren. Das Bild zeigt eine kraftmikroskopische Aufnahme von SWCNTs nach der reduktiven Kupplung mit einem 4-Nitrophenyldiazoniumsalz.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1353–1355



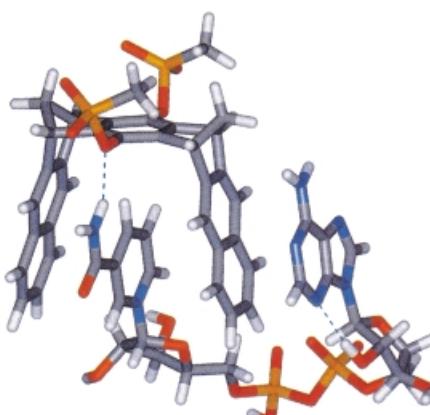
S. E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard,\*  
K. Kern ..... 1409–1411

Elektrochemische Modifizierung  
einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren

**Stichwörter:** Elektrochemie ·  
Nanoröhren · Oberflächenchemie ·  
Oxidationen · Reduktionen

**Eine molekulare Klammer** bindet selektiv *N*-Alkylypidiniumionen in Wasser. Durch die besondere Kombination von elektrostatischen sowie  $\pi$ -Kation-Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Effekt kann diese aus zwei Naphthalin-Seitenwänden und Bisphosphonat-Armen aufgebauten Klammer auch  $\text{NAD}^+$  in Wasser effizient komplexieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1355–1358

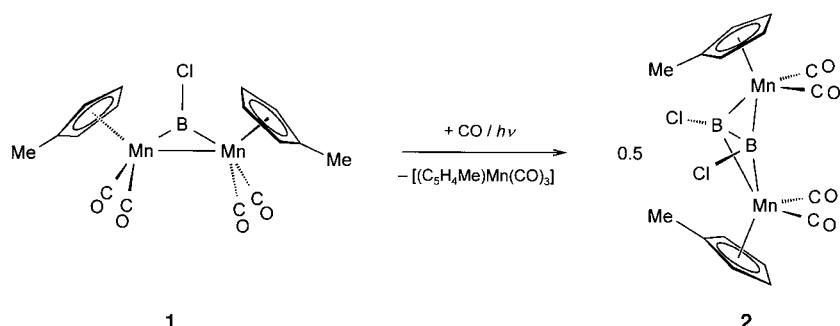


C. Jasper, T. Schrader,\* J. Panitzky,  
F.-G. Klärner \* ..... 1411–1415

Selektive Komplexierung von  
*N*-Alkylypidiniumsalzen:  
 $\text{NAD}^+$ -Erkennung in Wasser

**Stichwörter:** Molekulare Erkennung ·  
Molekulare Klammern ·  $\text{NAD}^+$  ·  
*N*-Alkylypidiniumsalze ·  
Nichtkovalente Wechselwirkungen

**Vom Komplex zum Cluster:** Eine präparative Verknüpfung zwischen elektro-  
nenpräzisen Borylenkomplexen wie **1** und elektronendefizienten Metallaboranen  
gelingt mit der Synthese von **2**. Zugleich wurde damit die Chemie der Metalla-  
borane um zwei Aspekte erweitert: unverbrückte  $B_2\text{Hal}_2$ -Einheiten ( $\text{Hal} = \text{Ha}-$   
logen) und die vierkernige *nido*-„Schmetterlings“-Struktur.



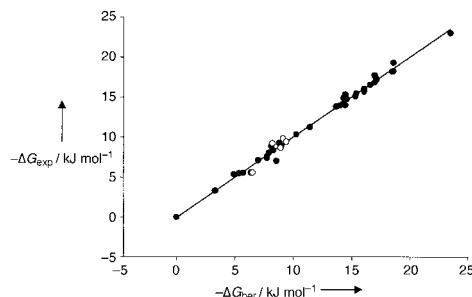
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1359–1361

H. Braunschweig,\* M. Colling, C. Hu,  
K. Radacki ..... 1415–1417

Von klassischen zu nichtklassischen  
Metall-Bor-Bindungen: Synthese und  
Struktur eines neuartigen Metallaborans

**Energie-Inkременты для Van-der-Waals-Effekte** wurden durch Bindungsenergie-Messungen an über 50 Gastverbindungen bestimmt und für Vorhersagen verwendet (siehe Dia-  
gramm). Hydrophobe Effekte konnten durch Vergleichsmessun-  
gen mit alkylierten Derivaten aus-  
geschlossen werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1368–1370



**Stichwörter:** Bor • Borylenkomplexe •  
Mangan • Metallaborane • Metall-Bor-  
Bindungen

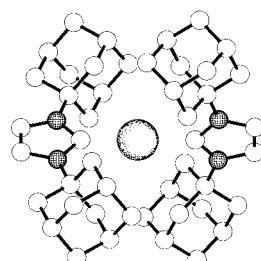
T. Liu, H.-J. Schneider\* ..... 1418–1420

Additivität und Quantifizierung  
dispersiver Wechselwirkungen – von  
Cyclopropyl- bis zu Nitrogruppen;  
Messungen an Porphyrinderivaten

**Stichwörter:** Bindungsenergie •  
Nichtkovalente Wechselwirkungen •  
Porphyrinoide • Solvenseffekte •  
Supramolekulare Chemie

**Hoch aktiv trotz sterischer Abschirmung:** Die  
Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen bei  
Raumtemperatur ist durch Einsatz eines Palladi-  
um(0)-Komplexes möglich, der zwei große N-he-  
terocyclische Carbene als Liganden trägt (siehe  
Struktur). Annähernd quantitative Ausbeuten wer-  
den mit einigen Substraten schon nach zwei  
Stunden beobachtet, was diesen Katalysator zum  
aktivsten unter diesen Bedingungen macht.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1363–1365



C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm,  
E. Herdtweck, M. Grosche,  
W. A. Herrmann\* ..... 1421–1423

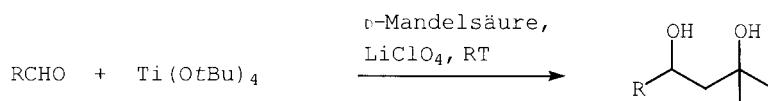
Ein definierter N-heterocyclischer  
Carbenkomplex für die Palladium-  
katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von  
Chlorarenen bei Raumtemperatur

**Stichwörter:** Carbene • Carbenliganden •  
C-C-Kupplungen • Homogene Katalyse •  
Palladium

R. Mahrwald\* ..... 1423–1425

Enantioselektive C-C-Bindungsknüpfung  
mit Titan(iv)-alkoxiden – eine  
ungewöhnliche Alkylierung

**Wesentlich beweglicher** als allgemein angenommen sind Wasserstoffatome  
tertiärer Butylgruppen. Unter sehr milden und sauren Bedingungen reagieren  
Aldehyde mit  $Ti(OtBu)_4$  in Gegenwart von  $LiClO_4$  und  $\alpha$ -Hydroxsäuren zu  
Diolen (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1361–1363

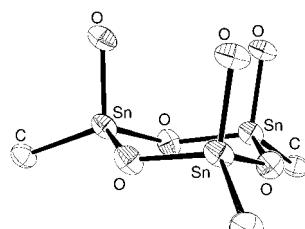
J. Janssen, J. Magull,  
H. W. Roesky\* ..... 1425–1427

Röntgenkristallographisch aufgeklärte  
Struktur einer Monoorganozinnsäure

**Stichwörter:** Chlor • Hydrolysen •  
Monoorganozinnsäuren •  
Strukturaufklärung • Zinn

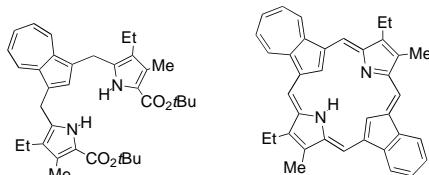
**Jahrelange Diskussion beendet:** *cyclo*-Tristannoxane in einer Sesselkonformation mit äquatorial gebundenen Liganden bilden das Grundgerüst von Monoorganozinnsäuren (siehe Strukturelement). Die drei Hydroxygruppen sind axial in *cis*-Stellung angeordnet. Damit ist das dieser Verbindungsklasse zugrunde liegende Strukturelement aufgeklärt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1365–1367



**Ein Back-to-Front-Ansatz** für die Synthese von Azuliporphyrinen aus einem Azulipyrran **1** wurde entwickelt. Mit dieser Methode gelang erstmals die rationale Synthese des Dicarbaporphyrinoids **2**.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1371–1374



**1**

S. R. Graham, D. A. Colby,  
T. D. Lash \* ..... 1429–1432

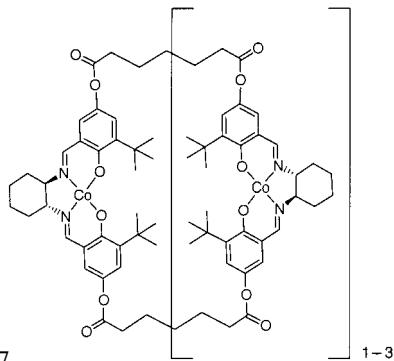
An Azulene Analogue of the Tripyranes  
and Carbaporphyrinoids Therefrom

**Stichwörter:** Aromatizität • Azulen •  
Porphyrinoide • Stickstoffheterocyclen



**Ohne Chromatographie-Schritte** liefert die Synthese von „Oligosalen“ eine Mischung aus Dimeren, Trimeren und Tetrameren in hoher Ausbeute (siehe Bild). Katalysatorsysteme auf der Basis dieses Oligosalens zeigen eine bemerkenswerte Aktivität und Selektivität bei der asymmetrischen Ringöffnung von Epoxiden mit zum Teil mehr als 100000 Katalysezyklen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1374–1377



J. M. Ready, E. N. Jacobsen \* 1432–1435

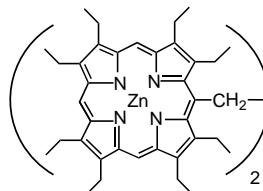
A Practical Oligomeric [(salen)Co]  
Catalyst for Asymmetric Epoxide Ring-  
Opening Reactions

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Epoxide • Homogene Katalyse •  
Kinetische Racematspaltung •  
N,O-Liganden



**Induktion von Chiralität:** Durch Phasenübergänge lassen sich Inversionsprozesse in der Supramolekularen Chemie gezielt beeinflussen. Das achirale *syn*-,(„Face-to-Face“)-Konformer des gezeigten Ethan-verbrückten Bis(octaethylporphyrinzink)-Komplexes reagiert mit enantiomerenreinen Monoaminen unter Bildung des entsprechenden chiralen *anti*-Konformers. In fester Phase nimmt die Chiralität ein anderes Vorzeichen an als in Lösung, was auf die Bildung von aggregierten Spezies mit invertierter intermolekularer Helizität zurückgeht.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1378–1381



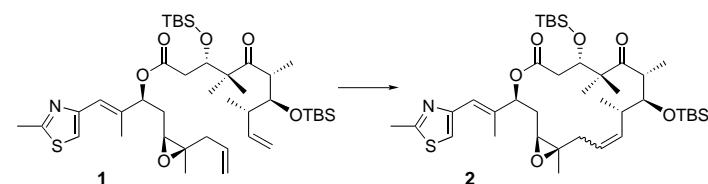
V. V. Borovkov,\* T. Harada, Y. Inoue,  
R. Kuroda \* ..... 1436–1439

Phase-Sensitive Supramolecular  
Chirogenesis in Bisporphyrin Systems

**Stichwörter:** Chiralität •  
Circular dichroismus •  
Festkörperstrukturen • Porphyrinoide •  
Supramolekulare Chemie • Zink



**Stereokontrollierter Ringschluss:** Für die Bildung des Makrolids **2** aus dem Dien **1**, ein Schlüsselschritt bei einer Totalsynthese von Epothilon B, wurde erfolgreich ein neuer Grubbs-Katalysator in einer Ringschluss-Metathese eingesetzt. Im Anschluss waren nur noch die Hydrierung der neu geknüpften C=C-Bindung und die Entfernung der Schutzgruppen nötig. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



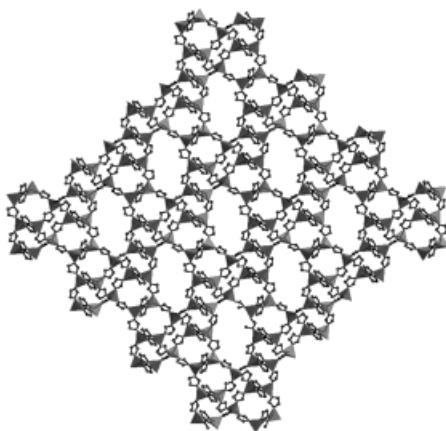
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1381–1383

J. Sun, S. C. Sinha \* ..... 1439–1441

Stereoselective Total Synthesis of  
Epothilones by the Metathesis Approach  
Involving C9–C10 Bond Formation

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Epothilone • Metathese • Naturstoffe •  
Totalsynthesen

**Ein hoch robuster** metallorganischer Zeotyp wurde durch Expandieren der Zeolithtopologie hergestellt. Das neuartige nanoporöse Material  $[Co_5(im)_{10} \cdot 2MB]_\infty$  (siehe Struktur) hat nicht nur eine Zeolithähnliche Topologie, sondern weist auch die chemisch funktionalisierbaren Eigenschaften von Zeolithen auf. im = Imidazol; MB = 3-Methyl-1-butanol.



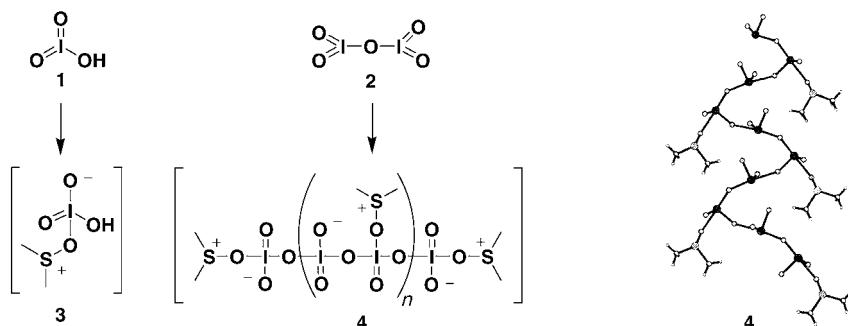
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1384–1386

Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You,\* S.-M. Peng, G.-H. Lee ..... 1442–1444

$[Co_5(im)_{10} \cdot 2MB]_\infty$ : A Metal-Organic Open-Framework with Zeolite-Like Topology

**Stichwörter:** Cobalt · Koordinationspolymere · Kristall-Engineering · Stickstoffheterocyclen · Zeolithanaloga

**Stabile Komplexe mit Dimethylsulfoxid** (**3** bzw. **4**) werden von Iodsäure **1** und Iodpentoxid **2** gebildet, wobei der Iodpentoxid-Komplex im Kristall in bemerkenswerter helicaler Struktur vorliegt (im Bild rechts). Unter milden Bedingungen (45–65°C) lassen sich diese Komplexe als exzellente Reagenzien zur Dehydrierung von Ketonen und Aldehyden verwenden.



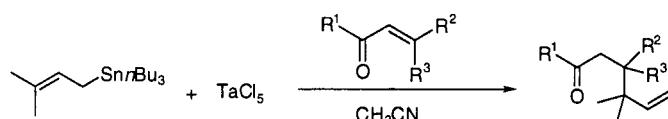
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1386–1389

K. C. Nicolaou,\* T. Montagnon, P. S. Baran ..... 1444–1447

$HIO_3$  and  $I_2O_5$ : Mild and Selective Alternative Reagents to IBX for the Dehydrogenation of Aldehydes and Ketones

**Stichwörter:** Dehydrierungen · Enone · Hypervalente Verbindungen · Iod · Synthesemethoden

**Eine bessere Methode für die konjugierte Allylierung:** Die Transmetallierung von Allylzinnverbindungen mit  $TaCl_5$  liefert aktive Tantalreagentien für die konjugierte Addition an Enone. Sogar sperrige Allylreste können auf diese Art in Enone eingeführt werden (siehe Schema), und sowohl cyclische als auch acyclische Enone reagieren unter den äußerst milden Bedingungen bereitwillig.



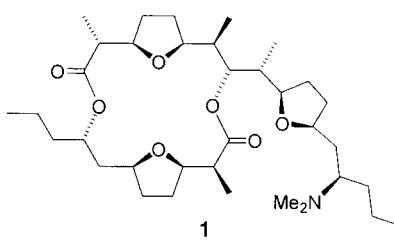
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1389–1392

I. Shibata,\* T. Kano, N. Kanazawa, S. Fukuoka, A. Baba ..... 1447–1450

Generation of Organotantalum Reagents and Conjugate Addition to Enones

**Stichwörter:** Allylierungen · Michael-Additionen · Synthesemethoden · Tantal · Transmetallierungen · Zinn

**Vollständig stereoselektiv** verlief der entscheidende Schritt der Totalsynthese von Pamamycin-607 **1**, der über eine Cyclisierung von  $\gamma$ -Triethylsilyloxyalkenen mit Iod in Gegenwart des Additivs Silbercarbonat zum Aufbau der drei *cis*-2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranringe verläuft. Andere Schlüsselschritte waren: eine Cuprat-Addition an Epoxide, eine Olefinierung, eine Paterson-Aldolkondensation, eine Evans-*anti*-Reduktion sowie der Ringschluss zum Macrolacton.



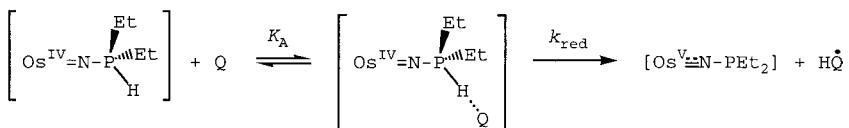
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1392–1395

S. H. Kang,\* J. W. Jeong, Y. S. Hwang, S. B. Lee ..... 1450–1453

Total Synthesis of (+)-Pamamycin-607

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen · Cyclisierungen · Naturstoffe · Pamamycin · Totalsynthesen

**Auch der Phosphor kann's:** Im ersten Beispiel eines Protonen-gekoppelten Elektronentransfers, an dem ein Phosphoratom ohne direkte Bindung zum Metall beteiligt ist (siehe Schema; Q = Benzochinon), wurde ein Osmium-Phosphoraniminato-Komplex verwendet. Der bemerkenswert große kinetische Isotopeneffekt lässt erwarten, dass bei ähnlichen Reaktionen mit Protonen-gekoppeltem Elektronentransfer als Hauptmechanismus auch ein Riesenisotopeneffekt auftritt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1395–1398

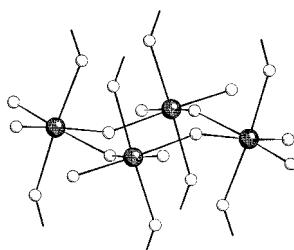
M. H. V. Huynh,\*  
T. J. Meyer \* ..... 1453–1456

Proton-Coupled Electron Transfer from Phosphorus: A P–H/P–D Kinetic Isotope Effect of 178

**Stichwörter:** Elektronentransfer · Isotopeneffekte · Osmium · P-Liganden · Reaktionskinetik · Reduktionen

**Langsame thermische Zersetzung** von CrF<sub>5</sub> bei 403 K liefert CrF<sub>4</sub> in einer neuen Kristallmodifikation, β-CrF<sub>4</sub>. Die Wiederholungseinheit in der Kristallstruktur von β-CrF<sub>4</sub> ist ein Viererring aus vier eckenverknüpften CrF<sub>6</sub>-Oktaedern (siehe Bild); aus diesen Einheiten bauen sich Säulen entlang der c-Achse auf.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1398–1399

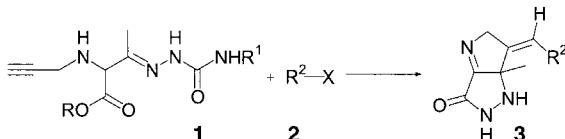


P. Beničić, Z. Mazej,\*  
B. Žemva ..... 1456–1457

A New Crystal Modification of Chromium Tetrafluoride: β-CrF<sub>4</sub>

**Stichwörter:** Chrom · Festkörperreaktionen · Fluoride · Strukturaufklärung

**Stereoselektive Dominoreaktion:** Kaskadenreaktionen ausgehend von leicht zugänglichen α-Propargylaminohydrazonen **1** sind eine einfache und effiziente Methode zur Synthese von Pyrazolonen des Typs **3**.



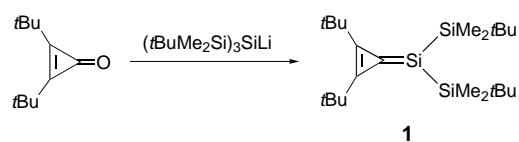
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1400–1402

E. Rossi,\* A. Arcadi,\* G. Abbiati,  
O. A. Attanasi,  
L. De Crescentini ..... 1458–1460

Sequential Base-Promoted Annulation/  
Palladium-Catalyzed Domino 1,5-Enyne  
Arylation and Vinylation of  
α-Propargylaminohydrazones

**Stichwörter:** Anellierungen · Cyclisierungen · Dominoreaktionen · Palladium · Stickstoffheterocyclen

**Ungewöhnliche Strukturmerkmale und Reaktivitäten**, verursacht durch die wenig polare Si-C-Doppelbindung in dem stabilen 4-Silatriafulven **1**, konnten anhand von spektroskopischen Untersuchungen und durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden; die Synthese von **1** gelang durch eine Sila-Peterson-Reaktion.



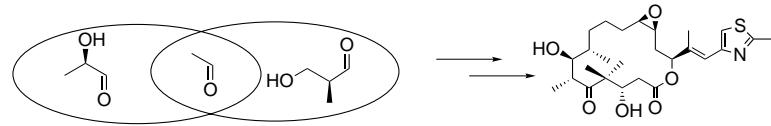
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1402–1404

K. Sakamoto,\* J. Ogasawara, Y. Kon,  
T. Sunagawa, C. Kabuto,  
M. Kira \* ..... 1460–1462

The First Isolable 4-Silatriafulvene

**Stichwörter:** Aromatizität · Elektronenstruktur · Silene · Silicium

**Enzymatische Reaktionen mit DERA** dienen als Grundlage für eine neue Strategie zur Synthese von Pyranosebausteinen. Die Nützlichkeit dieser hoch konvergenten und effektiven Methode wird am Beispiel einer kurzen Totalsynthese von Epothilonen gezeigt (siehe Schema; DERA = 2-Desoxyribose-5-phosphataldolase).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1404–1407

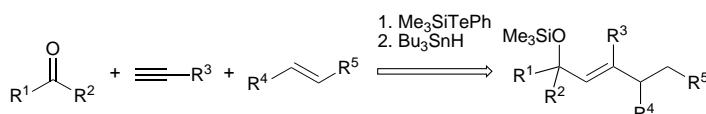
J. Liu, C.-H. Wong \* ..... 1462–1465

Aldolase-Catalyzed Asymmetric  
Synthesis of Novel Pyranose Synthons as a  
New Entry to Heterocycles and  
Epothilones

**Stichwörter:** Aldolreaktionen · Enzymkatalyse · Epothilone · Synthesemethoden · Totalsynthesen



**Eine radikalische Mehrkomponentenreaktion** liefert stereoselektiv hochfunktionalisierte Allylalkohole ausgehend von Carbonylverbindungen, Alkinen und Alkenen (siehe Schema). Die Reaktion verläuft über  $\alpha$ -Siloxyradikale, die mithilfe von Silyltelluriden aus den Carbonylverbindungen erzeugt werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1407–1409

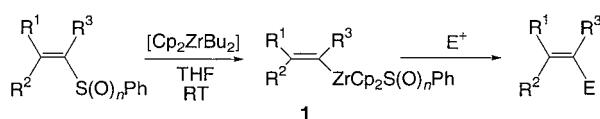
S. Yamago,\* M. Miyoshi, H. Miyazoe, J. Yoshida \* ..... 1465–1467

Convergent Synthesis of Silylated Allylic Alcohols by a Stereoselective Domino, Sequential Radical-Coupling Reaction

**Stichwörter:** C-C-Kupplungen · Dominoreaktionen · Mehrkomponentenreaktionen · Radikalreaktionen · Synthesemethoden



**Eine vielversprechende Umsetzung:** Der Vinylzirconiumkomplex **1** ist leicht in situ aus den im Titel genannten Edukten zugänglich und lässt sich mit Elektrophilen, darunter auch anderen Übergangsmetallkomplexen, zu polysubstituierten Olefinen umsetzen (siehe Schema). Ein fünfgliedriger Zirconacyclus, der auf dem Weg zum Vinylkomplex durchlaufen wird, isomerisiert offenbar vor der Eliminierung zum stabilen (*E*)-Isomer.  $n = 0–2$ .



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1410–1413

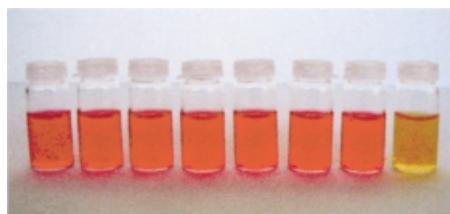
S. Farhat, I. Marek\* ..... 1468–1471

From Vinyl Sulfides, Sulfoxides, and Sulfones to Vinyl Transition Metal Complexes

**Stichwörter:** Eliminierungen · Isomerisierungen · Schwefel · Transmetallierungen · Zirconium



**Nitrat nachweisen!** Mit einem Komplex aus Quecksilberionen und einem Oxathiaaza-Makrocyclus, der mit einem Azofarbstoff funktionalisiert wurde, gelingt der selektive Nachweis von Nitrat durch eine Farbverschiebung von Rot nach Gelb. Im Bild links ist eine anionenfreie Lösung des Quecksilberkomplexes in Acetonitril zu sehen. Die anderen Gefäße enthalten (von links nach rechts):  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  und  $NO_3^-$ .



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1416–1419

F. Sancenón, R. Martínez-Máñez,\* J. Soto ..... 1474–1477

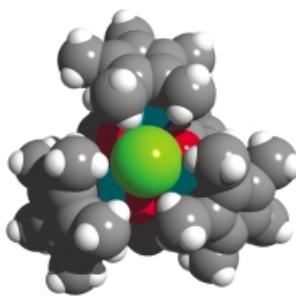
A Selective Chromogenic Reagent for Nitrate

**Stichwörter:** Azoverbindungen · Chromophore · Nitrat · Quecksilber · Sensoren



**Ein redoxaktiver Rezeptor**, basierend auf einem selbstorganisierten Metallamakrocyclus, kann selektiv molekulares Lithiumfluorid binden (siehe Struktur im Kristall). Er ist als hochselektiver Chemosensor für den elektrochemischen Nachweis von Fluoridionen geeignet, sogar in protischen Lösungsmitteln.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1419–1422



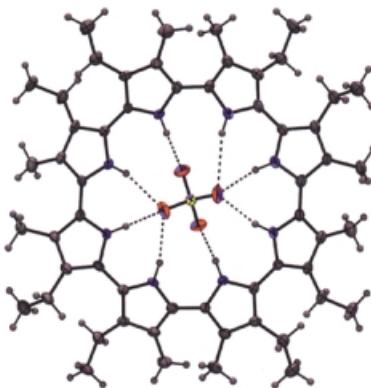
M.-L. Lehaire, R. Scopelliti,  
H. Piotrowski, K. Severin\* .. 1477–1480

Selective Recognition of Fluoride Anion  
Using a Li<sup>+</sup>–Metallacrown Complex

**Stichwörter:** Fluoride · Lithium ·  
Metallacyclen · Rezeptoren ·  
Supramolekulare Chemie

**In einem einzigen Schritt** erhält man ausgehend von Bipyrrrol-Vorstufen in über 70 % Ausbeute Cyclo[8]pyrrole. Diese verkörpern eine neue Klasse von Porphyrin-Analoga und weisen die charakteristische scheibenartige Struktur der Porphyrine auf. Aus der Struktur eines solchen Cyclo[8]pyrrols im Kristall (siehe Bild) geht hervor, dass der Makrocyclus sich wie ein zweifach protonierter Rezeptor verhält, der insgesamt acht Wasserstoffbrücken zu einem Sulfation im Zentrum ausrichtet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1422–1425

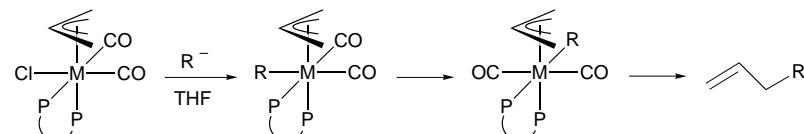


D. Seidel, V. Lynch,  
J. L. Sessler\* ..... 1480–1483

Cyclo[8]pyrrole: A Simple-to-Make  
Expanded Porphyrin with No Meso  
Bridges

**Stichwörter:** Anionen · Aromatizität ·  
Makrocyclen · Oxidative Kupplungen ·  
Porphyrinoide

**Eine cis-trans-Isomerisierung** der Carbonylliganden im anfänglich gebildeten Produkt ist ein entscheidender Schritt der hier beschriebenen Allylierung; er erfolgt nach dem nucleophilen Angriff von Acetylid-, Enolat- oder Alkyllcarbanionen am Metallzentrum der Komplexe  $[MCl(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(dmpm)]$  ( $M = Mo$ ,  $W$ ; dmpm = Bis(dimethylphosphanyl)methan ( $P\ P$ ); siehe Schema). Anschließende Übertragung des Restes  $R$  auf die Allylgruppe und Eliminierung vom Metallzentrum liefern die allylierten Produkte.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1427–1429

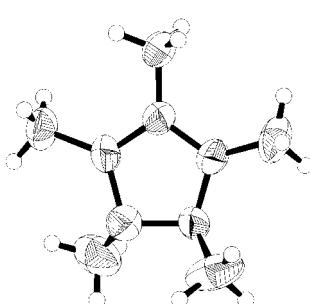
J. Pérez,\* V. Riera, A. Rodríguez,  
S. García-Granda ..... 1485–1487

C–C Coupling between an  $\eta^3$ -Allyl  
Ligand and Carbon Nucleophiles in  
Molybdenum and Tungsten Complexes:  
Structural Characterization of the Key  
Intermediate

**Stichwörter:** Allylierungen ·  
Allylverbindungen · Molybdän ·  
Wolfram

**Über 100 Jahre nach der ersten Synthese** des Cyclopentadienyl-Anions wurde nun das erste Cyclopentadienyl-Kation in Form des Pentamethyl-Derivats  $C_5Me_5^+$  erhalten. Sein Tetrakis(penta-fluorophenyl)borat-Salz ist kristallin und bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil. Die Struktur von  $C_5Me_5^+$  im Kristall (siehe Bild) lässt auf lokalisierte Bindungen schließen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1429–1431



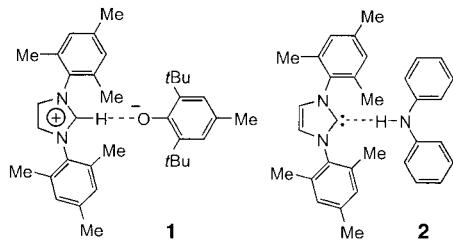
J. B. Lambert,\* L. Lin,  
V. Rassolov ..... 1487–1489

The Stable Pentamethylcyclopentadienyl  
Cation

**Stichwörter:** Antiaromatizität ·  
Aromatizität · Carbokationen ·  
Strukturaufklärung

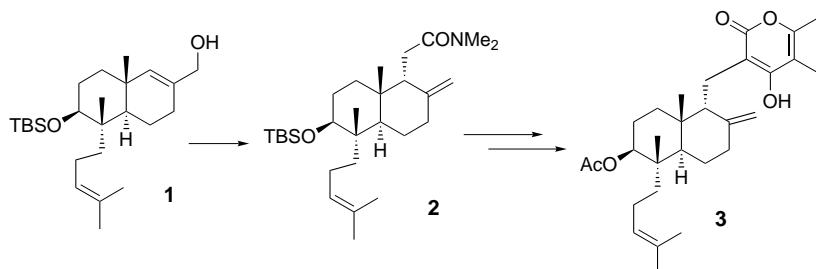


**Ungewöhnliche Wasserstoffbrücken** wurden bei den Addukten beobachtet, die aus einem sterisch anspruchsvollen N-heterocyclischen Carben mit einem Phenol und einem Diarylamin erhalten wurden. Im ersten Fall – hier wird das Carben protoniert – enthält das Addukt **1** die bislang kürzeste C–H···O-Brücke; im zweiten Fall entsteht kein Ionenpaar, sondern das neutrale Carben-Amin-Addukt **2** mit einer einzigartigen N–H···C-Brücke.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1432–1434

**Schlüsselschritt** bei der Totalsynthese des Glucocorticoid-Antagonisten Sesquicillin **3** ist eine stereoselektive Claisen-Umlagerung zur Umwandlung von **1** in **2**. Die Synthese umfasst eine effiziente Sequenz zum Aufbau der substituierten  $\alpha$ -Pyron-Einheit in einer sterisch gehinderten Umgebung. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1434–1437

J. A. Cowan, J. A. C. Clyburne,\*  
M. G. Davidson,\* R. L. W. Harris,  
J. A. K. Howard, P. Küpper, M. A. Leech,  
S. P. Richards ..... 1490–1492

On the Interaction between  
N-Heterocyclic Carbenes and Organic  
Acids: Structural Authentication of the  
First N–H···C Hydrogen Bond and  
Remarkably Short C–H···O Interactions

**Stichwörter:** Carbene ·  
pi-Wechselwirkungen ·  
Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

F. Zhang, S. J. Danishefsky\* . 1492–1495

An Efficient Stereoselective Total  
Synthesis of DL-Sesquicillin, a  
Glucocorticoid Antagonist

**Stichwörter:** Aldolareaktionen · Lactone ·  
Sigmatrope Umlagerungen · Sterische  
Hinderung · Totalsynthesen

## IUPAC-EMPFEHLUNGEN

Nicht wie genau eine Rechnung durchgeführt wurde, aber doch was tatsächlich gemacht worden ist, sollte aus der Beschreibung der Ergebnisse von quanten-chemischen Rechnungen in Veröffentlichungen klar werden. Einen Leitfaden, welche Angaben dafür erforderlich sind, bieten die hier in deutscher Übersetzung vorliegenden Richtlinien für Ab-initio- und semiempirische Berechnungen von Molekülen.

R. Janoschek \* ..... 1497–1502

Richtlinien für die Präsentation der  
Methoden bei der Publikation von  
Rechenergebnissen – Teil A und Teil B

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen ·  
Quantenchemie · Semiempirische  
Rechnungen

\* Korrespondenzautor



Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder  
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



<b>Benzin aus Sand</b>	Peter Plichta	<i>B. Cornils</i> ..... 1503
<b>Basic Organic Stereochemistry</b>	Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen, Michael P. Doyle	<i>P. Rademacher</i> ..... 1504
<b>Metal Dihydrogen and <math>\sigma</math>-Bond Complexes</b>	Gregory J. Kubas	<i>G. Nikonov</i> ..... 1505
<b>The Origins of Creativity</b>	Karl H. Pfenninger, Valerie R. Shubik	<i>J. A. Berson</i> ..... 1507



# WWW WEB SITES

<a href="http://www.bmrb.wisc.edu/">http://www.bmrb.wisc.edu/</a>	NMR-Daten biologischer Makromoleküle	<i>G. Buntkowsky, T. Emmler</i> ..... 1509
---	---	--

# SERVICE

• VIPs	1308	• Stichwortregister	1510
• Inhalt der Schwester- Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	1319–1321	• Autorenregister	1511
• Stellenanzeigen	A53	• Vorschau	1512

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

Heft 7, 2002 wurde am 27. März online veröffentlicht.