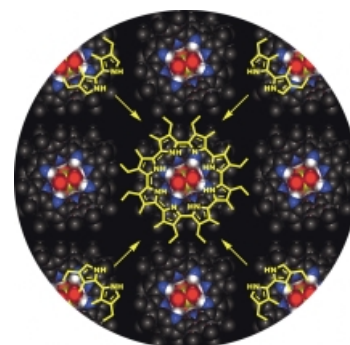


TITELBILD

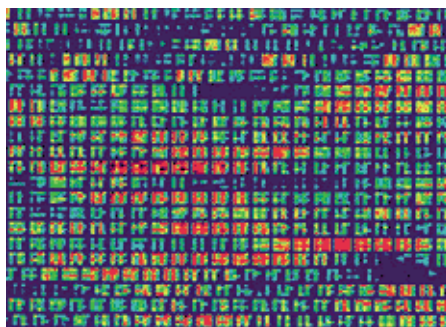
Das Titelbild zeigt die einfache Einstufensynthese von Cyclo[8]pyrrolen, einer neuen Klasse aromatischer Heteroannulene. Ausgehend von konventionellen Bipyrrol-Vorstufen lassen sich diese porphyrinartigen Systeme in einer neu entwickelten zweiphasigen oxidativen Kupplung unter Verwendung von wässrigem 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.



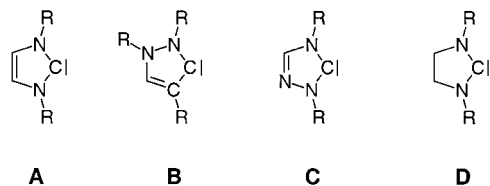
M. C. Pirrung* 1326–1341

Die Herstellung von DNA-Chips

Stichwörter: Analytische Methoden • DNA-Mikroarrays • Kombinatorische Chemie • Nucleotide • Oberflächenanalyse

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

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

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 vereinzelt 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

W. A. Herrmann* 1342–1363

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

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.

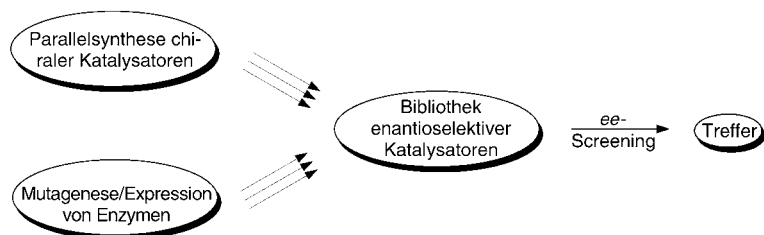
Cyclotetrasilene Ion: A Reversible Redox System of Cyclotetrasilenylium Cation, Radical, and Anion

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

Synthese und Struktur von Na_3N

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

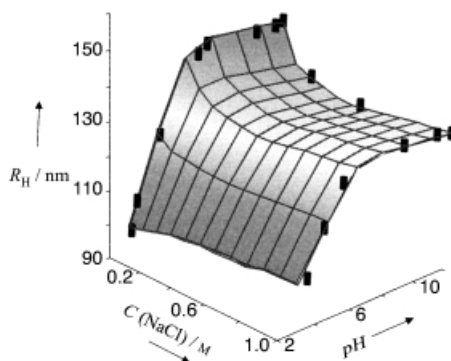
M. T. Reetz* 1391–1394

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 α -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,*

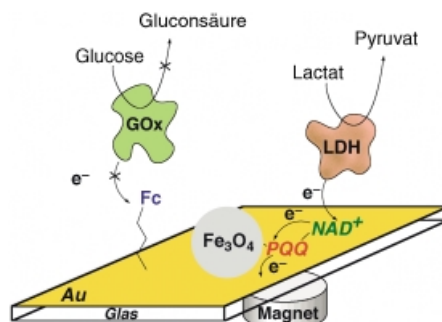
Y. Gnanou, H.-A. Klok* 1395–1399

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^+ -funktionalisierten Magnetpartikeln und dem Enzym Lactatdehydrogenase (LDH).



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

E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia,

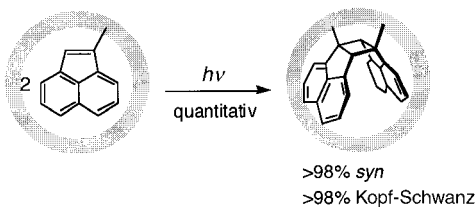
A. F. Bückmann, I. Willner* 1399–1402

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 dreizähligen Liganden. In diesen gefäßartigen Nanokäfigen ließ sich die Dimerisierung von Acenaphthylenen und Naphthochinonen quantitativ, schnell und mit sehr hoher Regio- und Stereokontrolle (>98%; siehe Bild) erzielen.



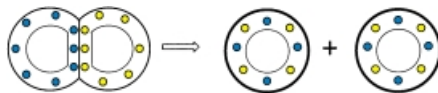
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1347–1349

M. Yoshizawa, Y. Takeyama,
T. Kusakawa, 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).



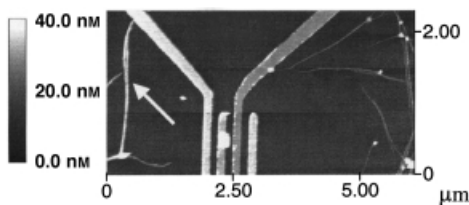
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1350–1352

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

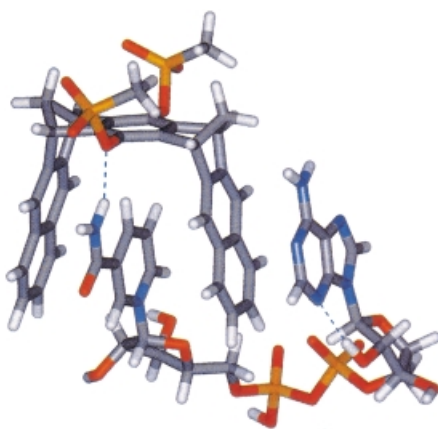
S. E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard,*
K. Kern 1409–1411

Elektrochemische Modifizierung
einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren

Stichwörter: Elektrochemie •
Nanoröhren • Oberflächenchemie •
Oxidationen • Reduktionen



Eine molekulare Klammer bindet selektiv *N*-Alkylpyridiniumionen in Wasser. Durch die besondere Kombination von elektrostatischen sowie π -Kation-Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Effekt kann diese aus zwei Naphthalin-Seitenwänden und Bisphosphonat-Armen aufgebaute Klammer auch NAD^+ in Wasser effizient komplexieren.



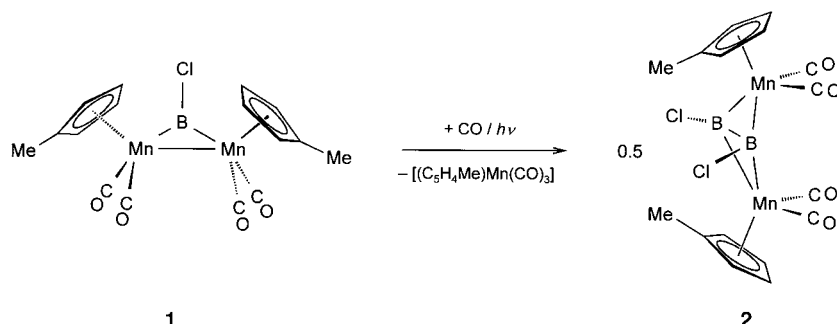
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1355–1358

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

Selektive Komplexierung von
N-Alkylpyridiniumsalzen:
 NAD^+ -Erkennung in Wasser

Stichwörter: Molekulare Erkennung •
Molekulare Klammern • NAD^+ •
N-Alkylpyridiniumsalze •
Nichtkovalente Wechselwirkungen

Vom Komplex zum Cluster: Eine präparative Verknüpfung zwischen elektronenpräzisen Borylenkomplexen wie **1** und elektronendefizienten Metallaboranen gelingt mit der Synthese von **2**. Zugleich wurde damit die Chemie der Metallaborane um zwei Aspekte erweitert: unverbrückte B_2Hal_2 -Einheiten ($Hal = Halogen$) und die vierkernige *nido*-„Schmetterlings“-Struktur.



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

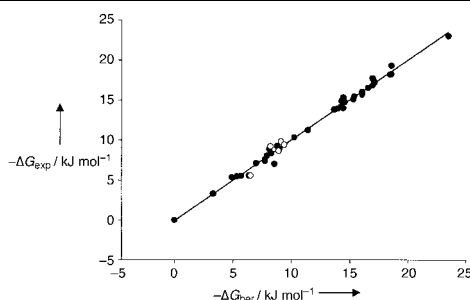
Von klassischen zu nichtklassischen Metall-Bor-Bindungen: Synthese und Struktur eines neuartigen Metallaborans

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

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



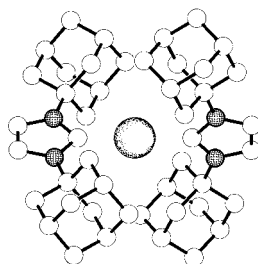
Energie-Inkrement für Van-der-Waals-Effekte wurden durch Bindungsenergie-Messungen an über 50 Gastverbindungen bestimmt und für Vorhersagen verwendet (siehe Diagramm). Hydrophobe Effekte konnten durch Vergleichsmessungen mit alkylierten Derivaten ausgeschlossen werden.



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



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



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 • Solvenneffekte • Supramolekulare Chemie

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

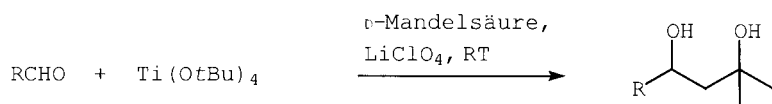
Ein definierter N-heterocyclischer Carbenkomplex für die Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen bei Raumtemperatur

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

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



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 α -Hydroxysäuren zu Diolen (siehe Schema).



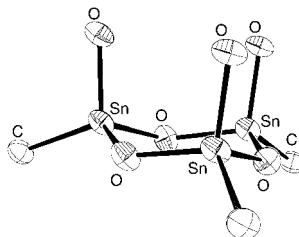
R. Mahrwald* 1423–1425

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

Stichwörter: Aldehyde • Alkylierungen • C-H-Aktivierung • Enantioselektivität • Titan

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

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



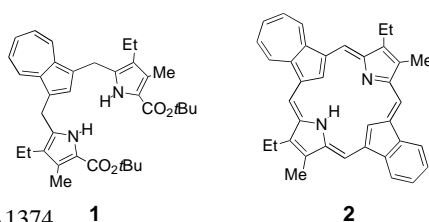
J. Janssen, J. Magull, H. W. Roesky* 1425–1427

Röntgenkristallographisch aufgeklärte Struktur einer Monoorganozinnensäure

Stichwörter: Chlor • Hydrolysen • Monoorganozinnensäuren • Strukturaufklärung • Zinn

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

2

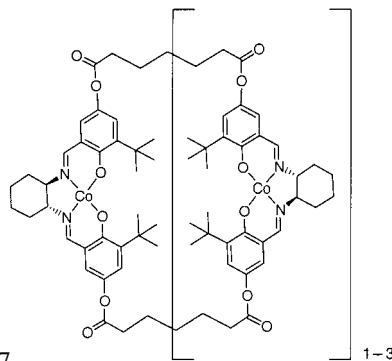
S. R. Graham, D. A. Colby,
T. D. Lash* 1429–1432

An Azulene Analogue of the Tripyrranes
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 100 000 Katalysezyklen.



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

1–3

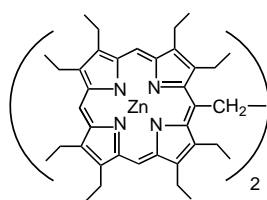
J. M. Ready, E. N. Jacobsen* 1432–1435

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(octaethylporphyrin-zink)-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

2

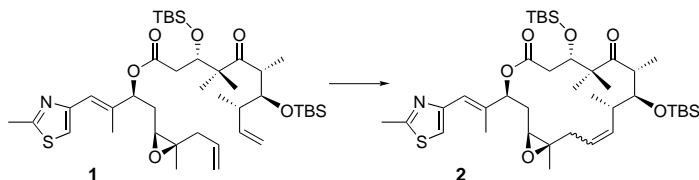
V. V. Borovkov,* T. Harada, Y. Inoue,
R. Kuroda* 1436–1439

Phase-Sensitive Supramolecular
Chirogenesis in Bisporphyrin Systems

Stichwörter: Chiralität •
Circulardichroismus •
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

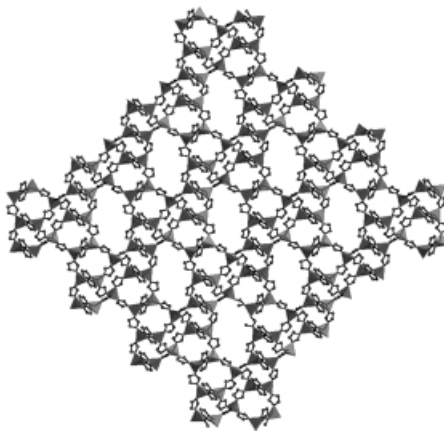
2

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 $[\text{Co}_5(\text{im})_{10} \cdot 2\text{MB}]_\infty$ (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.



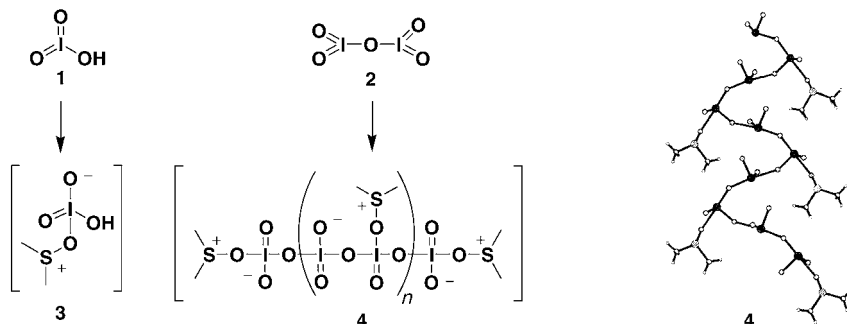
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1384–1386

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

$[\text{Co}_5(\text{im})_{10} \cdot 2\text{MB}]_\infty$: 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 Reagentien zur Dehydrierung von Ketonen und Aldehyden verwenden.



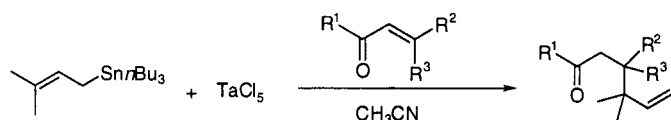
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1386–1389

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.



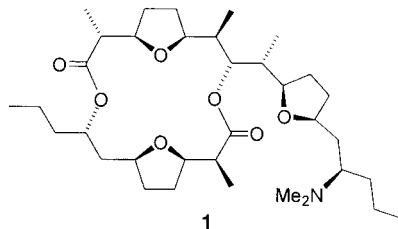
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1389–1392

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 γ -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.



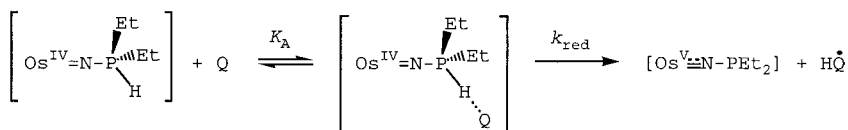
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1392–1395

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-Phosphoran-aminato-Komplex verwendet. Der bemerkenswert große kinetische Isotopeneffekt lässt erwarten, dass bei ähnlichen Reaktionen mit Protonen-gekoppeltem Elektronentransfer als Hauptmechanismus auch ein Riesenisotopeneffekt auftritt.



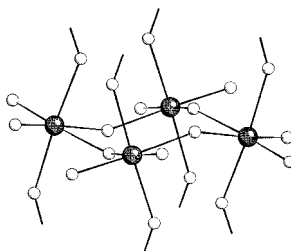
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1395–1398

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 CrF₅ bei 403 K liefert CrF₄ in einer neuen Kristallmodifikation, β-CrF₄. Die Wiederholungseinheit in der Kristallstruktur von β-CrF₄ ist ein Viererring aus vier eckenverknüpften CrF₆-Oktaedern (siehe Bild); aus diesen Einheiten bauen sich Säulen entlang der c-Achse auf.



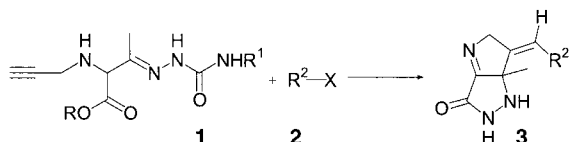
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1398–1399

P. Benkič, Z. Mazej,*
B. Žemva 1456–1457

A New Crystal Modification of Chromium Tetrafluoride: β-CrF₄

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**.



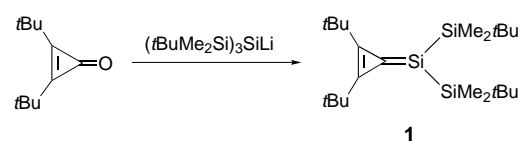
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1400–1402

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.



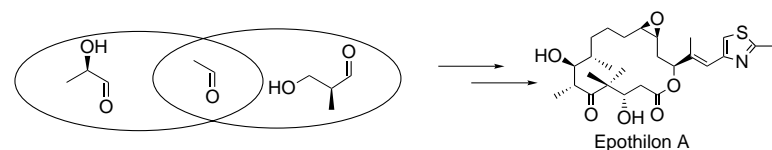
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1402–1404

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).



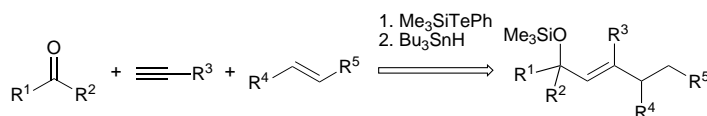
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1404–1407

J. Liu, C.-H. Wong * 1462–1465

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

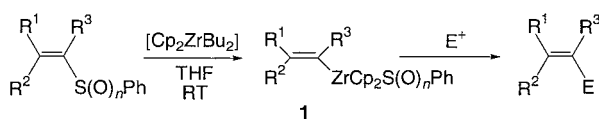
Stichwörter: Aldolreaktionen • Enzymkatalyse • Epothilone • Synthesemethoden • Totalsynthesen

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



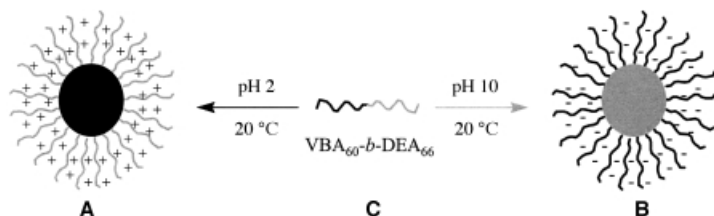
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1407–1409

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. $n = 0-2$.



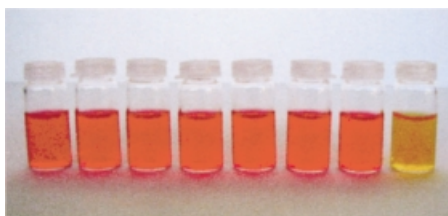
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1410–1413

Das Innere nach außen: Ein zwitterionisches AB-Diblock-Copolymer wurde durch radikalische Atomtransfer-Polymerisation aus 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat (DEA) und 4-Vinylbenzoesäure (VBA) hergestellt. Je nach pH-Wert bilden sich in wässriger Lösung bei Raumtemperatur herkömmliche oder inverse Micellen: In saurer Lösung entstehen Micellen mit VBA-Kern (**A**), in basischer Lösung solche mit DEA-Kern (**B**); beim isoelektrischen Punkt in neutraler Lösung fällt das Polymer aus (**C**).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1413–1416

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

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

S. Farhat, I. Marek* 1468–1471

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

Stichwörter: Eliminierungen • Isomerisierungen • Schwefel • Transmetallierungen • Zirkonium

S. Liu, S. P. Armes* 1471–1474

Polymeric Surfactants for the New Millennium: A pH-Responsive, Zwitterionic, Schizophrenic Diblock Copolymer

Stichwörter: Blockcopolymere • Micellen • Polymerisationen • Selbstorganisation • Tenside

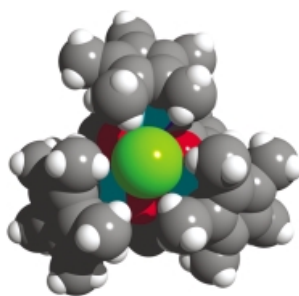
F. Sancenón, R. Martínez-Máñez,* J. Soto 1474–1477

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.



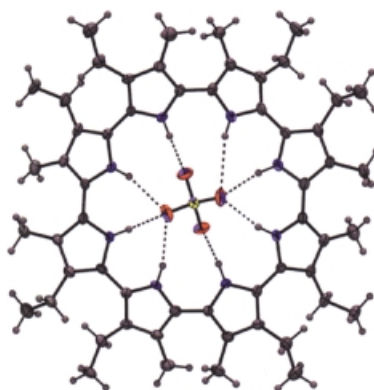
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1419–1422

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

Selective Recognition of Fluoride Anion
Using a Li^+ –Metallacrown Complex

Stichwörter: Fluoride • Lithium •
Metallacyklen • Rezeptoren •
Supramolekulare Chemie

In einem einzigen Schritt erhält man ausgehend von Bipyrrol-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

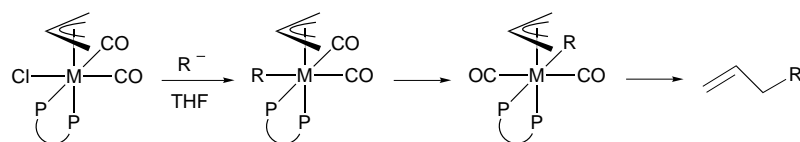
D. Seidel, V. Lynch,
J. L. Sessler* 1480–1483

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

Stichwörter: Anionen • Aromatizität •
Makrocyklen • 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 Alkylcarbanionen am Metallzentrum der Komplexe $[\text{MCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{dmpm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{dmpm} = \text{Bis}(\text{dimethylphosphanyl})\text{methan}$ (P P); siehe Schema). Anschließend Übertragung des Restes R auf die Allylgruppe und Eliminierung vom Metallzentrum liefern die allylierten Produkte.



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

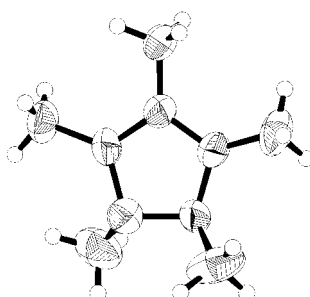
J. Pérez,* V. Riera, A. Rodríguez,
S. García-Granda 1485–1487

C–C Coupling between an η^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 Pentamethylderivats C_5Me_5^+ erhalten. Sein Tetrakis(pentafluorphenyl)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

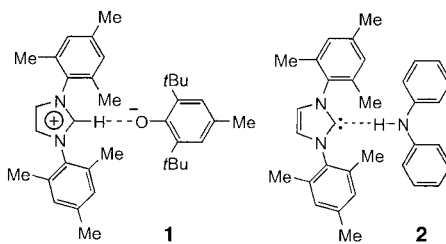
J. B. Lambert,* L. Lin,
V. Rassolov 1487–1489

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.



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

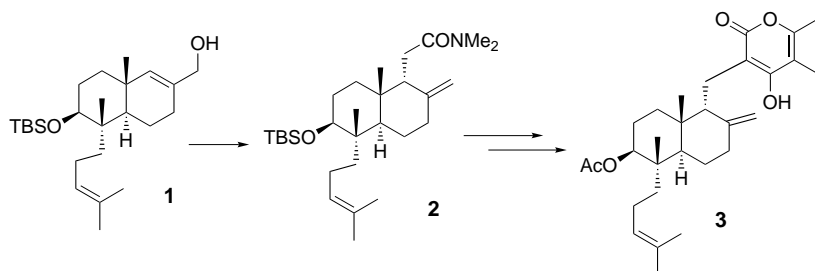
On the Interaction between
N-Heterocyclic Carbenes and Organic
Acids: Structural Authentication of the
First N–H···C Hydrogen Bond and
Remarkably Short C–H···O Interactions

Stichwörter: Carbene •
pi-Wechselwirkungen •
Strukturaufklärung • Wasserstoffbrücken

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



Der 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 α -Pyroneinheit in einer sterisch gehinderten Umgebung. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



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

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

Stichwörter: Aldolreaktionen • Lactone •
Sigmatrope Umlagerungen • Sterische
Hinderung • Totalsynthesen

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

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

Nicht wie genau eine Rechnung durchgeführt wurde, aber doch was tatsächlich gemacht worden ist, sollte aus der Beschreibung der Ergebnisse von quantenchemischen 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



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Inhalt

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



WEB SITES

http://www.bmrb.wisc.edu/	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

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

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