

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/10

Seite 1703–1886

TITELBILD

Das Titelbild zeigt Portraits von Otto Diels (links oben) und Kurt Alder zusammen mit der Original-Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit *p*-Chinon. Zusätzlich sind die Diels-Alder-Reaktionen abgebildet, die Schlüsselschritte der Totalsynthesen der Prostaglandine und von Taxol waren, wie sie von Corey et al. bzw. Nicolaou et al. durchgeführt wurden. Entworfen wurde das Titelbild von Robbin Echon und Scott Snyder, beide am Scripps Research Institut in La Jolla, Kalifornien. Dieses Jahr jährt sich Alders Geburtstag zum hundertsten Mal – und dieses Datum wird an Alders Wirkungsstätte, der Universität Köln, mit einem Symposium am 27. Mai gefeiert –, letztes Jahr wäre Diels 125 Jahre alt geworden, und ins nächste Jahr fällt das 75. Jubiläum der ersten Publikation von Diels und Alder über die Reaktion von 1,3-Dienen mit Olefinen. Die Diels-Alder-Reaktion, wie sie bald genannt wurde, zählt sicherlich zu den allerwichtigsten Reaktionen der organischen Synthese, und es ist deshalb ein Glücksfall, dass E. J. Corey und K. C. Nicolaou et al. passende Übersichtsartikel schrieben, die sich auf den Seiten 1724–1741 bzw. 1742–1773 finden.

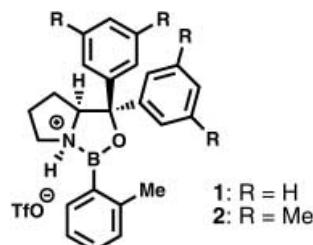


AUFSÄTZE

Inhalt

Ein Jahrhundert nach der Geburt von Kurt Alder und 75 Jahre nach der Entdeckung seiner berühmten Reaktion, einer der bedeutendsten und faszinierendsten in der Chemie, ist die Forschung auf diesem Gebiet für Chemiker in der ganzen Welt noch immer überraschend, spannend und lehrreich. Der Aufsatz informiert über neuere Entwicklungen der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion, für die chirale Lewis-Säuren wie die hier gezeigten eingesetzt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1650–1667



E. J. Corey* 1724–1741

Katalytische enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen: Methoden, mechanistische Grundlagen, Reaktionswege und Anwendungen

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Chirale Liganden · Cycloadditionen · Lewis-Säuren · Übergangszustände

Anlässlich Kurt Alders hundertstem Geburtstag erzählen die Autoren anhand didaktisch wertvoller Beispiele aus der Naturstoffsynthese die spannende Geschichte der ehrwürdigen Diels-Alder-Reaktion, die das Forschungsgebiet der Totalsynthese in den letzten fünfzig Jahren geprägt hat wie keine andere Reaktion (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1668–1698

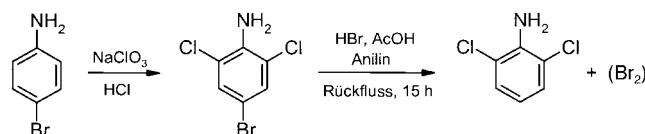
K. C. Nicolaou,* S. A. Snyder,
T. Montagnon,
G. E. Vassilikogiannakis 1742–1773

Die Diels-Alder-Reaktion in der
Totalsynthese

Stichwörter: Biomimetische Synthesen · Cycloadditionen · Diels-Alder-Reaktionen · Kaskadenreaktionen · Totalsynthesen

HIGHLIGHTS

Die Reversibilität der elektrophilen Aromatenbromierung ist zwar schon länger bekannt, doch wurde nun erstmals die Möglichkeit aufgezeigt, Brom als Schutzgruppe in der Aromaten- und Heterocyclenchemie einzusetzen (Beispiel siehe Schema). Gegenüber den gebräuchlichen Schutzgruppen (SO_3H , COOH , NH_2 , CHMe_2 , CMe_3) hat Brom in manchen Fällen durchaus Vorteile zu bieten, entscheidend für eine erfolgreiche Anwendung als Schutzgruppe ist auf jeden Fall die Wahl der anhand des Reaktionsmechanismus vorherzusagenden optimalen Reaktionsbedingungen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1699–1700

F. Effenberger* 1775–1776

Wie attraktiv ist Brom als Schutzgruppe in der Aromatenchemie?

Stichwörter: Arene · Brom · Elektrophile Substitutionen · Reversibilität · Schutzgruppen

VIPs

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

The First Method for Achieving Palladium-Catalyzed Cross-Couplings of Simple Alkyl Chlorides: Suzuki Reactions Catalyzed by $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]/\text{PCy}_3$

J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu* ♦

Catalytic Activity and Poisoning of Specific Sites on Supported Metal Nanoparticles

J. Hoffmann, V. Johánek,
J. Hartmann, J. Libuda,*
H.-J. Freund

Understanding Zeolite Catalysis: Inverse Shape Selectivity Revised

M. Schenk, S. Calero, T. L. M.
Maesen, L. L. van Benthem,
M. G. Verbeek, B. Smit*

Highly Selective Transport of Organic Compounds by Using Supported Liquid Membranes Based on Ionic Liquids

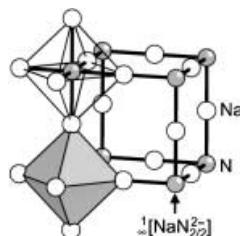
L. C. Branco, J. G. Crespo,
C. A. M. Afonso*

Atom-Transfer Tandem Radical Cyclization Reactions Promoted by Lewis Acids

D. Yang,* S. Gu, H.-W. Zhao,
N.-Y. Zhu

Versteckspiel beendet: Nachdem über die Existenz eines binären Natriumnitrids Na_3N lange Zeit spekuliert worden war, gelang nun Fischer und Jansen durch ein neuartiges experimentelles Verfahren die Synthese und strukturelle Charakterisierung dieser im anti- Re_3O -Strukturtyp kristallisierenden Verbindung (siehe Struktur).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1701–1702



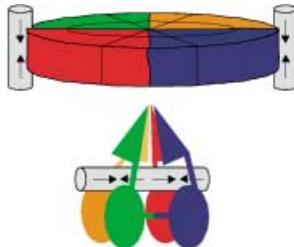
R. Niewa* 1777–1778

Na_3N – ein origineller Syntheseweg für ein lange gesuchtes binäres Nitrid

Stichwörter: Alkalimetalle • Festkörperreaktionen • Nitride • Strukturaufklärung

Trotz der hohen pharmazeutischen Relevanz des wichtigen Tumor-Suppressor-Proteins p53 ist der Mechanismus seiner Aktivierung noch nicht geklärt. Eine kürzlich erschienene Arbeit erhellt nun einige strukturelle Aspekte der Aktivierung von p53 und seiner Bindung an DNA. Auf Basis dieser Ergebnisse wird ein „Sandwich-Modell“ für die Wechselwirkung von p53 mit DNA vorgeschlagen (oben), das das bislang favorisierte „Klammer-Modell“ (unten) ablöst.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1702–1704



P. Chene, W. Jahnke* 1778–1780

Oligomerisierung von p53 nach kooperativer Bindung an DNA: ein Beitrag zum strukturellen Verständnis der Funktion von p53

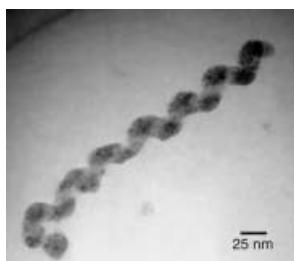
Stichwörter: DNA-Erkennung • NMR-Spektroskopie • Protein-Protein-Wechselwirkungen • Tumorsuppression

ZUSCHRIFTEN



Helices auf Helices: Nanohelices aus polykristallinem Cadmiumsulfid (siehe elektronenmikroskopische Aufnahme) wurden durch Mineralisation in Gegenwart eines selbstorganisierten Templaats hergestellt, das die Gestalt eines verdrillten Bandes aufweist. Die korkenzieherförmige Morphologie der anorganischen Helices resultiert daraus, dass sie nur auf einer Seite des organischen Templaats gewachsen sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1705–1709



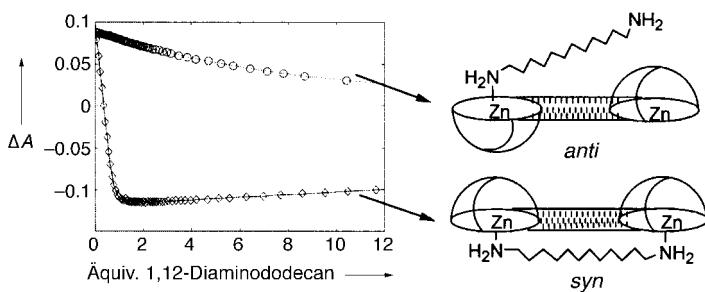
E. D. Sone, E. R. Zubarev, S. I. Stupp* 1781–1785

Semiconductor Nanohelices Templated by Supramolecular Ribbons

Stichwörter: Cadmiumsulfid • Mineralisation • Nanostrukturen • Selbstorganisation • Templaatsynthesen



Supramolekulare Chemie löst Probleme, bei denen direkte Methoden der Strukturbestimmung wie NMR-, UV- oder IR-Spektroskopie versagen. Hier wurde ein zweizähniger Ligand verwendet, um durch einfache UV/Vis-Bindungsstudien das *syn*- und *anti*-Isomer eines überdachten Bisporphyrins zu unterscheiden, das durch Kondensation zweier blockierter Porphyrin-Monomere hergestellt wurde. Die Liganden wirken dabei als „molekulares Lineal“ (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1709–1712

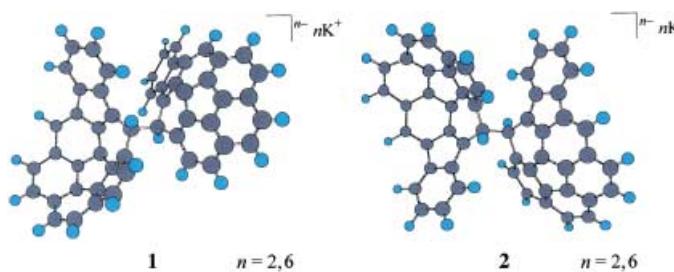
M. J. Crossley,*

P. Thordarson 1785–1788

Assignment of Stereochemistry of Facially Protected Bis-porphyrins by Use of a „Molecular Ruler“

Stichwörter: Konfigurationsbestimmung • Molekulare Erkennung • Porphyrinoide • Überdachte Porphyrine • Brückenliganden

Eine Reduktionskaskade: Die Reduktion von Indenocorannulen durch Kalium führt zur Bildung der diastereomeren Dimere **1** und/oder **2**; dies ist die erste reduktive Dimerisierung eines großen, nichtplanaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs. Die zweifache Bildung dieser Dimere und ihre Dissoziation zu den monomeren Spezies wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

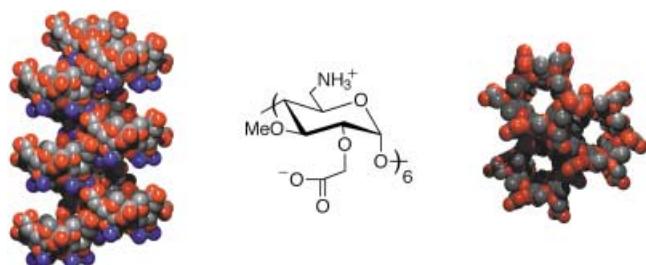


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1712–1715

I. Aprahamian, R. E. Hoffman,
T. Sheradsky, D. V. Preda, M. Bancu,
L. T. Scott, M. Rabinovitz* 1788–1791

A Four-Step Alternating Reductive
Dimerization/Bond Cleavage of
Indenocorannulene

Eine zwitterionische α -Cyclodextrin-Aminosäure (Bildmitte) weist eine Festkörperstruktur mit einer neuartigen, helicalen Röhrenarchitektur auf (links). Die Röhren sind durch Wasserstoffbrücken quervernetzt, sodass eine Anordnung paralleler Kanäle resultiert (rechts). Überraschenderweise wurden keine Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Cyclodextrin-Einheiten der einzelnen Kanäle nachgewiesen.



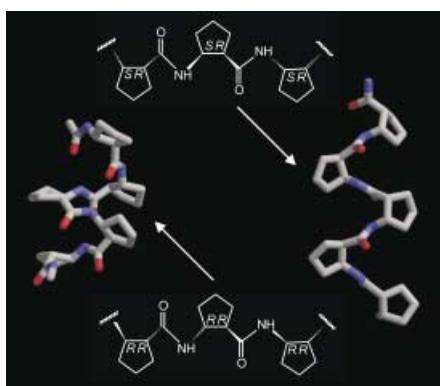
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1715–1717

Stichwörter: Dimerisierungen ·
NMR-Spektroskopie · Polyanionen ·
Polycyclen · Reduktionen

T. Kraus,* M. Buděšínský, I. Císařová,
J. Závada* 1791–1793

Per(6-amino-2-O-carboxymethyl-6-deoxy-3-O-methyl)- α -cyclodextrin:
Helical Self-Assembly of a Polyionic
Amino Acid into Nanotubes

Eine Kontrolle der Sekundärstrukturen (Helix oder Faltblatt) ist möglich, wenn cyclische β -Aminosäurereste, deren Konformation fixiert ist, in β -Peptide eingebaut werden. Die Inversion der relativen Konfiguration dieser Reste erlaubt es, die bevorzugte periodische Struktur von einer Helix zu einem unpolaren Faltblatt zu ändern (siehe Bild).



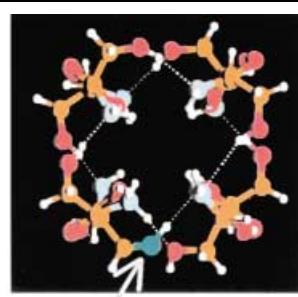
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1718–1721

Stichwörter: Aminosäuren ·
Cyclodextrine · Helicale Strukturen ·
Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

T. A. Martinek, G. K. Tóth, E. Vass,
M. Hollósi, F. Fülöp* 1794–1797

cis-2-Aminocyclopentanecarboxylic Acid Oligomers Adopt a Sheetlike Structure:
Switch from Helix to Nonpolar Strand

Chiraler Austausch: Im homochiralen Serin-Octamer (siehe die berechnete Struktur) lassen sich zwei Serine gegen zwei Cysteine gleicher Chiralität austauschen. Mit dem spezifischen Einbau des „richtigen“ Enantiomers ist ein Beispiel für den Chiralitätstransfer zwischen einfachen biologischen Molekülen gegeben. Ab-initio-Rechnungen unterstützen diesen Befund.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1721–1724

Stichwörter: Aminosäuren · Chiralität ·
Konformationsanalyse · NMR-Spektroskopie · Peptide

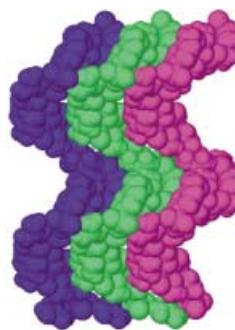
K. J. Koch, F. C. Gozzo, S. C. Nanita,
Z. Takats, M. N. Eberlin,
R. G. Cooks* 1797–1800

Chiral Transmission between Amino Acids: Chirally Selective Amino Acid Substitution in the Serine Octamer as a Possible Step in Homochirogenesis

Stichwörter: Aminosäuren · Chiralität ·
Massenspektrometrie · Molekulare
Evolution · Supramolekulare Chemie

Wie Wendeltreppen die Etagen eines Gebäudes verbinden, so verbinden verdrillte chirale organische „Säulen“ H-Brücken-verknüpfte Guanidiniumsulfonat-Schichten miteinander. Dadurch entstehen ausgedehnte supramolekulare Helices (siehe Bild) mit vorhersagbarer dreidimensionaler Anordnung im Kristall.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1724–1728



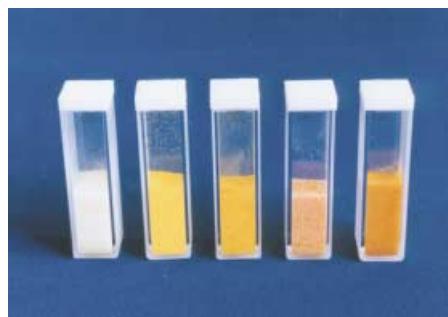
R. Custelcean, M. D. Ward* 1800–1804

Hydrogen-Bonded Helices in Crystals with Prescribed Organization

Stichwörter: Einschlusverbindungen · Helicale Strukturen · Kristall-Engineering · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

Durch Kombination einer nucleophilen aromatischen Substitution von Fluor durch Aminogruppen mit einem Sol-Gel-Prozess gelingt die Eintopfsynthese von organisch funktionalisierten Hybrideugen auf Silicatbasis. Die bei der Substitution gebildete Fluorwasserstoffsäure katalysiert dabei die anschließende Sol-Gel-Reaktion, die durch Zugabe von Wasser und Alkohol gestartet wird. Das Bild zeigt eine Auswahl der erhaltenen Gele in getrockneter Form.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1729–1732

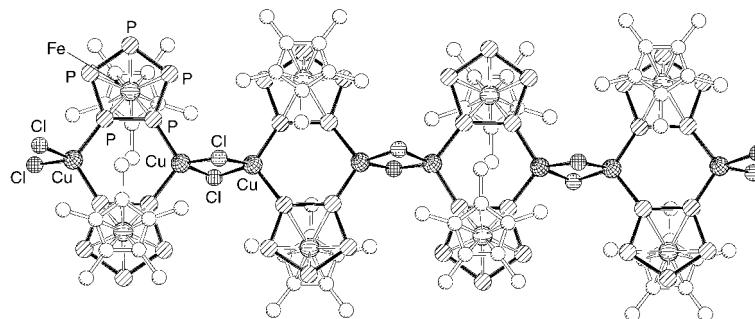


S. Spange,* A. Seifert, H. Müller, S. Hesse, C. Jäger 1805–1808

Eine Eintopfsynthese für chromophore Xerogele auf Silicatbasis

Stichwörter: Fluorarene · Nucleophile Substitutionen · Silicate · Sol-Gel-Prozesse · Synthesemethoden

Unterschiedliche Produkte mit unterschiedlichen Kupferhalogeniden: Der *cyclo-P₅*-Ligandkomplex [Cp*Fe(η^5 -P₅)] **1** bildet bei der Reaktion mit CuBr und CuI zweidimensionale Netzwerke mit **1** als verknüpfender Einheit, während mit CuCl ein Koordinationspolymer mit eindimensionaler Kettenstruktur entsteht (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1737–1740

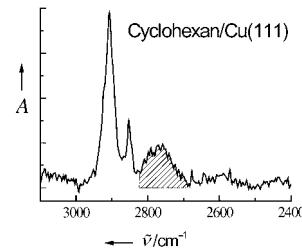
J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer* 1808–1811

Pentaphosphaferrocen als verknüpfende Einheit in ein- und zweidimensionalen Polymeren

Stichwörter: Eisen · Koordinationspolymere · Kupfer · Phosphor · P-Liganden

Beim Kontakt mit Übergangsmetallen beobachtet man in den IR-Spektren gesättigter Kohlenwasserstoffe starke Rotverschiebungen im C-H-Streckschwingungsbereich (im Bild schraffiert), die mit einer C-H-Aktivierung in Verbindung gebracht werden. Detaillierte Ab-initio-Rechnungen für Cyclopropan und Cyclohexan auf einer Cu-Oberfläche weisen auf eine unerwartete chemische Wechselwirkung als Ursache dieser Anomalie hin.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1735–1737



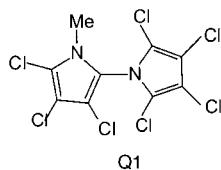
K. A. Fosser, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus, C. Wöll* 1811–1814

Adsorption von Cyclopropan und Cyclohexan auf Cu(111)-Oberflächen: eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur Natur der CH-Metall-Wechselwirkung

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Adsorption · Alkane · IR-Spektroskopie · Oberflächenchemie

Welcher Organismus schafft das? In dem Naturstoff Q1, dessen Chloranteil 64% beträgt und dessen Quelle noch unbekannt ist, ist jedes dritte Atom ein Halogen. Die erstmals synthetisch hergestellte Verbindung weist das gleiche chromatographische Verhalten wie die aus Umweltproben isolierte Substanz auf.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1740–1743



J. Wu, W. Vetter,* G. W. Gribble,* J. S. Schneekloth, Jr., D. H. Blank, H. Görls 1814–1817

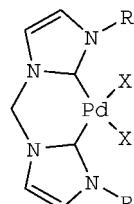
Struktur und Synthese des Naturstoffs Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol (Q1)

Stichwörter: Chlor • Halogenierungen • Naturstoffe • Stickstoffheterocyclen • Strukturaufklärung



Palladiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen wie die hier gezeigten mit Biscarben-Chelatligand ($R = t\text{Bu}$, Me; $X = \text{Br}$, I) erwiesen sich auch in stark sauren Medien als stabil und wurden für die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol erprobt. Der bedeutende Einfluss der Halogenidliganden zeigt sich darin, dass der Iodkomplex im Unterschied zum Bromkomplex die Reaktion nicht katalysiert. Auch der sterische Anspruch des Substituenten R beeinflusst die Katalysatoraktivität.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1745–1747



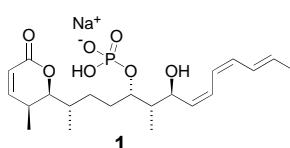
M. Muehlhofer, T. Strassner,* W. A. Herrmann 1817–1819

Neue Katalysatorsysteme für die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol

Stichwörter: Alkane • Carbene • C-H-Aktivierung • Homogene Katalyse • Oxidationen

Reagenskontrollierte Reaktionen sind der Schlüssel zur Einführung von Stereozentren bei der Herstellung des Cytostatin-Isomers **1**. Die stereochemische Flexibilität ermöglicht auch einen zuverlässigen Zugang zu weiteren Isomeren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1748–1751



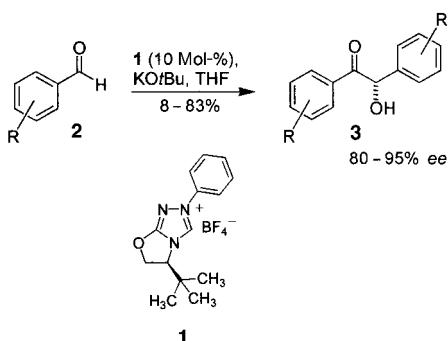
L. Bialy, H. Waldmann* 1819–1822

Synthese des Proteinphosphatase-2A-Inhibitors (4S,5S,6S,10S,11S,12S)-Cytostatin

Stichwörter: Inhibitoren • Naturstoffe • Phosphorylierungen • Totalsynthesen

Das chirale bicyclische Triazolium-salz 1 ist der bislang effizienteste Präkatalysator für die asymmetrische Benzoinkondensation. Die unterschiedlich substituierten Acyloine **3** werden in moderaten bis guten Ausbeuten und mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen aus den entsprechenden Benzaldehyden **2** erhalten. Die hohe asymmetrische Induktion beruht vermutlich auf der konformativen Rigidität des bicyclischen nucleophilen Carben-Katalysators und der Abschirmung im Breslow-Intermediat durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1743–1745



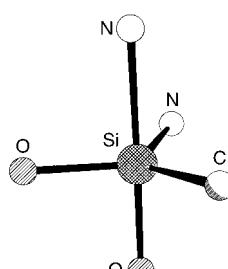
D. Enders,* U. Kallfass 1822–1824

Ein effizienter nucleophiler Carben-Katalysator für die asymmetrische Benzoinkondensation

Stichwörter: Acyloine • Asymmetrische Katalyse • Benzoinkondensationen • Carbene • Triazoliumsalze

Liganden mit Enamin-Struktur lassen sich in Silicium-Komplexen stabilisieren. Diese bisher unbekannten Koordinationsverbindungen enthalten ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Zentralatom (Si) umgeben vom Ligandengerüst eines dreifach deprotonierten Salen-Liganden ($2 \times \text{N}$, $2 \times \text{O}$; siehe Strukturelement). Die Komplexe sind Ausgangsstoffe für die gezielte Synthese von Verbindungen mit hyperkoordinierten Si-Atomen durch Säureaddition.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1732–1734



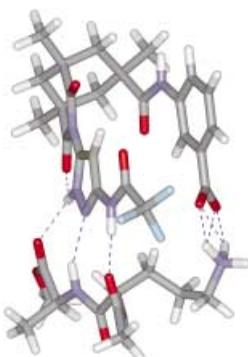
J. Wagler, U. Böhme, G. Roewer* 1825–1827

Silicium-Enamin-Komplexe mit fünffach koordiniertem Siliciumatom

Stichwörter: Chelate • Hypervalente Verbindungen • N,O-Liganden • Schiff-Basen • Silicium

Ein Bausatz von maßgeschneiderten Peptidrezeptoren enthält Bausteine für polare, aromatische und kationische Aminosäuren. Dipeptide werden durch Komplexierung mit einem Aminopyrazol in der β -Faltblattkonformation stabilisiert. Das Aminopyrazol trägt einen U-förmigen Substituenten mit einer geschickt platzierten Haftgruppe an seiner Spitze (siehe Bild). Die zusätzliche Wechselwirkung mit der Aminosäure-Seitenkette führt zu einem zehnfachen Anstieg der Assoziationskonstante.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1751–1754



M. Wehner, T. Schrader * ... 1827–1831

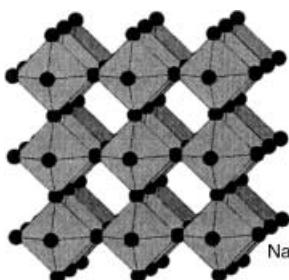
Modulare Bausteine für die Aminosäure-Erkennung in Peptiden

Stichwörter: Aminosäuren • Molekulare Erkennung • Peptide • Rezeptoren • Wirt-Gast-Systeme



Nach langer Suche: Na_3N (siehe Struktur) wurde aus den atomar verteilten Elementen bei niedrigen Temperaturen erstmals hergestellt. Die metastabile Verbindung, die sich bereits bei 360 K in die Elemente zerlegt, kristallisiert im anti- ReO_3 -Strukturtyp.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1755–1756



D. Fischer, M. Jansen * 1831–1833

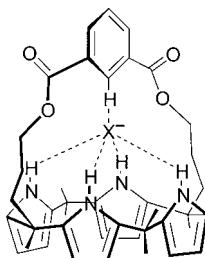
Synthese und Struktur von Na_3N

Stichwörter: Alkalimetalle • Festkörperreaktionen • Nitride • Strukturaufklärung



Der Henkel erhöht die Affinität und Selektivität für Halogenidionen, wie ein Vergleich von überbrückten (siehe Bild, $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$) und normalen Calix[4]pyrrolen verdeutlicht. Durch die Verkapselfung der Bindungsstelle macht sich die Größe des Ions stärker bemerkbar, wobei zwischen dem Aren-Proton und dem Halogenidion Wasserstoffbrücken nachgewiesen wurden. Für den Fluoridkomplex wurde eine Bindungskonstante von etwa $3.87 \times 10^6 \text{ M}$ bestimmt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1757–1759



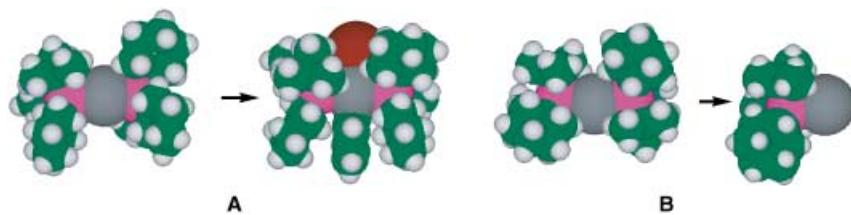
D.-W. Yoon, H. Hwang, C.-H. Lee * 1835–1837

Synthesis of a Strapped Calix[4]pyrrole: Structure and Anion Binding Properties

Stichwörter: Anionen • Calixpyrrole • Makrocyclen • Molekulare Erkennung • Wasserstoffbrücken



Der Reaktionsweg ist vorhersagbar, den die Addition von Arylhalogeniden (ArX) an Komplexe des Typs $[\text{PdL}_2]$ mit nullwertigem Pd-Zentrum nimmt, wenn man die Größe des Liganden beachtet. Durch Testen einer Serie von Katalysatoren $[\text{Pd}(\text{PC}_{\text{x},n}\text{Bu}_{3-n})_2]$ ($\text{Cx} = \text{cyclohexyl}$, $n = 0–3$) wurden je nach der Raumausfüllung des Liganden verschiedene Reaktionswege identifiziert (A = assoziativ, B = dissoziativ).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1760–1763

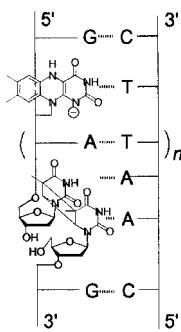
E. Galardon, S. Ramdeehul, J. M. Brown,* A. Cowley, K. K. (Mimi) Hii, A. Jutand 1838–1841

Profound Steric Control of Reactivity in Aryl Halide Addition to Bisphosphane Palladium(0) Complexes

Stichwörter: Kreuzkupplungen • Palladium • Phosphanliganden • Reaktionsmechanismen • Sterische Hinderung

Reduktive Fernreparatur von Thymin-Dimeren in einem DNA-Duplex durch Transfer von Überschuselektronen über eine Entfernung bis zu ca. 24 Å ($n=7$) lässt sich auf thermisch aktiviertes Elektronen-„Hüpfen“ zurückführen (siehe Schema). Eine mögliche Konsequenz: Die schädigende Wirkung von UV-Strahlung als eine Ursache der Entstehung von Hautkrebs könnte durch Verbindungen unterdrückt werden, die an DNA binden und weit reichenden Elektronentransport ermöglichen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1763–1766

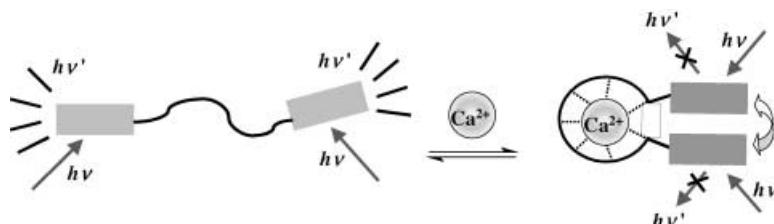


C. Behrens, L. T. Burgdorf, A. Schwögl, T. Carell * 1841–1844

Weak Distance Dependence of Excess Electron Transfer in DNA

Stichwörter: Bioorganische Chemie • DNA-Reparatur • Elektronentransfer • Photolyasen

Starr-beweglich-starr – so sieht der acyclische Bischromophor aus, der in seiner Konfiguration als „H“-Foldamer eine durch Kationen vermittelte excitonische Wechselwirkung eingeht (siehe Bild; der Doppelpfeil verdeutlicht die excitonische Kopplung). Ca^{2+} wird selektiv gegenüber Na^+ , K^+ und Mg^{2+} gebunden. Die Bindung lässt sich schon mit bloßem Auge erkennen und wurde durch Änderungen im Absorptions- und Emissionsverhalten des Komplexes sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Keine Wechselwirkung erfolgte dagegen mit einem Monochromophor gleichen Aufbaus.



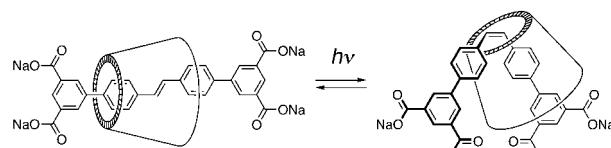
A. Ajayaghosh,* E. Arunkumar, J. Daub 1844–1847

A Highly Specific Ca^{2+} -Ion Sensor: Signaling by Exciton Interaction in a Rigid–Flexible–Rigid Bichromophoric „H“ Foldamer

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1766–1769

Stichwörter: Aggregation • Calcium • Chromophore • Sensoren • Wirt-Gast-Systeme

Die Hantel rauf und runter: Der Cyclodextrin-Makrocyclus bewegt sich bei Photoisomerisierung des Stilben-Rotaxans in genau eine Richtung (siehe Schema). Mit diesem Verhalten ermöglichen die beschriebenen und ähnlichen Rotaxane Rückschlüsse auf Mechanismen des Hin-und-Herbewegens bei molekularen Maschinen.



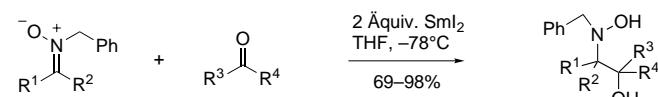
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1769–1772

C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson * 1847–1850

Unidirectional Photoinduced Shuttling in a Rotaxane with a Symmetric Stilbene Dumbbell

Stichwörter: Cyclodextrine • Molekulare Maschinen • Photoisomerisierungen • Rotaxane • Stilbene

Hoch substituierte Aminoalkohole oder *N*-Hydroxyaminoalkohole können über eine neuartige reduktive Kreuzkupplung von Nitronen mit Aldehyden oder Ketonen in guten Ausbeuten synthetisiert werden (siehe Schema). Die Reaktionen verlaufen schnell sowie chemoselektiv in dem Sinne, dass keine durch Homokupplung oder Reduktion entstandenen Produkte erhalten werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1772–1775

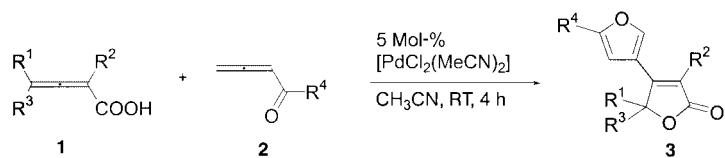
G. Masson, S. Py,* Y. Vallée * 1850–1853

Samarium Diiodide-Induced Reductive Cross-Coupling of Nitrones with Aldehydes and Ketones

Stichwörter: Aminoalkohole • C-C-Kupplungen • Kreuzkupplungen • Nitrone • Samarium



Cyclisierung/Dimerisierung mit Pd: Bei der Pd-katalysierten oxidativen Cyclisierung/Dimerisierung von Allencarbonsäuren **1** und Allenylketonen **2** entstehen die ansonsten schwierig herzustellenden 4-(3'-Furanyl)butenolid-Derivate **3**. Der Pd-Katalysator kehrt nach Durchlaufen einer cyclischen Zwischenstufe und anschließender Protonolyse als aktive Pd^{II}-Spezies in den Kreislauf zurück.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1775–1778

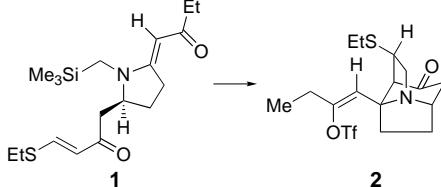
S. Ma,* Z. Yu 1853–1856

Oxidative Cyclization–Dimerization Reaction of 2,3-Allenoic Acids and 1,2-Allenyl Ketones: An Efficient Synthesis of 4-(3'-Furanyl)butenolide Derivatives

Stichwörter: Allene · Butenolide · Carbonsäuren · Cyclisierungen · Dimerisierungen



Eine wichtige Vorstufe des überbrückten Pyrrolizidin-Kerns **2** von Asparagamin A ist das vinyloge Amid **1**. Die Schlüsselreaktion bei der Synthese von **2** ist eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azomethin-Ylids, das über ein Sulfonylierung von **1** mit Tf₂O erhalten wird. Eine Vielzahl hochfunktionalisierter Pyrrolidine, Pyrrolizidine und Indolizidine lässt sich aus vinylogen Amiden des Typs **1** herstellen. Tf = Trifluormethansulfonyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1778–1780

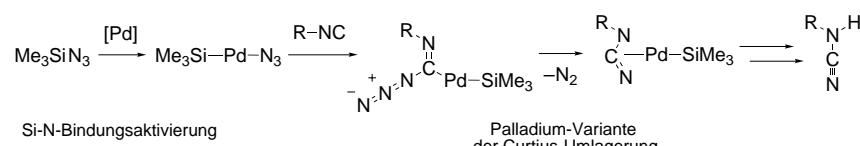
M. T. Epperson, D. Y. Gin * 1856–1858

Enantiospecific Synthesis of the Bridged Pyrrolizidine Core of Asparagamine A: Dipolar Cycloadditions of Azomethine Ylides Derived from the Sulfonylation of Vinylogous Amides

Stichwörter: Amide · Azomethin-Ylide · Cycloadditionen · Naturstoffe · Synthesemethoden



Palladium für Cyanamide: In Gegenwart eines Palladium-Katalysators lassen sich Cyanamide mit hohen Ausbeuten durch die Reaktion von Isocyaniden mit Trimethylsilylazid herstellen. Dabei erfolgt eine Palladium-katalysierte geminale Addition einer Si-N-Bindung und eine bemerkenswerte Palladium-Variante der Curtius-Umlagerung (siehe Schema). Die Reaktion toleriert ein breites Spektrum funktioneller Gruppen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1780–1782

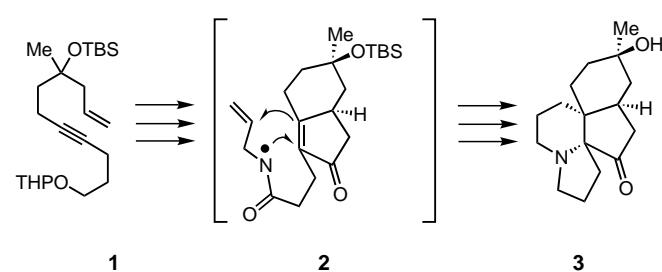
S. Kamijo, T. Jin, Y. Yamamoto * 1858–1860

Cyanamide Synthesis by the Palladium-Catalyzed Cleavage of a Si–N Bond

Stichwörter: Cyanamide · Homogene Katalyse · Isocyanide · Palladium · Umlagerungen



Organometall- und Radikalchemie wurden gleichermaßen genutzt bei einer kurzen und effizienten Totalsynthese von (\pm)-13-Desoxyserratin **3**: Mit dem Alkenin **1** wurde eine hoch stereoselektive intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion durchgeführt, und ausgehend vom Amidylradikal **2** verlief eine Kaskade von Radikalcyclisierungen. Das Alkaloid **3** wurde so in zehn Stufen mit einer Gesamtausbeute von 12 % erhalten. THP = Tetrahydropyran.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1783–1785

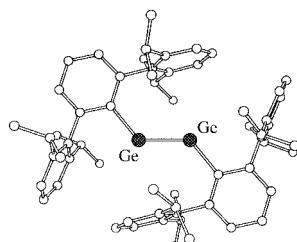
J. Cassayre, F. Gagosz, S. Z. Zard * 1861–1863

A Short Synthesis of (\pm)-13-Deoxyserratin

Stichwörter: Alkaloide · Indolizidine · Pauson-Khand-Reaktionen · Radikalreaktionen · Totalsynthesen



Ge-Ge-Mehrfachbindungen: Die hier vorgestellte Verbindung, die in einer *trans*-abgewinkelten Struktur vorliegt (siehe Bild; Ge-Ge-C = 128.67(8)°) und eine kurze Ge-Ge-Bindung aufweist (2.2850(5) Å), ist das erste stabile Digermanium-Analogon eines Alkins.



M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power* 1863–1865

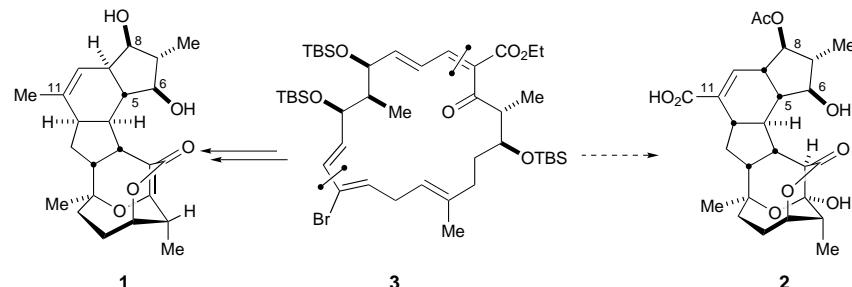
Synthesis and Characterization of a Digermanium Analogue of an Alkyne

Stichwörter: Alkine · Digermin · Germanium · Mehrfachbindungen · Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1785–1787



Eine Sequenz transanularer [4+2]-Cycloadditionen ist das Kernstück einer Strategie für die Synthese von Mitgliedern der Naturstoffklasse, zu der FR182877 **1** und Hexacyclinsäure **2** gehören. Am Beispiel der enantioselektiven Synthese ersterer Verbindung über eine intramolekulare Tandem-[4+2]-Cycloaddition ausgehend von der makrocyclischen Vorstufe **3** wird die Leistungsfähigkeit der Strategie demonstriert.



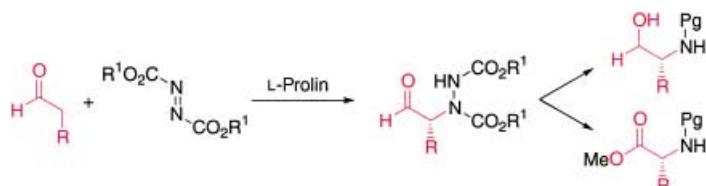
D. A. Evans,* J. T. Starr 1865–1868

A Cascade Cycloaddition Strategy Leading to the Total Synthesis of (–)-FR182877

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1787–1790



L-Prolin als Katalysator: Die erste direkte asymmetrische α -Aminierung von Aldehyden mit L-Prolin als Katalysator wird vorgestellt (siehe Schema; Pg = Schutzgruppe). Diese Reaktion bietet einen Zugang zu optisch aktiven α -Aminoaldehyden, α -Aminoalkoholen und α -Aminocarbonsäuren ausgehend von einfachen und leicht verfügbaren Edukten und Katalysatoren. Die Reaktionen verlaufen mit nur 2 Mol-% Katalysator in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten.



Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Cycloadditionen · Makrocyclen · Naturstoffe

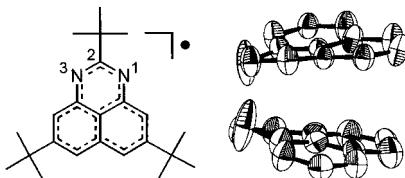
A. Bøgevig, K. Juhl, N. Kumaragurubaran, W. Zhuang, K. A. Jørgensen* 1868–1871

Direct Organo-Catalytic Asymmetric α -Amination of Aldehydes—A Simple Approach to Optically Active α -Amino Aldehydes, α -Amino Alcohols, and α -Amino Acids

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1790–1793



Stabiles Radikal: 1,3-Diazaphenalenyl, ein zum Phenalenylradikal isoelektronisches Radikal, wurde nach der Einführung sperriger Substituenten erstmals in kristalliner Form erhalten (siehe Bild, *tert*-Butylgruppen sind rechts weggelassen). Im dargestellten „giebelförmigen“ *syn*-Dimer tritt eine extrem starke, anti-ferromagnetische Kopplung von $2J/k_B = -4.19(2) \times 10^3$ K auf.



Y. Morita,* T. Aoki, K. Fukui,

S. Nakazawa, K. Tamaki, S. Suzuki, A. Fuyuhiko, K. Yamamoto, K. Sato,

D. Shioi, A. Naito, T. Takui,*

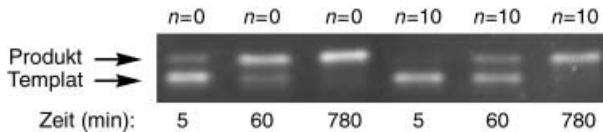
K. Nakasuij* 1871–1874

A New Trend in Phenalenyl Chemistry: A Persistent Neutral Radical, 2,5,8-Tri-*tert*-butyl-1,3-diazaphenalenyl, and the Excited Triplet State of the Gable *syn*-Dimer in the Crystal of Column Motif

Stichwörter: Dimerisierungen · Magnetische Eigenschaften · Radikale · Sterische Hinderung · Stickstoffheterocyclen

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1793–1796

 **Vielseitig einsetzbare Reaktionen** wie Wittig-Olefinierungen, Nitro-Aldol-Additionen, dipolare Cycloadditionen und Heck-Reaktionen können durch DNA-Template vermittelt werden. Die Reaktionsausbeuten einiger Templatsynthesen hängen dabei nicht von der Anzahl der Basen ($n=0$ oder 10) ab, welche die fixierten reaktiven Gruppen trennen (wie aus dem Bandenmuster nach der denaturierenden Polyacrylamid-Gelelektrophorese einer DNA-Templat-Wittig-Reaktion zu erkennen ist).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1796–1800

Z. J. Gartner, M. W. Kanan,
D. R. Liu* 1874–1878

Expanding the Reaction Scope of DNA-Templated Synthesis

Stichwörter: DNA ·
Kupplungsreaktionen · Molekulare
Evolution · Synthesemethoden ·
Templatsynthesen

 Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor

 Hintergrundinformationen im WWW oder
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

Das Titelbild wurde von Robbyn Echon und Scott Snyder entworfen.



BÜCHER

**The Transuranium People:
The Inside Story**

Darleane C. Hoffman,
Albert Ghiorso, Glenn T. Seaborg

G. B. Kauffman, L. M. Kauffman 1879

**Alkoxo and Aryloxo Derivatives of
Metals**

D. C. Bradley, R. C. Mehrotra,
I. P. Rothwell, A. Singh

R. Anwander 1881

Molecular Switches

Ben L. Feringa

D. Blunk 1882



WEB SITES

<http://www.biomat.net>

Bodybuilding einmal anders

E. Bäuerlein 1883

SERVICE

- | | | | |
|---|-----------|-------------------|------|
| • VIPs | 1707 | • Autorenregister | 1885 |
| • Inhalt der Schwester-
Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 1717–1719 | • Vorschau | 1886 |
| • Stichwortregister | 1884 | | |

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

BERICHTIGUNG

Hinweis der Redaktion: Die in der Zuschrift „The Stable Pentamethylcyclopentadienyl Cation“ von Joseph B. Lambert et al. in Heft 8/2002 (S. 1487–1489) berichteten Ergebnisse müssen leider korrigiert werden. Guy Bertrand et al. fanden sehr schnell heraus (eine entsprechende Zuschrift wird in Heft 13 publiziert werden, aber schon vorher auf der Homepage der *Angewandten Chemie* erscheinen), dass nicht das Pentamethylcyclopentadienyl-Kation hergestellt und charakterisiert wurde, sondern das Pentamethylcyclopentenyl-Kation.