

ANGEWANDTE CHEMIE

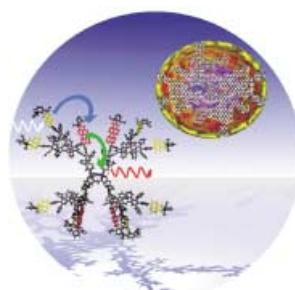
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/11

Seite 1887–2066

TITELBILD

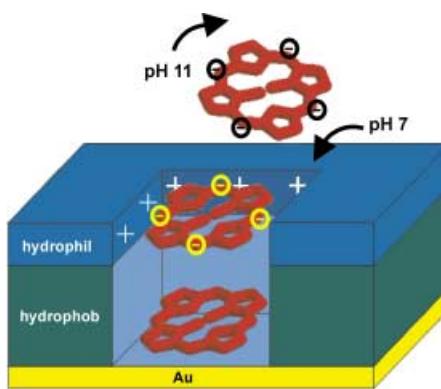
Das **Titelbild** zeigt die berechnete energieminiimierte 3D-Struktur eines in einer mehrstufigen Synthese hergestellten Polyphenylenendrimers. Das Nanoteilchen enthält drei unterschiedliche Chromophortypen, die sich im Zentrum (Terrylen), innerhalb des Gerüsts (Perylen) und an der Peripherie (Naphthalin) befinden. Diese Multichromophortriade absorbiert über den gesamten sichtbaren Bereich und ermöglicht einen schrittweisen vektoriellen Energietransfer über eine Entfernung von 30 Å von der Oberfläche zum Kern. Mehr über Polyphenylen-chromophore erfahren Sie in der Zuschrift von Müllen et al. auf S. 1980 ff.



AUFSATZ

Inhalt

Wasserstoffbrücken-Ketten und steife Segmente verfestigen kugelförmige Lipidmembranen im Volumenwasser und molekulare Monoschichten auf Trägersystemen. Reaktive Komponenten können in beliebigen Ångström-Abständen fixiert, reaktive Hügel und Lücken im Nanometer-Maßstab realisiert werden. Sie sollten sich beim Aufbau komplexer Reaktionssysteme, darunter redoxaktiver Farbstoffe (siehe Schema), bewähren.



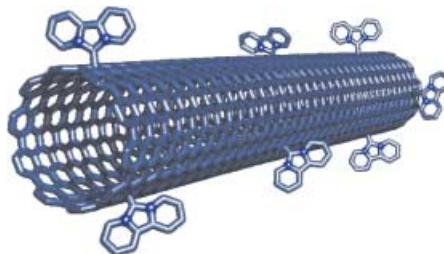
G. Li, W. Fudickar, M. Skupin,
A. Klysycz, C. Draeger, M. Lauer,
J.-H. Fuhrhop * 1906–1931

Starre Lipidmembranen und
Nanometerlücken – Motive zur
Gestaltung molekularer Landschaften

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1828–1852

Stichwörter: Membranen • Molekulare Landschaften • Nanostrukturen • Selbstorganisation • Synkinese

Durch chemische Derivatisierung wie Defektgruppenfunktionalisierung, kovalente Seitenwandfunktionalisierung (siehe Bild) und nicht-kovalente Adduktbildung mit Tensiden oder Polymeren lassen sich lösliche Kohlenstoffnanoröhren erhalten. Diese neuen Möglichkeiten für die Nanochemie schaffen nicht nur die Voraussetzungen für die Kombination der einzigartigen Materialeigenschaften von Nanoröhren mit denen anderer Stoffklassen, sondern bilden auch die Basis für eine Weiterverarbeitung solcher Systeme.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1853–1859

A. Hirsch* 1933–1939

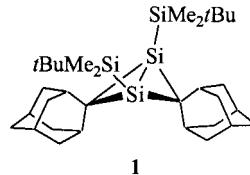
Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Stichwörter: Additionen • Elektronische Bauelemente • Kohlenstoffallotrope • Nanoröhren • Wirt-Gast-Systeme

HIGHLIGHTS

Unterschiedlich große Si-Si-Abstände wurden für die Bindungsdehnungsisomere von Tetrasilabicyclobutanen postuliert. Mit dem 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butan **1** konnte erstmals die Existenz eines Isomers mit einer langen Bindung zwischen den Si-Brückenkopfatomen nachgewiesen werden. Damit wurde die Si-Verbindung **1** vor einem entsprechenden Kohlenstoffhomologen erhalten. Angesichts der großen Fortschritte in der Chemie kleiner Si-Ringe werden weitere Ringsysteme besprochen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1861–1863



1

R. Koch, M. Weidenbruch* 1941–1943

Ein Spiropentasiladien und andere gespannte Silicium-haltige Ringe

Stichwörter: Bindungsdehnungsisomerie • Festkörperstrukturen • Kleinringsysteme • Silicium • Spiroverbindungen

VIPs

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

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

„Endgültig nein“ lautet die Antwort auf die im Titel gestellte Frage: Neuere Experimente, bei denen erstmals ein direkter Vergleich zwischen Mikrowellenreaktionsbedingungen und konventionellen Reaktionsbedingungen angestellt wurde, lassen diese Aussage zu. Noch nicht geklärt ist hingegen, ob es hinsichtlich der Selektivität chemischer Reaktionen nicht doch spezielle „Mikrowelleneffekte“ gibt.

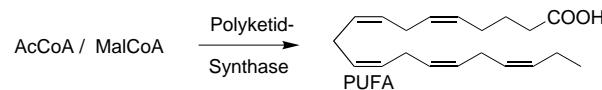
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1863–1866

N. Kuhnert* 1943–1946

Mikrowellen-unterstützte Reaktionen in der Organischen Chemie – gibt es einen nichtthermischen Mikrowelleneffekt?

Stichwörter: Festphasensynthesen · Lösungsmitteleffekte · Mikrowellenchemie · Synthesemethoden

Psychophile marine Bakterien können mehrfach ungesättigte Fettsäuren (PUFAs; siehe Schema) produzieren. Bis vor kurzem meinte man, dass PUFAs ausschließlich von Eukaryonten mithilfe von sauerstoffabhängigen Desaturasen gebildet werden. Die funktionelle Analyse eines PUFA-Biosynthese-Genclusters aus *Shewanella sp.*, Stamm SCRC2738, weist überraschenderweise auf einen einzigartigen gemischten Biosyntheseweg mit einer Polyketid-Synthase hin.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1866–1869

U. Kaulmann, C. Hertweck* 1947–1950

Biosynthese von mehrfach ungesättigten Fettsäuren durch Polyketid-Synthasen

Stichwörter: Biosynthese · Biotechnologie · Fettsäuren · Marine Bakterien · Polyketide

ZUSCHRIFTEN

Weder bindende Wechselwirkungen zwischen den Strängen noch kovalente Bindungen zu Metallen, die als Template in den Strängen platziert sind, benötigen die hier vorgestellten Moleküle zur Bildung von Doppelhelix-Strukturen (siehe Bild). Die Moleküle bestehen aus starren $(\text{C}\equiv\text{C})_m$ -Ketten zwischen zwei Platinzentren, die zusätzlich durch zwei Diphosphan-Brücken der Formel $\text{Ar}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PAr}_2$ miteinander verbunden sind.



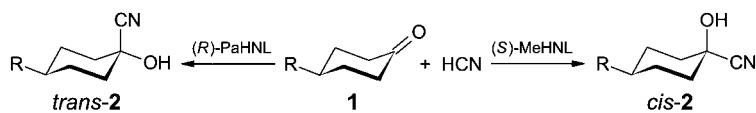
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1871–1876

J. Stahl, J. C. Bohling, E. B. Bauer, T. B. Peters, W. Mohr, J. M. Martín-Alvarez, F. Hampel, J. A. Gladysz* 1951–1957

Von sp^3 -Kohlenstoff-Helices umgebene sp -Kohlenstoffketten: eine Klasse von Molekülen, die durch Selbstorganisation zugänglich und Modellverbindungen für „isolierte“ molekulare Bauelemente sind

Stichwörter: Helicale Strukturen · Metathese · Molekulare Bauelemente · Platin · Selbstorganisation

Hoch selektive cis- oder trans-Addition – die Wahl des Enzyms entscheidet: Für die enzymkatalysierte Addition von Blausäure an 4-substituierte Cyclohexanone **1** sind hoch selektive Biokatalysatoren verfügbar, die eine eindeutige Steuerung zum cis- oder trans-Addukt **2** ermöglichen (siehe Schema). Die Modellierung des (S)-Enzym-Substrat-Komplexes zeigt bemerkenswerte Parallelen zum Prelog/Ringold-Modell der LADH-katalysierten Hydrierung von Cyclohexanonen.



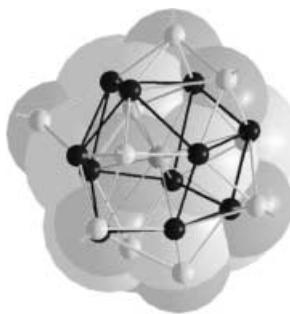
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1876–1879

F. Effenberger,* J. Roos, C. Kobler 1957–1959

cis-trans-Selektivität enzymkatalysierter Additionen an 4-substituierte Cyclohexanone – Korrelation mit dem Prelog/Ringold-Modell der enzymatischen Hydrierung

Stichwörter: Cyanhydrine · Enzymkatalyse · Ketone · Lyasen · Molecular Modeling

Als nanostrukturierte Phase kann die Ga_{22} -Einheit im $[\text{Ga}_{12}(\text{GaR})_{10}]^{2-}$ -Cluster (siehe Struktur) interpretiert werden. In der Einheit, die sich von bisher bekannten Ga_{22} -Einheiten unterscheidet, sind elf Ga-Atome (schwarze Kugeln) um ein zentrales Ga-Atom gruppiert. Dieser Ga_{12} -Kern wird durch zehn (GaR)-Einheiten stabilisiert.



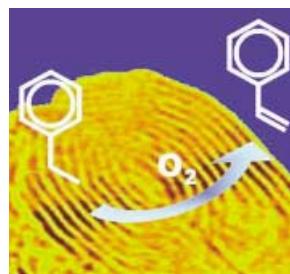
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1882–1884

A. Schnepf,* G. Stößer,
H. Schnöckel* 1959–1962

$[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$: eine metallocide Clusterverbindung mit einer Variation des Ga_{22} -Gerüsts

Stichwörter: Clusterverbindungen · Gallium · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Niedervalente Verbindungen

Entscheidend ist die Mikrostruktur: Der erstmalige Einsatz von zwiebelförmigem Kohlenstoff in der heterogenen Katalyse belegt die Leistungsfähigkeit solcher Materialien in Anwendungen wie der hier untersuchten oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (siehe schematische Darstellung).



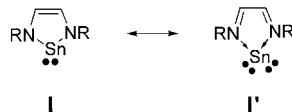
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1885–1888

N. Keller, N. I. Maksimova,
V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl,*
Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov,
R. Schlögl* 1962–1966

Zwiebelförmige Kohlenstoffe als Katalysatoren in der Styrolsynthese durch oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol

Stichwörter: Dehydrierungen · Heterogene Katalyse · Kohlenstoffallotrope · Oberflächenchemie

Cyclische Stannylenes I, erhältlich durch Transaminierung von $[\text{Sn}(\text{NSiMe}_3)_2]$ mit α -Aminoaldiminen, können formal ein „nacktes“ Zinnatom auf ein Diazadien übertragen. Mögliche Ursache für dieses Verhalten ist Rechnungen zufolge eine elektronische Polarisierung im Sinne der „Chelated-atom“-Grenzstruktur **I'**.



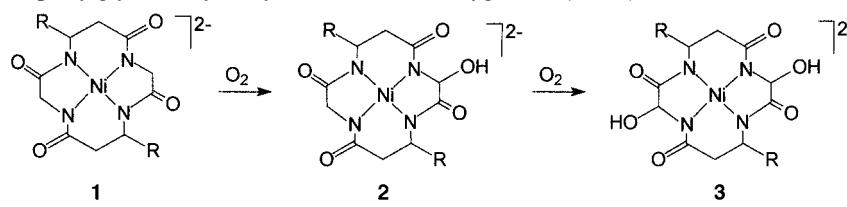
T. Gans-Eichler, D. Gudat,*
M. Nieger 1966–1969

Zinn-Analoga von Arduengo-Carbenen: Synthese von $1,3,2\lambda^2$ -Diazastannolen und Transfer von Sn-Atomen zwischen einem $1,3,2\lambda^2$ -Diazastannol und einem Diazadien

Stichwörter: Carbenhomologe · Cheletrope Reaktionen · Cycloadditionen · Oxidative Additionen · Zinn

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1888–1891

Hydroxygruppen konsekutiv eingeführt: Bei der Reaktion von Nickel(II)-Cyclotetrapeptid-Komplexen **1** mit Sauerstoff werden selektiv und stufenweise die beiden Glycineinheiten des Liganden am α -C-Atom hydroxyliert (Bildung von **2** und **3**). Der Mechanismus dieser Reaktion, die über Nickel(III)-Verbindungen verläuft, ähnelt der Wirkungsweise eines kupferhaltigen Enzyms, der Peptidylglycin α -hydroxylierenden Monooxygenase (PHM).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1879–1881

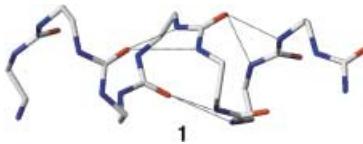
K. Haas, H. Dialer, H. Piotrowski,
J. Schapp, W. Beck* 1969–1972

Selektive α -C-Hydroxylierung von Glycin in Nickel(II)-Cyclotetrapeptid-Komplexen durch Sauerstoff

Stichwörter: Aminosäuren · Cyclopeptide · Hydroxylierungen · Nickel · N-Liganden



Eng verwandt mit der (P)2.6₁₄-Helix von γ -Peptiden: Das Harnstoff-Heptamer **1** nimmt in Lösung eine stabile, 2.5-helicale Sekundärstruktur ein, die durch eine Ganghöhe von etwa 5.1 Å sowie 12- und 14-gliedrige Wasserstoffbrückenringe charakterisiert ist. *N,N'*-verknüpfte Oligoharnstoffe gehören somit zu der wachsenden Familie von nichtnatürlichen, nichtpeptidischem Oligomeren mit definierter und vorhersagbarer Sekundärstruktur.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1893–1895

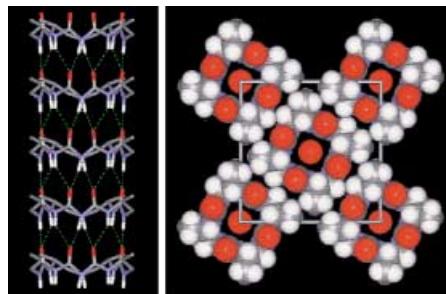
V. Semetey, D. Rognan, C. Hemmerlin, R. Graff, J.-P. Briand, M. Marraud, G. Guichard* 1973–1975

Stable Helical Secondary Structure in Short-Chain *N,N'*-Linked Oligoureas Bearing Proteinogenic Side Chains

Stichwörter: Molecular Modeling • NMR-Spektroskopie • Oligoharnstoffe • Peptidmimetika • Strukturaufklärung



Quadratische wasserstoffverbrückte Nanoröhren entstehen bei der Selbstorganisation von *C*₄-symmetrischen Cyclotetraharnstoff-Derivaten mit Alanin-Seitenketten (all-*S*) im Kristall (siehe Bild). Die vier Harnstoff-Einheiten des Makrocyclus liegen in all-*trans*-planarer Konformation vor, alle Carbonylgruppen weisen in eine Richtung. Durch gleichgerichtete Anordnung der Röhren im Kristall wird die Anisotropie noch verstärkt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1895–1898

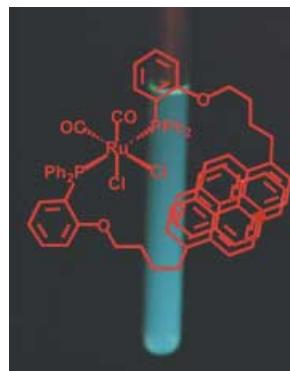
V. Semetey, C. Didierjean, J.-P. Briand, A. Aubry, G. Guichard* 1975–1978

Self-Assembling Organic Nanotubes from Enantiopure Cyclo-*N,N'*-Linked Oligoureas: Design, Synthesis, and Crystal Structure

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Makrocyclen • Nanoröhren • Peptidmimetika • Selbstorganisation



Von schwach blau zu intensiv blaugrün: Diese Veränderung der Emission ist die Folge der Reaktion von [RuCl₂(POC4Pyr-*P,O*)₂] mit Kohlenmonoxid. Der Grund ist die Bildung des gezeigten Dicarbonylkomplexes, in dem CO das labile Koordinationszentrum des hemilabilen Liganden POC4Pyr verdrängt hat. Die höhere Flexibilität der über Spacer gebundenen Pyrenylgruppen ermöglicht die Bildung inter- und intramolekularer Excimere in diesem Komplex. POC4Pyr=4-[2-(Diphenylphosphanyl)phenoxy]butylpyren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1898–1900

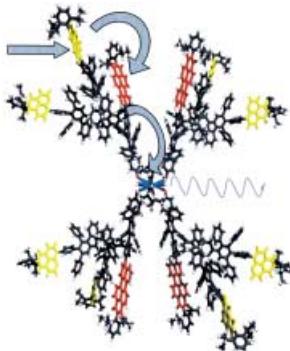
C. W. Rogers, M. O. Wolf* 1978–1980

Drastic Luminescence Response to Carbon Monoxide from a Ru^{II} Complex Containing a Hemilabile Phosphane Pyrene Ether

Stichwörter: Fluoreszenz • Hemilabile Liganden • Ruthenium • Sensoren



Dendritische Multichromophore auf der Grundlage eines starren Polyphenylen-Gerüstes enthalten bis zu drei verschiedene Rylen-Chromophore: im fokalen Punkt, im Gerüst und an der Peripherie des Dendrimers. Dadurch wird ein Energiegradient zwischen der Peripherie und dem Dendrimerkern erzeugt, und intramolekularer Transfer von Anregungsenergie wird möglich (siehe schematische Darstellung).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1900–1904

T. Weil, E. Reuther, K. Müllen* 1980–1984

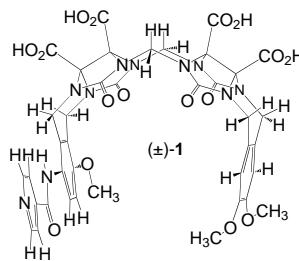
Shape-Persistent, Fluorescent Polyphenylene Dyads and a Triad for Efficient Vectorial Transduction of Excitation Energy

Stichwörter: Chromophore • Dendrimere • Energietransfer • Farbstoffe/Pigmente • Lichtsammelnde Systeme



Die Selbsterkennung von Enantiomeren wird durch die Zugabe von $[\text{Pd}(\text{ONO}_2)(\text{en})_2]$ **2** ($\text{en} = 1,2\text{-Ethylenediamin}$) zu einer wässrigen Lösung von $(\pm)\text{-1}$ ausgelöst. Als Ergebnis dieses Prozesses erhält man wohldefinierte 2:2-Aggregate ($\text{1}_2 \cdot \text{2}_2$ und $(\text{ent-1})_2 \cdot \text{2}_2$). Der Einsatz der Ultrazentrifugierung als analytische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Stöchiometrie bei Synthesestudien zur Selbstorganisation wird näher beleuchtet.

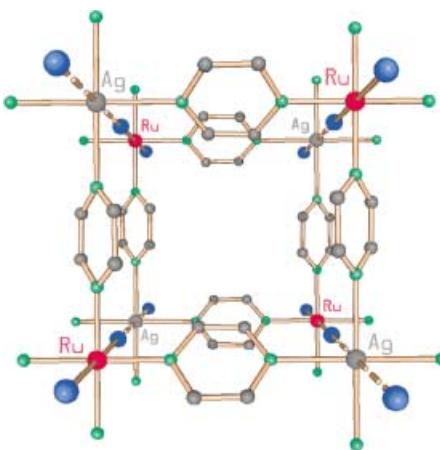
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1905–1907



L. Isaacs,* D. Witt 1985–1987

Enantiomeric Self-Recognition of a Facial Amphiphile Triggered by $[\text{Pd}(\text{ONO}_2)(\text{en})_2]$

Drei Strukturmotive wurden ausgehend von dem neuartigen Baustein *trans*-[RuCl₂(pyz)₄] und verschiedenen Silbersalzen erhalten: ein zweidimensionales Netzwerk mit überraschender Doppelhonigwaben-Topologie, eine dreidimensionale Anordnung mit Rutilstruktur (6,3) und ein tetragonales Netzwerk mit Ru und Ag in oktaedrischer Umgebung, das mit der Steinsalztopologie verwandt ist (siehe Bild).



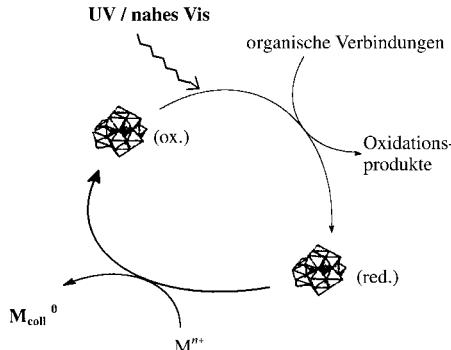
Stichwörter: Amphiphile • Hydrophober Effekt • Palladium • pi-Wechselwirkungen • Selbstorganisation

L. Carlucci, G. Ciani,* F. Porta, D. M. Proserpio, L. Santagostini 1987–1991

Crystal Engineering of Mixed-Metal Ru–Ag Coordination Networks by Using the *trans*-[RuCl₂(pyz)₄] (pyz = pyrazine) Building Block

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1907–1911

Edle Partikel: Durch einfaches Mischen bei Raumtemperatur von Ag-, Au-, Pd- oder Pt-Salzen mit reduzierten Polyoxometallaten, die als Photokatalysatoren und Stabilisatoren dienen, ließen sich ultrafeine Metall-Nanopartikel erhalten (siehe Reaktionszyklus).



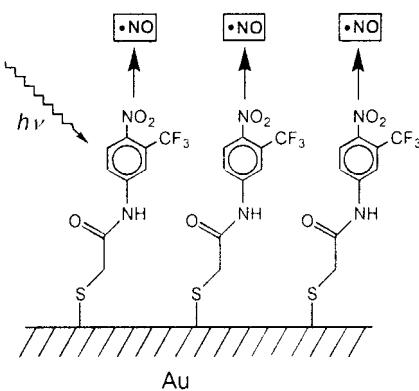
Stichwörter: Koordinationspolymere • N-Liganden • Ruthenium • Silber

A. Troupis,* A. Hiskia, E. Papaconstantinou * 1991–1994

Synthesis of Metal Nanoparticles by Using Polyoxometalates as Photocatalysts and Stabilizers

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1911–1914

Die quantitative Freisetzung von NO aus der selbstorganisierten Monoschicht eines NO-Donors auf einer Goldoberfläche wird ausschließlich durch die Anregung mit Licht gesteuert (siehe Bild). Weitere Vorteile, die das Monoschicht-modifizierte Goldplättchen bietet, sind die niedrige Anregungsenergie, das Fehlen schädlicher Nebenwirkungen, die thermische Stabilität unter physiologischen Bedingungen und die einfache Synthese.



Stichwörter: Homogene Katalyse • Nanostrukturen • Photochemie • Polyoxometallate

S. Sortino,* S. Petralia, G. Compagnini, S. Conoci, G. Condorelli 1994–1997

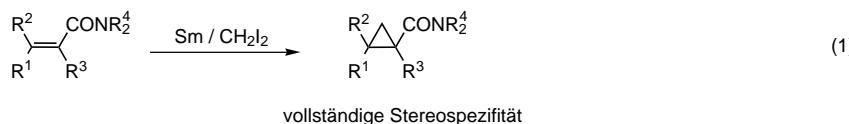
Light-Controlled Nitric Oxide Generation from a Novel Self-Assembled Monolayer on a Gold Surface

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1914–1917

Stichwörter: Monoschichten • Photochemie • Stickstoffoxide



Ein neuer Kunstgriff mit Samarium: Die vollständig stereospezifische Cyclopropanierung von α,β -ungesättigten Amiden mit di-, tri- oder tetrasubstituierter Doppelbindung wird durch Sm katalysiert [Gl. (1)]. Die Reaktion verläuft mit hohen Ausbeuten und wird durch die Raumerfüllung der Substituenten R^1 – R^4 nicht beeinflusst.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1917–1919

J. M. Concellón,* H. Rodríguez-Solla,
C. Gómez 1997–1999

Complete Stereospecific
Cyclopropanation of α,β -Unsaturated
Amides Promoted by Sm/CH₂I₂

Stichwörter: Carbenoide ·
Cyclopropanierungen · Samarium ·
Stereospezifität

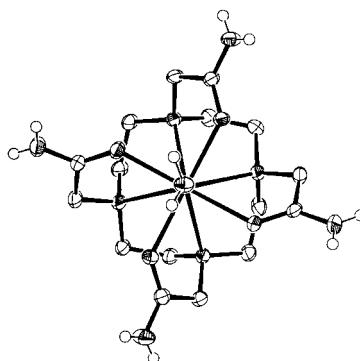


Kontrastmittel für Magnetresonanz-

Imaging: Die austauschbaren Amidprotonen in dem Yb³⁺-Komplex von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraacetamid (siehe Struktur im Kristall) wirken als effiziente Antennen für den Transfer gesättigter Spins auf das Volumenwasser. Die Sättigung aller acht Protonen in einer 5-mm-Lösung des Komplexes führt zu einem Sinken der Signalintensität des Volumenwassers um 38 %. Die Verbindung ist daher ein vielversprechendes Magnetisierungstransfer-Kontrastmittel für das Magnetresonanz-Imaging.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1919–1921

S. Zhang, L. Michaudet, S. Burgess,
A. D. Sherry* 1999–2001

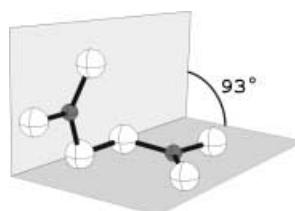


The Amide Protons of an Ytterbium(III) dota Tetraamide Complex Act as Efficient Antennae for Transfer of Magnetization to Bulk Water

Stichwörter: Amide · Lanthanoide ·
Imaging-Substanzen · Makrocyclen ·
NMR-Spektroskopie

Mit hochauflösender Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnte die erste Kristallstruktur eines Peroxodicarbonats, hergestellt durch Elektrokristallisation bei –20°C, bestimmt werden. Die Konstitution des Peroxodicarbonat-Anions wurde ermittelt, und sämtliche Strukturdetails, einschließlich der Konformation (siehe Bild), können qualitativ anhand traditioneller Bindungskonzepte erklärt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1922–1924



R. E. Dinnebier, S. Vensky,
P. W. Stephens, M. Jansen* .. 2002–2004

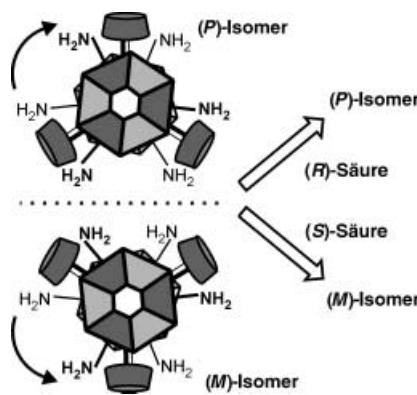
Crystal Structure of K₂[C₂O₄]^{2–}—First Proof of Existence and Constitution of a Peroxodicarbonate Ion

Stichwörter: Elektrokristallisation ·
Peroxodicarbonat ·
Festkörperstrukturen · Röntgen-
Pulverdiffraktometrie ·
Strukturaufklärung



Die stereospezifische Erkennung von Substratmolekülen gelingt mit Hilfe eines nichtkovalenten Rezeptorsystems, das auf Säure-Base-Wechselwirkungen von Aminogruppen im Wirtssystem mit chiralen Carbonsäuren basiert. Die Enantioselektivität des Bindungsprozesses beruht auf sekundären Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und einer chiralen „Plattform“, die die räumliche Anordnung der Aminogruppen vorgibt (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1924–1929

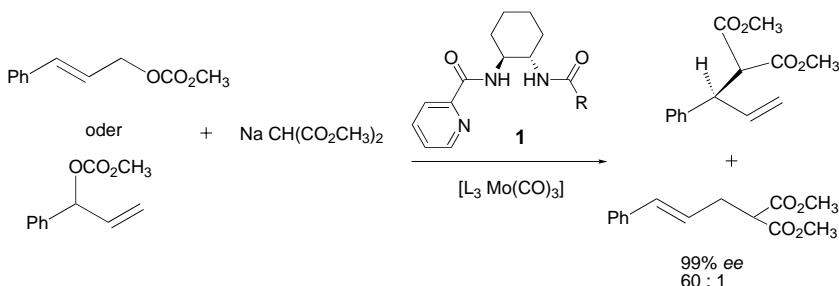


T. Ishi-i, M. Crego-Calama,
P. Timmerman,* D. N. Reinhoudt,*
S. Shinkai 2004–2009

Self-Assembled Receptors for
Enantioselective Recognition of Chiral
Carboxylic Acids in a Highly Cooperative
Manner

Stichwörter: Chiralität · Nichtkovalente
Wechselwirkungen · Säure-Base-
Komplexierung · Supramolekulare
Chemie · Wasserstoffbrücken ·
Wirt-Gast-Systeme

Eine ungewöhnliche Bindungsweise wurde anhand von Studien an unterschiedlichen Liganden (unter anderem **1**) bei der Mo-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung aufgedeckt. Überraschenderweise koordiniert das Mo-Atom nur eines der beiden Amid-N-Atome, die zweite Amidgruppe stabilisiert das System. Die Effektivität des zweifach deprotonierten Liganden führte zur Klärung dieses Reaktionsschrittes, sodass nun neue Liganden für die asymmetrische Induktion bei allylischen Alkylierungen entwickelt werden können.



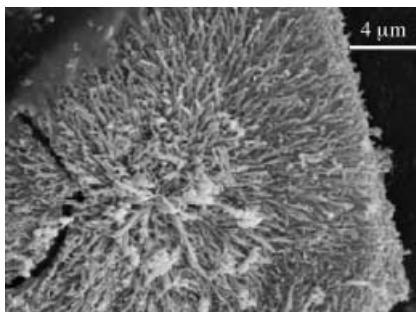
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1929–1932

B. M. Trost,* K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes,* S. Kraska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider 2009–2012

Designed Ligands as Probes for the Catalytic Binding Mode in Mo-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation

Stichwörter: Allylverbindungen · Asymmetrische Katalyse · Ligandendesign · Molybdän · Regioselektivität

Einfaches Mischen von Thioharnstoff und AgNO_3 in alkalischer Lösung, die kein Templat oder Substrat enthält, liefert nach einiger Zeit bei Raumtemperatur ein einzigartiges Muster von Ag_2S -Nanostäben auf einem Ag_2S -Träger. Das Bild zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches Bild eines typischen Produkts: eine Flocke polykristallines Ag_2S mit Ag_2S -Nanostäben, die von einem zentralen Punkt ausgehen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1932–1934

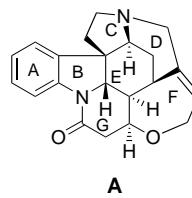
Q. Lu, F. Gao, D. Zhao* 2012–2014

Creation of a Unique Self-Supported Pattern of Radially Aligned Semiconductor Ag_2S Nanorods

Stichwörter: Nanostrukturen · Schwefel · Selbstorganisation · Silber

Die Leistungsfähigkeit von Palladium-Katalysatoren wurde bei der Totalsynthese von (–)-Strychnin **A** demonstriert. Der Aufbau der Ringe in diesem herausfordernden Molekül beruhte auf Pd^0 - oder Pd^{II} -katalysierten Reaktionen. Im abschließenden Schritt der effizienten Synthese wurde (+)-Isostrychnin unter Bildung von (–)-Strychnin durch eine etablierte Methode reduziert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1934–1936



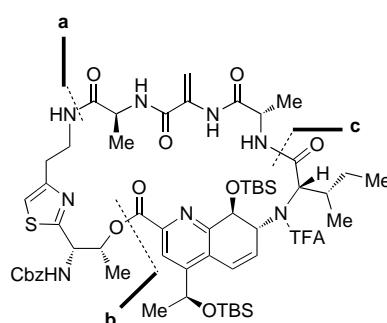
M. Nakanishi, M. Mori* 2014–2016

Total Synthesis of (–)-Strychnine

Stichwörter: Alkaloide · Allylverbindungen · Heck-Reaktionen · Palladium · Totalsynthesen

Ein wesentliches Strukturelement des Antibiotikums Thiostrepton ist ein Chinaldinsäure-Makrocyclus (siehe Bild), der neben einer Chinaldinsäureeinheit mit drei Chiralitätszentren einen Thiazolring und eine Dehydroalanineinheit enthält. Schlüsselschritte für den konvergenten Aufbau waren: a) eine Amidverknüpfung, b) eine Veresterung und c) der Ringschluss zum Makrolactam.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1937–1940

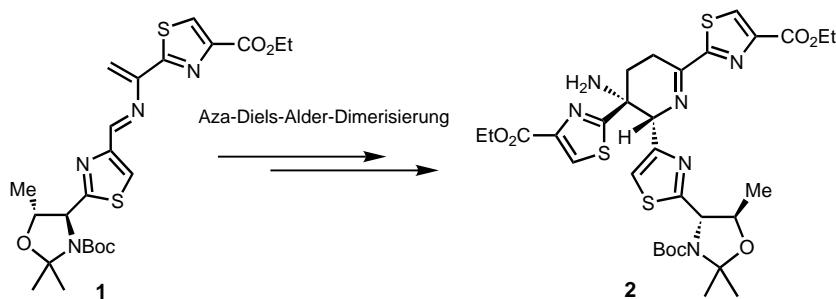


K. C. Nicolaou,* B. S. Safina, C. Funke, M. Zak, F. J. Zécri 2017–2020

Stereocontrolled Synthesis of the Quinaldic Acid Macroyclic System of Thiostrepton

Stichwörter: Antibiotika · Asymmetrische Synthesen · Makrocyclen · Naturstoffe · Totalsynthesen

Diels-Alder für den Kern: Zur Dimerisierung des Azadiens **1** wurde als Schlüsselschritt eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion eingesetzt. Mit dem Produkt **2** ist der Dehydropiperidin-Kern des Antibiotikums Thiostrepton hergestellt.



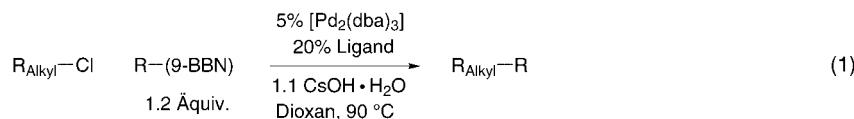
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1941–1945

K. C. Nicolaou,* M. Nevalainen,
B. S. Safina, M. Zak, S. Bulat 2021–2025

A Biomimetically Inspired Synthesis of
the Dehydropiperidine Domain of
Thiostrepton

Stichwörter: Antibiotika ·
Asymmetrische Synthesen ·
Cycloadditionen · Naturstoffe ·
Totalsynthesen

Das Reaktivitätsfenster ist relativ schmal bei der ersten Suzuki-Kreuzkupplung von Alkylchloriden mit 9-Alkylderivaten von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), die durch $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ katalysiert wird [Gl. (1); dba = (*E,E*)-Dibenzylidenaceton]: Während mit dem Liganden Tricyclohexylphosphan gute Ausbeuten erreicht werden, findet in Gegenwart von deutlich größeren oder kleineren Liganden so gut wie keine Kupplung statt. Da die Bedingungen mit einer Reihe funktioneller Gruppen verträglich sind, fügt diese Methode eine neue Klasse von Substraten zur Gruppe der Reaktionspartner Pd-katalysierter Kreuzkupplungen hinzu.



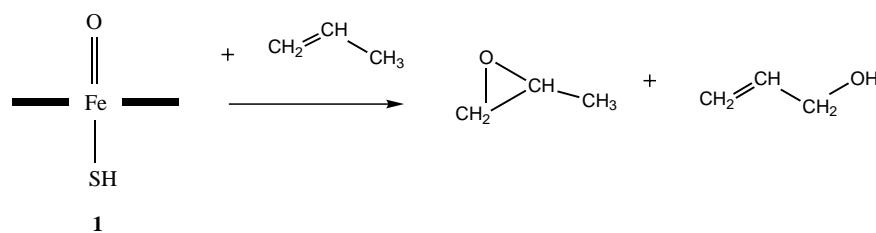
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1945–1947

J. H. Kirchhoff, C. Dai,
G. C. Fu* 2025–2027

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

Stichwörter: Alkylchloride · Homogene
Katalyse · Kreuzkupplungen ·
Palladium · P-Liganden

Um zwei Größenordnungen oder mehr ändert sich bei Simulationen für Propen als Substrat das Verhältnis von Epoxidierung zu Hydroxylierung durch die Eisen-Oxo-Spezies **1**, die primäre aktive Spezies von Cytochrom P450 (siehe Schema), in Abhängigkeit von modellierten NH···S-Wasserstoffbrücken und Polarisationseffekten in der Protein-Bindungstasche.



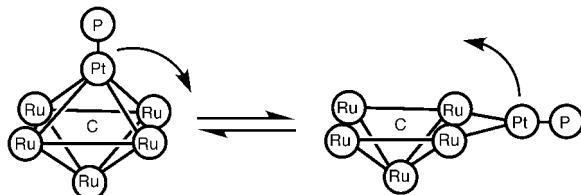
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1947–1951

S. P. de Visser, F. Ogliaro, P. K. Sharma,
S. Shaik* 2027–2031

Hydrogen Bonding Modulates the
Selectivity of Enzymatic Oxidation by
P450: Chameleon Oxidant Behavior by
Compound I

Stichwörter: Dichtefunktional-
rechnungen · Enzymkatalyse ·
Epoxidierungen · Hydroxylierungen ·
Solvenseffekte

Metall in Bewegung: Die Reaktion von $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-C})]$ mit $[\text{Pt}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$ liefert $[\text{Ru}_5\text{Pt}(\text{P}t\text{Bu}_3)(\text{CO})_{15}(\text{C})]$, das zwei Isomere bildet, ein „geschlossenes“ und ein „offenes“. Die Isomere lagern sich schnell ineinander um; der Umlagerungsprozess kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden und erinnert an die Diffusion von Metall-Adatomen auf einer Metalloberfläche (siehe Schema; 24000 Umlagerungen pro Sekunde bei 20°C).



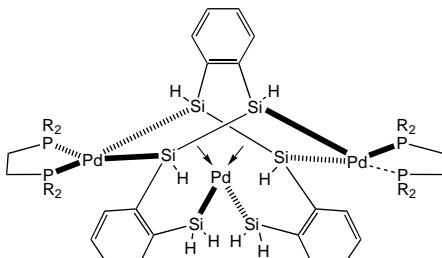
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1951–1953

R. D. Adams,* B. Captain, W. Fu,
P. J. Pellechia, M. D. Smith .. 2031–2033

A Dynamic Rearrangement of a Metal Cluster in a Process that Closely Resembles the Hopping Mechanism of Adatom Diffusion on Metal Surfaces

Pd^{II} nicht Pd^{VI}: Elektronenstrukturrechnungen ergeben, dass das zentrale Palladiumatom in dem gezeigten dreikernigen Pd-Komplex durch zwei SiH_2R -Gruppen und zwei Si-Si- σ -Bindungen koordiniert ist. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einem Oxidationszustand des Palladiums von +II und nicht +VI, wie man andernfalls aus Strukturdaten schließen könnte.

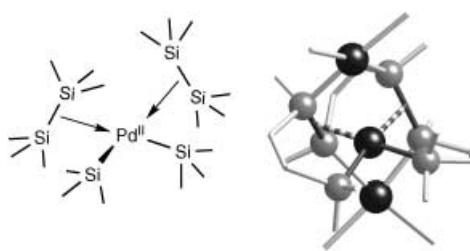
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1953–1956



E. C. Sherer, C. R. Kinsinger,
B. L. Kormos, J. D. Thompson,
C. J. Cramer* 2033–2036

Electronic Structure and Bonding in Hexacoordinate Silyl–Palladium Complexes

Side-on-koordinierte Si-Si-Einfachbindungen: Aus einer theoretischen Studie geht hervor, dass in einer kürzlich beschriebenen Verbindung zwei Si-Si-Bindungen side-on an ein quadratisch-planares Pd^{II}-Ion koordinieren (siehe Bild).



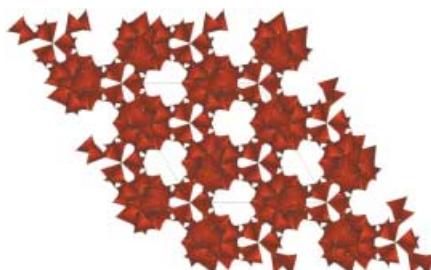
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1956–1959

G. Aullón, A. Lledós,
S. Alvarez* 2036–2039

Hexakis(silyl)palladium(vi) or Palladium(ii) with η^2 -Disilane Ligands?

Fein abstimmbare Eigenschaften: Eine Familie dreidimensionaler Gerüst-Indiumchalkogenide wird vorgestellt, die nicht auf Clustern basiert. Die Zusammensetzung des Gerüsts ist hoch flexibel und kontrollierbar. Solch eine Vielfalt bei der Zusammensetzung ermöglicht die Abstimmung struktureller, elektronischer und optischer Eigenschaften. Das Bild zeigt eine dreidimensionale Vernetzung in einer In-Te-Verbindung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1959–1961



C. Wang, X. Bu, N. Zheng,
P. Feng* 2039–2041

A 3D Open-Framework Indium Telluride and Its Selenide and Sulfide Analogues

Stichwörter: Chalkogene · Indium · Mikroporöse Materialien · Selbstorganisation

η , μ , κ : die zentralen Elemente der Regeln für die Benennung metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle, in denen Liganden über π -Systeme oder verbrückend koordinieren bzw. mehrere potentiell zur Koordination befähigte Atome enthalten. Die hier in deutscher Übersetzung vorgestellten Nomenklaturempfehlungen nutzen die Regelwerke der Organischen und Koordinationschemie, erweitern sie aber, um den anderen Bindungsverhältnissen in vielen metallorganischen Verbindungen gerecht zu werden.

A. Salzer* 2043–2058

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle

Stichwörter: Nomenklatur • Metallorganische Komplexe • Übergangsmetalle



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Heme, Chlorophyll, and Bilins

Alison G. Smith, Michael Witty

R. Neier 2059

Onkel Wolfram, Erinnerungen

Oliver Sacks

H. Hopf 2060

Fundamentals of Quantum Chemistry

Michael Mueller

N. L. Doltsinis 2061

The Biological Chemistry of the Elements

J. J. R. Frausto da Silva,
R. J. P. Williams

G. C. Dismukes 2062

Biopolymers

Alexander Steinbüchel,
Martin Hofrichter

O. Faix 2063

Understanding Chemistry

C. N. R. Rao

J. D. Dunitz 2064

Magnetism, Vol. I – III

Joel S. Miller, Marc Drillon

W. Plass 2065

Gene, Gicht und Gallensteine

Manfred Reitz

G. Wess 2066



WEB SITES

<http://www.quantum-physics.polytechnique.fr>,
<http://phys.educ.ksu.edu/>

Interaktive Quantenmechanik

R. Berger 2067

SERVICE

• **VIPs**

1890

• **Stichwortregister**

2064

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

• **Inhalt der Schwester-Zeitschriften der Angewandten**

1901 – 1903

• **Autorenregister**

2065

• **Bezugsquellen**

A71 – A75

• **Vorschau**

2066

Heft 9, 2002 wurde am 2. Mai online veröffentlicht.
Heft 10, 2002 wurde am 15. Mai online veröffentlicht.

BERICHTIGUNG

In dem Aufsatz von **L. Que, Jr. und W. B. Tolman** (*Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160–1185) wurde fälschlicherweise berichtet, dass der von Lee et al. in Lit. [54] beschriebene $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplex eine Bis(μ -oxo)dieisen-Struktur aufweist. Tatsächlich jedoch wird in Lit. [54] darauf hingewiesen, dass anhand der experimentellen Ergebnisse für den betreffenden Komplex keine Struktur angegeben werden kann. Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.



WILEY-VCH ist ein erfolgreicher und expandierender internationaler Verlag innerhalb der Wiley-Verlagsgruppe.
Hauptsitz ist Weinheim an der Bergstraße.

Für unseren erfolgreichen Programmreich Industrielle Chemie um die renommierte
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry suchen wir schnellstmöglich einen

Publishing Editor (m/w)

Zu Ihren Aufgaben zählt die eigenständige Akquisition neuer und die Betreuung laufender Buchprojekte. Sie halten Kontakt zu Autoren und Herausgeber in aller Welt sowie zu allen Abteilungen des Hauses. Marktbeobachtung, Konkurrenzanalyse und das Erkennen und Umsetzen von wissenschaftlichen/technischen Trends sowie interne und externe Präsentationen gehören genauso zu Ihrer Tätigkeit wie die Überwachung von Terminen, Kosten und Erlösen.

Sie sollten ein Studium mit Diplom oder Promotion im Bereich Chemie-Ingenieurwesen oder Chemie oder einer vergleichbaren Fachrichtung mit Erfolg abgeschlossen haben und idealerweise über Erfahrung in der Akquisition neuer Autoren und im Projektmanagement verfügen. An Ihrem neuen Arbeitsplatz benötigen Sie außerdem die sichere Beherrschung der deutschen und englischen Sprache in Wort und Schrift. Des Weiteren sollten Sie über gute Kommunikationsfähigkeiten, diplomatisches Geschick, betriebswirtschaftliches Denken und über Organisationstalent verfügen.

Kenntnisse in den gängigen MS-Office Anwendungen setzen wir voraus.

Wenn Sie eine abwechslungsreiche Tätigkeit suchen, belastbar sind und in einem internationalen Team arbeiten möchten, sollten wir uns kennenlernen.

Interesse? Dann bewerben Sie sich bitte bei:
Human Resources, Christiane Rabe,
Tel.: (06201) 606-441,
e-mail: CRabe@wiley-vch.de

Bitte schicken Sie uns Ihre Unterlagen mit Ihren Gehaltsvorstellungen und dem frühestmöglichen Eintrittstermin. Wir freuen uns auf Ihre Bewerbung.

WILEY-VCH Verlag GmbH
Human Resources, z. Hd. Christiane Rabe
Boschstraße 12
69469 Weinheim

 **WILEY-VCH**
The place to be

<http://www.wiley-vch.de>