

ANGEWANDTE CHEMIE

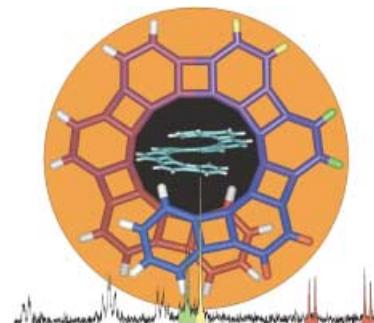
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/17

Seite 3199–3442

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt die Molekülstruktur des helical erweiterten gewinkelten [8]Phenylens. Der Aufbau dieses größten kristallographisch charakterisierten helicalen Phenylens („Heliphens“) gelang durch eine neuartige Cobalt-katalysierte dreifache Cyclisierung eines Nonains. Seine wichtigsten Merkmale sind die konfigurative Labilität, ein stark gedämpftes bathochromes Inkrement im UV-Spektrum, eine Abschirmung der terminalen Ringe infolge der räumlichen Überlappung und alternierende Intensitäten der Ringströme. Die Röntgenstrukturdaten liefern einen genauen Einblick in die helicale und wegen der Alternanz von σ - und π -Bindungen verzerrte Struktur. Die sehr niedrige Enantiomerisierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger(-4.5^\circ\text{C}) = 13.4 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ äußert sich in einer bemerkenswerten Flexibilität des Heliphens. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt einen alternierenden Cyclohexatrien- und aromatischen Charakter. Die terminalen Ringe sind am stärksten diatrop und haben einen ausgeprägten aromatischen Charakter, während die nächstgelegenen Ringe am ehesten Cyclohexatrien-Charakter aufweisen. Einzelheiten zu diesem und weiteren analog aufgebauten chiralen polycyclischen Kohlenwasserstoffen finden Sie in den beiden Zuschriften von K. P. C. Vollhardt et al. ab S. 3357 ff.

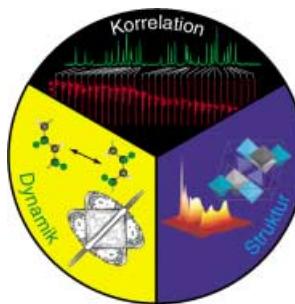


AUFSÄTZE

Inhalt

Breite, uninterpretierbare Banden in Festkörper-NMR-Spektren gehören längst der Vergangenheit an. Neue Implementierungen von Methoden wie Magic-Angle-Spinning, Kreuzpolarisation, hetero- und homonukleare Ent- und Wiedereinkopplung etc. ermöglichen die Aufnahme von Spektren mit „flüssigphasenähnlicher“ Auflösung und machen darüber hinaus die für Festkörper charakteristischen Anisotropieparameter zugänglich.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3096–3129



D. D. Laws, H.-M. L. Bitter,
A. Jerschow* 3224–3259

Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Multipulsverfahren • NMR-Spektroskopie • Spin-Spin-Kopplung • Strukturaufklärung

Altbekannte Verbindungen wiederentdeckt: Calciumphosphate wie der polykristalline Fluorapatit (Bild oben) sind weit verbreitete anorganische Mineralien, die auch biologisch gebildet werden. Dieser als Biomineralisation bezeichnete Prozess wird jedoch bisher noch nicht vollständig verstanden. Ein umfassenderes Verständnis der Struktur, Bildung und Auflösung von Biomineralien würde zu einer verbesserten Behandlung von z. B. Knochenkrankungen durch Endoprothesen (Bild unten) führen. Die biologische und medizinische Bedeutung der Calciumphosphate wird aus dem Blickwinkel eines Chemikers beleuchtet und an Beispielen erläutert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3130–3146



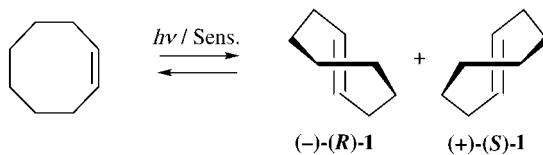
S. V. Dorozhkin, M. Epple* . 3260–3277

Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Biomaterialien · Biomimetische Synthesen · Biomineralisation · Materialwissenschaften

KURZAUFSATZ

Die Erforschung des Ursprungs der Chiralität führt zu der Beschäftigung mit selektiven und atomökonomischen Synthesen von enantiomerenreinen Molekülen aus nichtchiralen Ausgangsverbindungen. Neue Entwicklungen in der asymmetrischen Photochemie (als Beispiel siehe die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung unter Bildung von chiralem (*E*)-Cycloocten **1**) und Photochirogenese mit einem besonderen Schwerpunkt auf der absoluten asymmetrischen Synthese werden beschrieben.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3147–3154

A. G. Griesbeck,*
U. J. Meierhenrich* 3279–3286

Asymmetrische Photochemie und Photochirogenese

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Chiralität · Photochemie · Photochirogenese

VIPs

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

Metallabenzenes and Valence Isomers: Synthesis and Characterization of a Platinabenzene

The Total Synthesis of Diazonamide A

V. Jacob, T. J. R. Weakley,
M. M. Haley*



K. C. Nicolaou,* M. Bella,
D. Y.-K. Chen, X. Huang,
T. Ling, S. A. Snyder



X.-J. Wang, T. Langentepe,
C. Persau, B.-S. Kang, D. Fenske*

N. Solcá, O. Dopfer*



Y. Yamamoto,* T. Ohno, K. Itoh
A. Müller,* E. Krickemeyer,
H. Bögg, M. Schmidtmann,
S. Roy, A. Berkle

Synthesen und Kristallstrukturen der neuen Ag-S-Clusterverbindungen $[Ag_{70}S_{16}(SPh)_{34}(PhCO_2)_4(\text{triphos})_4]$ und $[Ag_{188}S_{94}(PnPr_3)_{30}]$

Protoniertes Benzol: IR-Spektrum und Struktur von $C_6H_7^+$

Single-Step Assembly of a C_2 -Symmetrical Palladium(IV) Spirocyclic Complex
Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based “Nanosponge”: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry

Ein großer Forscher, Kommunikator und Mensch: Max Perutz, der 1962 den Nobelpreis für Chemie zusammen mit John Kendrew für bahnbrechende Arbeiten zur Aufklärung der Struktur von Hämoglobin und Myoglobin erhielt, war ein begnadeter Chemiker und Leiter des äußerst erfolgreichen Laboratoriums für Molekularbiologie in Cambridge. Vor allem aber war er ein freimütiger und großzügiger Mensch, der jedermann ohne Unterschied mit dem gleichen Respekt begegnete.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3155–3166

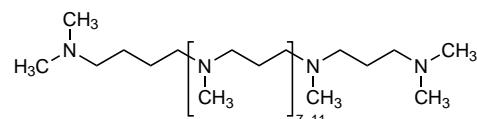
J. M. Thomas* 3287–3298

Das wissenschaftliche und menschliche Vermächtnis von Max Perutz (1914–2002)

Stichwörter: Nachruf · Nobelpreis · Perutz, Max · Wissenschaftsgeschichte

HIGHLIGHT

Gerichtete Fällung von Kieselsäure wird bei dem Zellwandaufbau von Diatomeen (Kieselalgen) durch Polyamine (siehe Bild) und Peptide vermittelt. Diese organischen Matrices, die die Biomineralisierung zum amorphen SiO_2 artspezifisch lenken, waren erst nach Flusssäureaufschluss der Kieselschalen zugänglich.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3167–3169

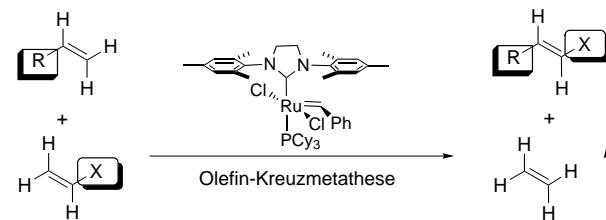
G. Pohnert* 3299–3301

Biomineralisierung in Diatomeen durch Peptid- und Polyamin-unterstützte Kondensation von Kieselsäure

Stichwörter: Biomineralisation · Biosynthese · Diatomeen · Enzyme · Silicate

ZUSCHRIFTEN

Im Set wirkungsvoll und ergiebig: Die stereo- und chemoselektive Olefin-Kreuzmetathese kann als ein selektives und effizientes Reaktionsset eingesetzt werden, das zu den gleichen Produkten führt wie die selektive C–H-Aktivierung und allylische Oxidation (siehe Schema für ein Beispiel). Damit steht ein aktiveres Katalysatorsystem zur effizienten Synthese von funktionalisierten Produkten ausgehend von leicht zugänglichen Olefinen zur Verfügung. Cy = Cyclohexyl.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3171–3174

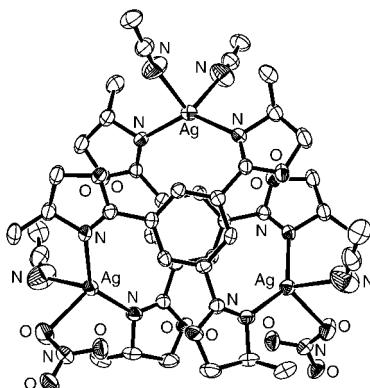
A. K. Chatterjee,
R. H. Grubbs* 3303–3306

Formal Vinyl C–H Activation and Allylic Oxidation by Olefin Metathesis

Stichwörter: Alkene · C–H-Aktivierung · Kreuzkupplungen · Metathese



Selbsterkennung der Ligandenchiralität führt zur Bildung einer propellerförmigen supramolekularen Kapsel durch vollständig stereospezifische Selbstorganisation, die durch ein starres chirales Tris(oxazolin) als tris(einzähniger) Ligand und Ag^+ -Ionen mit tetraedrischer Koordinationsumgebung ausgelöst wird (die Struktur eines helicalen Komplexes ist gezeigt).

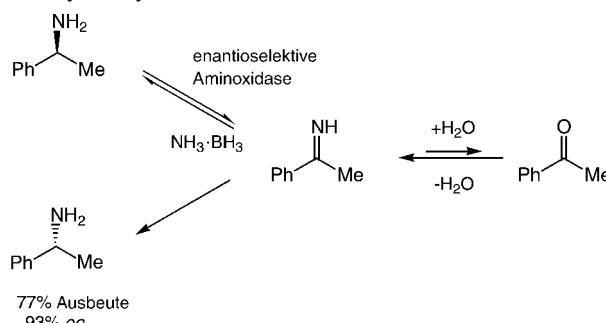


H.-J. Kim, D. Moon, M. S. Lah,
J.-I. Hong* 3306–3309

An Enantiomerically Pure Propeller-Shaped Supramolecular Capsule Based on the Stereospecific Self-Assembly of Two Chiral Tris(oxazoline) Ligands around Three Ag^+ Ions

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3174–3177

Die katalytische Aktivität und die Enantioselektivität der zur Deracemisierung von D,L- α -Methylbenzylamin eingesetzten Aminoxidase (siehe Schema) wurden durch Methoden der In-vitro-Evolution erhöht. Das Verfahren liefert α -Methylbenzylamin in 77 % Ausbeute und mit 93 % ee.

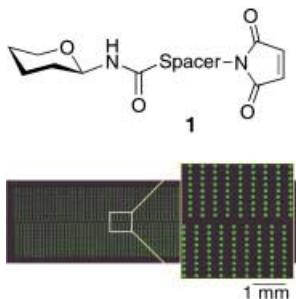


M. Alexeeva, A. Enright, M. J. Dawson,
M. Mahmoudian,
N. J. Turner* 3309–3312

Deracemization of α -Methylbenzylamine Using an Enzyme Obtained by In Vitro Evolution

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3177–3180

Ein neues Hilfsmittel für Hochdurchsatz-Untersuchungen von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen: Maleimid-verknüpfte Kohlenhydrate wie **1** werden an Thiol-derivatisierten Glasträgern immobilisiert und die Mikrospots anschließend mit Fluorescein-markierten Lectinen untersucht (siehe Bild). Die Bindung der Lectine an die Kohlenhydrate auf dem Träger hängt von der Konzentration der immobilisierten Kohlenhydrate und von der Länge des Spacers ab.



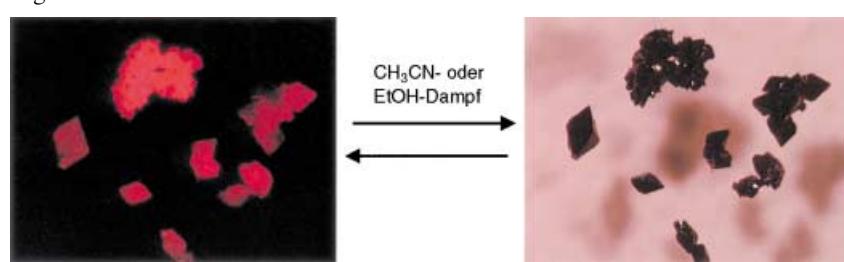
Stichwörter: Aminosäuren ·
Deracemisierung · Enzymkatalyse ·
Reduktionen

S. Park, I. Shin* 3312–3314

Fabrication of Carbohydrate Chips for
Studying Protein–Carbohydrate
Interactions

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3180–3182

Im Dampf leuchtend: Im Acetonitril- oder Ethanoldampf wird bei einem zweikernigen Platin(II)-Komplex eine beträchtliche Farb- und Lumineszenzverschiebung beobachtet (siehe Schema), die auf die Anwesenheit der solvatisierten organischen Moleküle zurückzuführen ist.



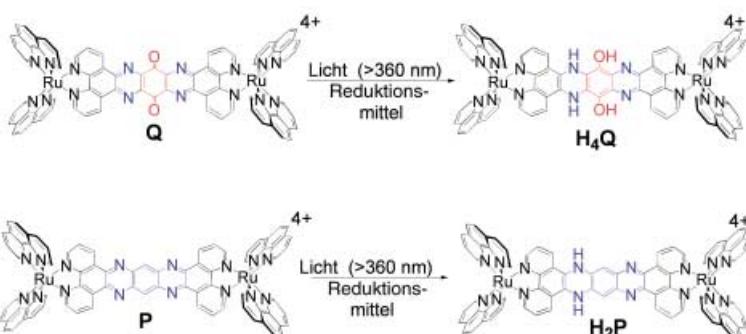
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3183–3185

M. Kato,* A. Omura, A. Toshikawa,
S. Kishi, Y. Sugimoto 3315–3317

Vapor-Induced Luminescence Switching
in Crystals of the *Syn* Isomer of a
Dinuclear (Bipyridine)platinum(II)
Complex Bridged with Pyridine-
2-Thiolate Ions

Stichwörter: Lumineszenz · Platin ·
Sensoren · Strukturaufklärung ·
Vapochromie

Bis zu zwei oder vier Elektronen werden bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht und in Gegenwart von Triethylamin in den Komplexen **P** bzw. **Q** reversibel gespeichert. Darauf aufbauend könnten Photokatalysatoren entwickelt werden, mit denen sich Substrate in einer konzertierten Multielektronenreduktion umsetzen lassen.



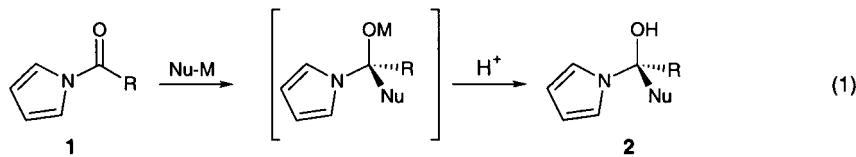
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3185–3187

R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell,*
S. Serroni, S. Campagna,
K. Rajeshwar 3317–3319

Ruthenium Photocatalysts Capable of
Reversibly Storing up to Four Electrons in
a Single Acceptor Ligand: A Step Closer
to Artificial Photosynthesis

Stichwörter: Brückenliganden ·
Elektronenspeicherung · Photochemie ·
Ruthenium · Spektroelektrochemie

Stabile Zwischenstufe: Die Pyrrolcarbinole **2**, die in Ausbeuten von 76–95 % bei der Reaktion von *N*-Acylpyrrolen **1** mit Grignard-Reagentien und Hydriden entstehen [Gl. (1)], sind derart stabil, dass sie sich für die chromatographische Aufreinigung und weitere synthetische Umsetzungen eignen.



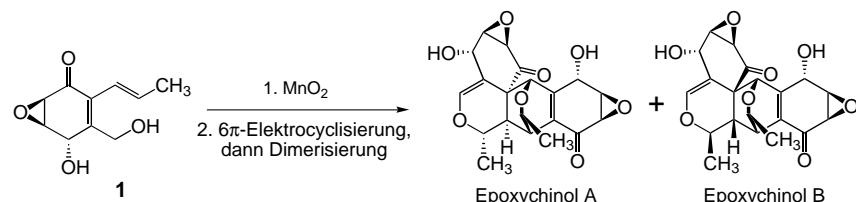
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3188–3191

D. A. Evans,* G. Borg,
K. A. Scheidt 3320–3323

Remarkably Stable Tetrahedral
Intermediates: Carbinols from
Nucleophilic Additions to *N*-Acylpyrroles

Stichwörter: Carbinole · Intermediate ·
Nucleophile Additionen ·
Reaktionsmechanismen ·
Stickstoffheterocyclen

Biomimetische Totalsynthese: Für die asymmetrische Synthese der Angiogenese-Inhibitoren (+)-Epoxychinol A und B wurde zunächst durch eine hoch stereo-selektive HfCl_4 -vermittelte Diels-Alder-Reaktion von Furan und dem chiralen Acrylatester des Corey-Auxiliars das Epoxid **1** hergestellt. Im Weiteren wurde mit oxidativer 6π -Elektrocyclisierung und anschließender Diels-Alder-Reaktion des unprotonierten Monomers der postulierte Biosyntheseweg der Epoxychinole nachgeahmt (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3192–3194

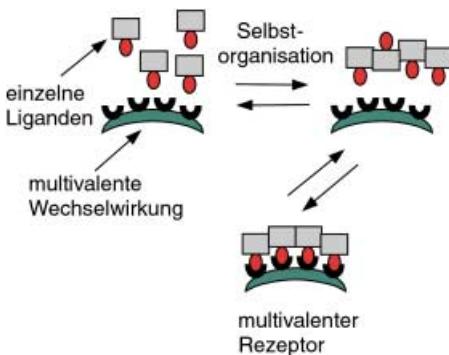
M. Shoji, J. Yamaguchi, H. Kakeya,
H. Osada, Y. Hayashi* 3324–3326

Total Synthesis of (+)-Epoxyquinols A
and B

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen ·
Diels-Alder-Reaktionen ·
Dimerisierungen · Epoxychinole ·
Totalsynthesen

Von der Größe hängt es ab: Durch Selbstorganisation von Glycodendrimeren, die sowohl einen Liganden als auch eine selbstorganisierende Gruppe enthalten, werden nichtkovalente Nanopartikel gebildet. Optimale Partikelgrößen werden mit der zweiten und dritten Generation erreicht, größere Dendrimerspezies zeigen weniger effiziente Selbstorganisation. Es sind die Nanopartikel, nicht die einzelnen Moleküle, die sowohl *in vitro* als auch *in vivo* als polyvalente Rezeptorhemmer wirken (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3195–3198



G. Thoma,* A. G. Katopodis,
N. Voelcker, R. O. Duthaler,
M. B. Streiff 3327–3330

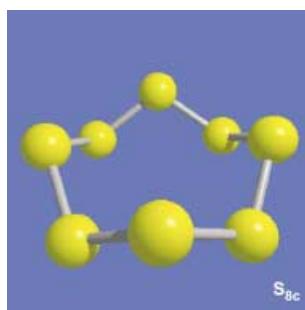
Novel Glycodendrimers Self-Assemble to Nanoparticles which Function as Polyvalent Ligands *In Vitro* and *In Vivo*

Stichwörter: Aggregation •
Kohlenhydrate • Dendrimere •
Polyvalenz • Supramolekulare Chemie



Immer noch eine Herausforderung ist die Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von flüssigem Schwefel. Mit einem quantenstatistischen Modell konnte nun gezeigt werden, dass der flüssige Schwefel unterhalb der Temperatur der λ -Umwandlung hauptsächlich als cyclisches Molekül S_{8c} (siehe Struktur) vorliegt, begleitet von Spuren anderer Ringe wie S_{7c} , S_{6c} , S_{9c} , S_{10c} und S_{12c} .

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3199–3202



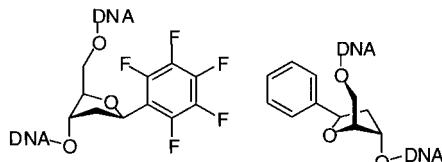
R. Ludwig,* J. Behler, B. Klink,
F. Weinhold 3331–3335

Die molekulare Zusammensetzung des flüssigen Schwefels

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Dichtefunktionalrechnungen •
Flüssigkeiten • Schwefel •
Strukturaufklärung

Das inverse Quadrupolmoment der Phenyl- und Pentafluorphenylreste des abgebildeten nichtwasserstoffverbrückten künstlichen Basenpaares führt zu starken intramolekularen Stapelwechselwirkungen in Oligonucleotidduplexen. Je mehr dieser neuartigen Basenpaare eingebaut werden, desto größer wird die thermodynamische Stabilität des entsprechenden Duplexes, wenn sie alternierend angeordnet sind.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3203–3205



G. Mathis, J. Hunziker* 3335–3338

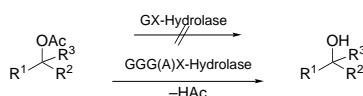
Zur Entwicklung eines DNA-ähnlichen Duplexes ohne wasserstoffverbrückte Basenpaare

Stichwörter: DNA-Erkennung • DNA-Strukturen • Nucleinsäurebasen • Oligonucleotide • pi-Wechselwirkungen



Nur ein einziges Aminosäuremuster (das GGG(A)X-Motiv) in Hydrolasen bestimmt deren Aktivität gegenüber *tertiären* Alkoholen. Über einen Sequenzvergleich konnte eine Reihe von aktiven Lipasen und Esterasen identifiziert werden, die die Umsetzung von Acetaten verschiedener *tertiärer* Alkohole effizient katalysieren (siehe Schema). Damit ist nun der Zugang zu dieser wichtigen Verbindungsklasse für die organische Synthese sowie zu Geruchs- und Aromastoffen möglich. Hydrolasen, die das alternative GX-Motiv tragen, sind inaktiv.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3211–3213

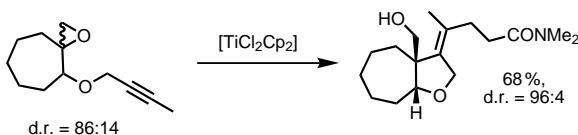


E. Henke, J. Pleiss,
U. T. Bornscheuer* 3338–3341

Aktivität von Lipasen und Esterasen gegenüber *tertiären* Alkoholen: neue Einblicke in Struktur-Funktions-Beziehungen

Stichwörter: Biotransformationen •
Enzymkatalyse • Esterasen • Lipasen •
Molecular Modeling • *Tertiäre* Alkohole

 **Die intramolekulare Knüpfung von C-C-Bindungen** auf Basis einer Titanocen-katalysierten Epoxidringöffnung führt selektiv zu tri- und tetrasubstituierten Alkenen (siehe Schema). Damit steht eine effiziente Synthesemethode für diese bislang nur schwer zugänglichen Verbindungsklassen zur Verfügung.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3206–3208

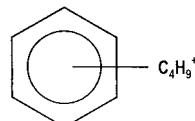
A. Gansäuer,* M. Pierobon,
H. Bluhm 3341–3343

Stereoselektive Synthese von tri- und tetrasubstituierten Olefinen durch Domino-Cyclisierungs-Additions-Reaktionen mit Vinylradikalen

Stichwörter: Alkene · Diastereoselektivität · Dominoreaktionen · Radikalreaktionen · Titan

Ungebremste Mobilität: Der Angriff des *tert*-Butylkations an Benzol führt zu einem π -Komplex, dessen Stabilität der des σ -Komplexes ähnelt. Die häufig verwendete Schreibweise für reale oder vermutete π -Komplexe (siehe Bild) verdeutlicht hier die Beweglichkeit des Kations entlang der Benzol-Peripherie: Die Position des Kations über dem delokalisierten π -Elektronengürtel kann nicht festgelegt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3208–3210

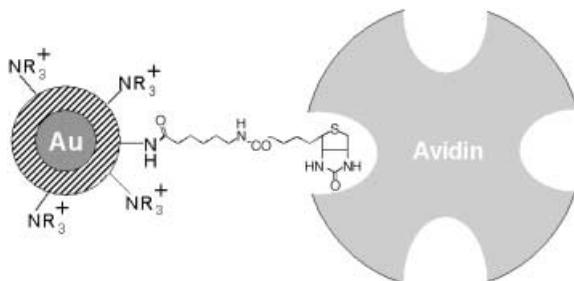


D. Heidrich* 3343–3346

Bilden Isopropyl- und *tert*-Butylkationen π -Komplexe mit Benzol?

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Arene · Aromatische Substitutionen · Carbokationen · Elektrophile Substitutionen

 **Das ehrgeizige Ziel der Nanobiowissenschaften** ist die Kombination der Funktionalität und Stabilität nanostrukturierter anorganischer Festkörper mit der strukturellen Vielfalt und den selbstorganisierenden Fähigkeiten biochemischer Moleküle. Wie die Ligandenhülle der Nanopartikel aufgebaut sein muss, damit eine stabile und spezifische Konjugation mit Biomolekülen erfolgt und die chemischen Eigenschaften von Nanoteilchen und Biomolekülen aufeinander abgestimmt sind, wird hier am Beispiel von Avidin-konjugierten Gold-Nanopartikeln beschrieben (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3218–3221

A. Schroedter, H. Weller* .. 3346–3350

Ligandendesign und Biokonjugation kolloidaler Gold-Nanopartikel

Stichwörter: Kolloide · Konjugation · Nanostrukturen · Sol-Gel-Prozesse · Supramolekulare Chemie

 **Immer näher rückt die Einzelmolekül-Sequenzierung**, denn es stellte sich heraus, dass das *E.-coli*-Enzym Exonuclease III die prozessive sequenzielle Hydrolyse von DNA katalysiert, deren einer Strang an jedem Pyrimidinrest mit einem Rhodaminfarbstoff markiert ist. Die Aktivität dieses außergewöhnlichen Enzyms wurde durch quantitative Fragmentlängenbestimmung charakterisiert.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 3215–3217

S. Brakmann,*
S. Löbermann 3350–3352

Ein weiterer Schritt in Richtung Einzelmolekül-Sequenzierung:
Escherichia-coli-Exonuclease III degradiert DNA mit Fluoreszenzmarkierungen an jedem Basenpaar

Stichwörter: Exonucleasen · Fluoreszenz · Nucleotide · Phosphorsäureesterhydrolyse · Sequenzbestimmung

Potenzial noch lange nicht ausgeschöpft: Zintl-Ionen können zum Aufbau komplexer Strukturen mit interessanten elektronischen Eigenschaften eingesetzt werden. Die Reaktion von Ge_9 -Ionen mit elementarem Quecksilber führt zu dem gezeigten Polymer $\text{Hg}^{\text{I}}[\text{HgGe}_9]^{2-}$, das in Form des $\text{K}[2.2.2]\text{Cryptand}$ -Salzes strukturell charakterisiert wurde.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3213–3215

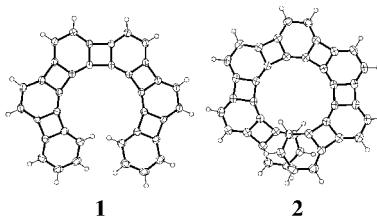
A. Nienhaus, R. Hauptmann,
T. F. Fässler* 3352–3355

$\text{Hg}^{\text{I}}[\text{HgGe}_9]^{2-}$ – Ein durch Heteroatome kovalent verknüpftes Polymer mit Zintl-Ionen als Bausteinen

Stichwörter: Clusterverbindungen · Germanium · Polymere · Quecksilber · Zintl-Anionen

Zwei plus zwei plus zwei mal zwei:

Mit einer doppelten Cobalt-katalysierten Cycloisomerisierung ließen sich geeignete Hexaene in die Kohlenwasserstoffe **1** und **2** überführen. Diese haben laut Röntgenstrukturanalyse eine deutlich helicale Topologie, doch ihre Enantiomerisierungsbarrieren sind niedriger als die der Helicene.



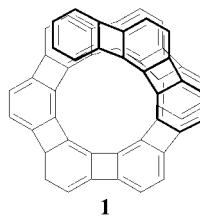
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3223–3227

S. Han, A. D. Bond, R. L. Disch,
D. Holmes, J. M. Schulman, S. J. Teat,
K. P. C. Vollhardt,*
G. D. Whitener 3357–3361

Total Syntheses and Structures of Angular [6]- and [7]Phenylenes: The First Helical Phenylenes (Heliphenes)

Stichwörter: Antiaromatizität · Cyclotrimerisierungen · Helicale Strukturen · Kleinringssysteme · Phenylene

Sechs der Cyclobutadienringe im gewinkelten [8]Phenylen und [9]Phenylen **1** entstehen bei der neuartigen Cobalt-katalysierten dreifachen Cyclisierung geeigneter Nonaine. Diese gespannten Produkte sind die größten bekannten Phenylene und konfigurativ ungewöhnlich labil. Ihre Synthese ermöglichte eine erste Abschätzung der Eigenschaften des hypothetischen Polyheliphen.



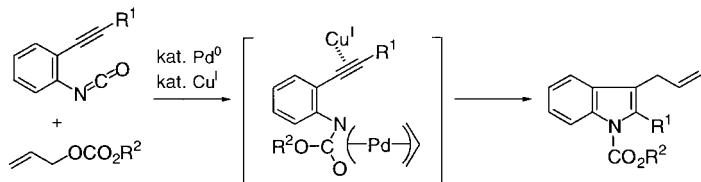
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3227–3230

S. Han, D. R. Anderson, A. D. Bond,
H. V. Chu, R. L. Disch, D. Holmes,
J. M. Schulman, S. J. Teat,
K. P. C. Vollhardt,*
G. D. Whitener 3361–3364

Total Syntheses of Angular [7]-, [8]-, and [9]Phenylenes by Triple Cobalt-Catalyzed Cycloisomerization: Remarkably Flexible Heliphenes

Stichwörter: Antiaromatizität · Cyclotrimerisierungen · Helicale Strukturen · Kleinringssysteme · Phenylene

Die Carbaminierung von Alkinen wird durch eine $\text{Pd}^0\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Dimetallspezies katalysiert. Die Pd^0 -Spezies wird als Vorstufe eines π -Allylpalladium-Intermediats eingesetzt, und die Cu^{I} -Zentren wirken gegenüber den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen als Lewis-Säuren. Mit diesem Katalysator gelingt die Synthese von Indolen aus Isocyanaten und Allylcarbonaten (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3230–3233

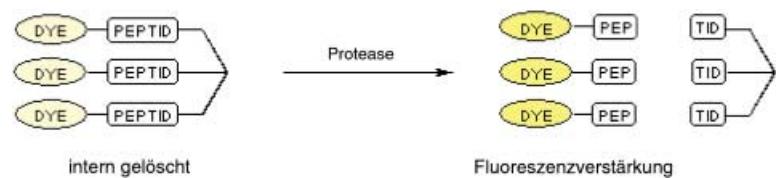
S. Kamijo, Y. Yamamoto* ... 3364–3367

A New $\text{Pd}^0\text{-Cu}^{\text{I}}$ Bimetallic Catalyst for the Synthesis of Indoles from Isocyanates and Allyl Carbonates

Stichwörter: Carbaminierungen · Homogene Katalyse · Indole · Kupfer · Palladium



Eine Möglichkeit, den Syntheseaufwand zu reduzieren, der mit FRET-basierten Techniken zur Proteasenanalyse und -charakterisierung verbunden ist, wird hier vorgestellt. Die Proteasen-vermittelte Spaltung fluoreszenter Peptide, die an ein Dendrimer gebunden sind, führt zu einer starken Zunahme der Fluoreszenz (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3233–3236

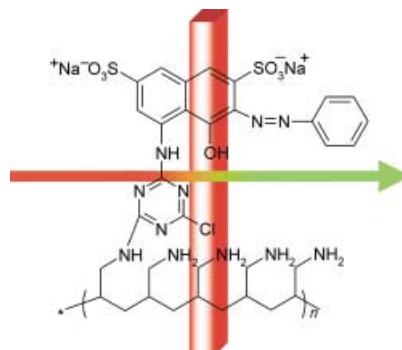
J. M. Ellard, T. Zollitsch, W. J. Cummins, A. L. Hamilton, M. Bradley * 3367–3370

Fluorescence Enhancement through Enzymatic Cleavage of Internally Quenched Dendritic Peptides: A Sensitive Assay for the AspN Endopeptidase

Stichwörter: Dendrimere · Festphasensynthesen · Fluoreszenz · Lyasen · Peptide

Durch die Kombination elektrostatischer Wechselwirkung mit kovalenter Bindung wurden schichtweise Filme mit niedermolekularen Chromophoren erhalten. Mit einem gängigen, kommerziell erhältlichen roten Farbstoff waren auf diese Art nichtzentrosymmetrische Filme zugänglich (siehe Schema), die eine zweite Harmonische erzeugen (rot → grün), wobei die $\chi^{(2)}$ -Werte bis zu 11.3×10^{-9} esu betragen, d.h. sechsmal so groß sind wie der von Quarz.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3236–3238

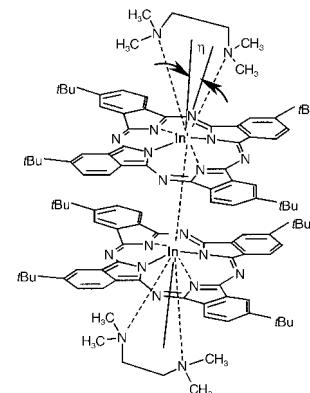


K. E. Van Cott,* M. Guzy, P. Neyman, C. Brands, J. R. Heflin, H. W. Gibson, R. M. Davis 3370–3372

Layer-By-Layer Deposition and Ordering of Low-Molecular-Weight Dye Molecules for Second-Order Nonlinear Optics

Verstärkte nichtlineare optische Eigenschaften werden bei einem löslichen dimeren Indium-Phthalocyanin(Pc)-Komplex beobachtet, der als Lewis-Base-Addukt stabilisiert wird. Die In-Zentren liegen etwas außerhalb der makrocyclischen Ringebenen, und die Pc-Liganden sind bezüglich der In-In-Achse um 14.5° gekippt (siehe Bild). Der In-In-Abstand wurde durch EXAFS-spektroskopische Messungen zu 3.24 Å bestimmt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3239–3242

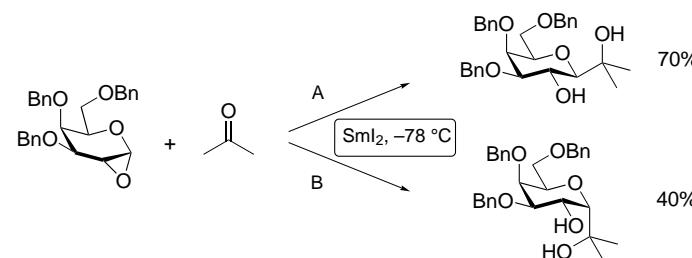


Y. Chen, M. Barthel, M. Seiler, L. R. Subramanian, H. Bertagnolli, M. Hanack * 3373–3376

An Axially Bridged Indium Phthalocyanine Dimer with an In–In Bond

Stichwörter: Dimerisierungen · EXAFS-Spektroskopie · Indium · Nichtlineare optische Eigenschaften · Phthalocyanine

Zuckermimetika: In einer SmI_2 -vermittelten Radikalreaktion können 1,2-Anhydrozucker durch Kreuzkupplung mit Aldehyden und Ketonen unter sehr milden Bedingungen und mit diversen Schutzgruppen unter Bildung von C-Glycosiden in guten Ausbeuten umgesetzt werden (siehe Schema; A = ohne Protonenquelle, B = in Gegenwart von Wasser).



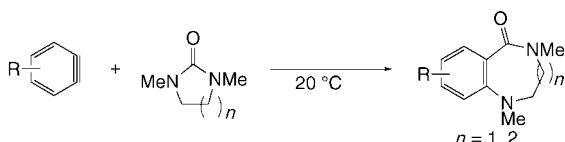
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3242–3246

J. L. Chiara,* E. Sesmilo 3376–3380

Samarium Diiodide-Mediated Reductive Coupling of Epoxides and Carbonyl Compounds: A Stereocontrolled Synthesis of C-Glycosides from 1,2-Anhydro Sugars

Stichwörter: C-Glycoside · Elektronentransfer · Radikalreaktionen · Samarium

Ringerweiterung an Arinen: Die Addition von Harnstoffderivaten an Arine führt mit mäßigen bis hohen Ausbeuten zu sieben- und achtgliedrigen Stickstoffheterocyclen (siehe Schema; R = Alkoxy, Alkyl, Aryl). Eine ausgezeichnete Regioselektivität wird mit *meta*-substituierten Arinen erhalten, mit *para*-substituierten entsteht ein Regiosomerengemisch.



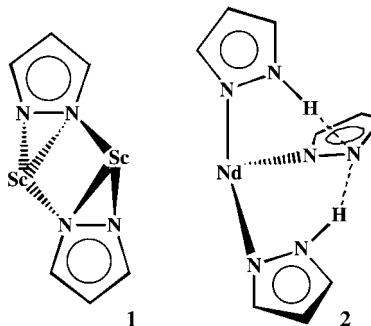
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3247–3249

H. Yoshida, E. Shirakawa,* Y. Honda, T. Hiyama* 3381–3383

Addition of Ureas to Arynes: Straightforward Synthesis of Benzodiazepine and Benzodiazocine Derivatives

Stichwörter: Arine · Harnstoffderivate · Regioselektivität · Stickstoffheterocyclen

Pyrazolate koordinieren ungewöhnlich: Der neue $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus, der in $[\text{Sc}_2(\text{Ph}_2\text{pz})_6]$ **1** (Ph_2pz = 3,5-Diphenylpyrazolat) auftritt, sowie das erste Beispiel einer einzähnigen $\eta^1\text{-N}$ -Koordination eines Pyrazolats an ein Lanthanoidzentrum in dem Komplex $[\text{Nd}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_2(\eta^1\text{-Me}_2\text{pz})(\text{Me}_2\text{pzH})_2\text{py}]$ **2** (Me_2pz = 3,5-Dimethylpyrazolat; py = Pyridin) werden beschrieben.



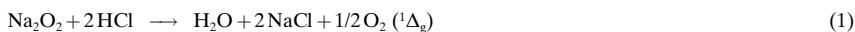
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3249–3251

G. B. Deacon,* C. M. Forsyth, A. Gitlits, R. Harika, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White 3383–3385

Pyrazolate Coordination Continues To Amaze—The New $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ Binding Mode and the First Case of Unidentate Coordination to a Rare Earth Metal

Stichwörter: Lanthanoide · N-Liganden · Neodym · Scandium

Sicher und effizient zu ${}^1\Delta\text{-O}_2$: Durch Gas-Feststoff-Reaktionen von Alkalimetallperoxiden mit Halogenwasserstoffen ist Singulett-Delta-Sauerstoff nun leicht zugänglich [Gl. (1)]. Das Verfahren umgeht das in flüssiger Phase störend auftretende Quenching und kommt ohne das instabile, in der Handhabung riskante Wasserstoffperoxid/Chlor-System aus.



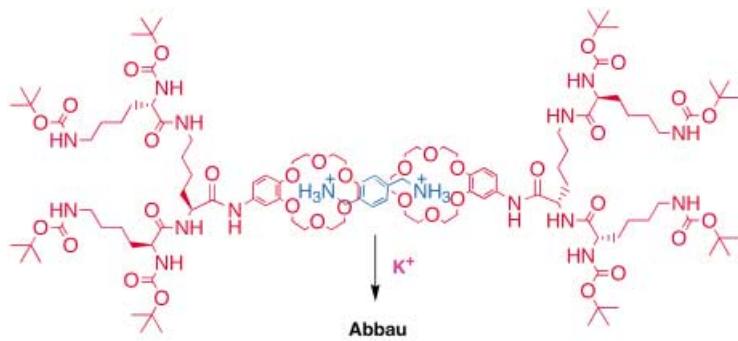
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3252–3254

A. J. Alfano, K. O. Christe* . 3386–3388

Singlet Delta Oxygen Production from a Gas–Solid Reaction

Stichwörter: Halogenwasserstoffe · Peroxide · Quenching · Sauerstoff · Singulett-Delta-Sauerstoff

Kationen kontrollieren Dendrimer-Aufbau: Durch die Wechselwirkungen von [18]Krone-6-funktionalisierten dendritischen Strukturen mit Bisammoniumionen als Templat werden supramolekulare Dendrimere aufgebaut. Den Abbau löst die Zugabe von Kaliumionen aus, wobei das verkapselte Templat kontrolliert freigesetzt wird (siehe Schema).



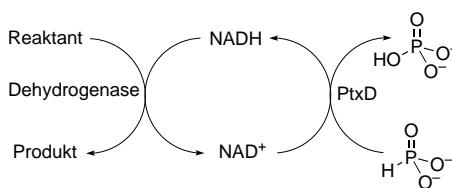
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3254–3257

G. M. Dykes, D. K. Smith,* G. J. Seeley 3388–3391

Controlled Release of a Dendratically Encapsulated Template Molecule

Stichwörter: Dendrimere · Kronenverbindungen · NMR-Spektroskopie · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Phosphat aus Phosphit: Die Oxidation von Phosphit zu Phosphat durch die Phosphit-Dehydrogenase (PtxD) ist thermodynamisch stark begünstigt, ein Vorteil, der die Anwendung des Enzyms in der Cofaktor-Regenerierung ermöglicht. Durch Deuteriumaustausch in D₂O sind markierte Phosphite für die Herstellung von deuterierten Produkten zugänglich.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3257–3259

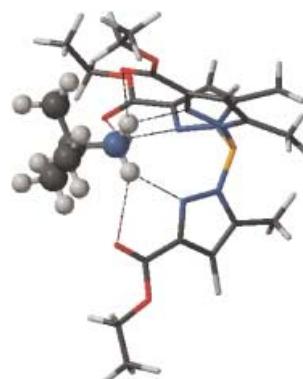
J. M. Vrtis, A. K. White, W. W. Metcalf, W. A. van der Donk* 3391–3393

Phosphite Dehydrogenase: A Versatile Cofactor-Regeneration Enzyme

Stichwörter: Cofaktoren · Enzymkatalyse · Isotopenmarkierung · Nucleotide



Stehen nicht nur auf Metallionen: Speziell entwickelte Liganden aus der Tris(pyrazolyl)borat-Familie bilden mit protonierten Aminen Wirt-Gast-Komplexe (siehe Bild). Die ebenfalls beschriebenen kationischen oktaedrischen Metallkomplexe folgen einem alternativen Prinzip aus der Biologie, dem zufolge sich eher die Gast- als die Wirtmoleküle präorganisieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3259–3261

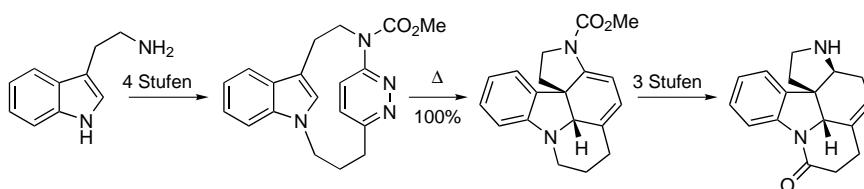
B. S. Hammes, X. Luo, M. W. Carrano, C. J. Carrano* 3393–3395

Guest Preorganization: An Alternative “Bioinspired” Paradigm in Host–Guest Chemistry

Stichwörter: Kooperative Effekte · Präorganisation · Pyrazolylborate · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme



Synthese von (±)-Strychnin in zwölf einfachen Stufen: Zum quantitativen Aufbau des Fünfrings wird zunächst ein [3.3]Cyclophan hergestellt, das anschließend in einer transannularen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf reagiert. Der Fünfring lässt sich leicht in das Rawal-ABCEG-Intermediat überführen, sodass ausgehend von Tryptamin (±)-Strychnin in insgesamt zwölf Stufen zugänglich ist (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3261–3262

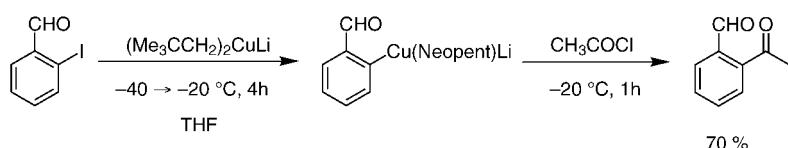
G. J. Bodwell,* J. Li 3395–3396

A Concise Formal Total Synthesis of (±)-Strychnine by Using a Transannular Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction of a [3](1,3)Indolo[3](3,6)pyridazinophane

Stichwörter: Cycloadditionen · Cyclophane · Heterocyclen · Naturstoffe · Pericyclische Reaktionen



Tolerant zu empfindlichen Gruppen: Durch Kupfer-Halogen-Austausch mit (Me₃CCH₂)₂CuLi (NeopentylCuLi) oder (PhMe₂CCH₂)₂CuLi (NeophylCuLi) lassen sich gemischte Organocuprate auch in Gegenwart von Aldehyd- oder Ketofunktionen synthetisieren (siehe Schema), wobei der sterische Anspruch der Neopentyl- und Neophylgruppen für die Chemoselektivität ausschlaggebend ist. Die Methode eröffnet einen allgemeinen Zugang zu polyfunktionalisierten Organocupraten.



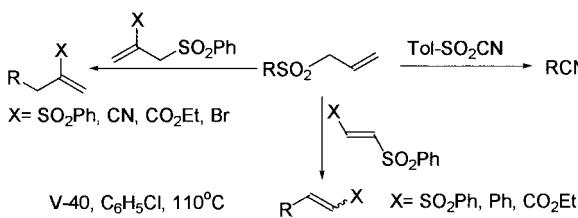
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3263–3265

C. Piazza, P. Knochel* 3397–3399

Sterically Hindered Lithium Dialkylcuprates for the Generation of Highly Functionalized Mixed Cuprates through a Halogen–Copper Exchange

Stichwörter: Chemoselektivität · Cuprate · Halogenide · Metallierungen · Nucleophile Additionen

Primäre Alkylradikale lassen sich hoch effizient und zuverlässig aus Alkylallylsulfonvorstufen erzeugen. Diese können effektiv für zinnfreie radikalische C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden, darunter Cyanierungen, Vinylierungen und Allylierungen (siehe Schema; V-40 = 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril)).



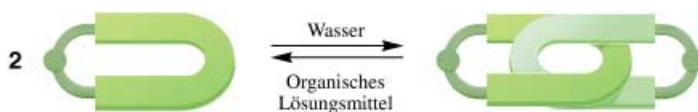
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3265–3267

S. Kim,* C. J. Lim 3399–3401

Tin-Free Radical-Mediated C–C-Bond Formations with Alkyl Allyl Sulfones as Radical Precursors

Stichwörter: Allylierungen · C-C-Kupplungen · Radikalreaktionen · Sulfone

Chiralität ein- und ausschalten: Durch reversible Kettenbildung ist es möglich, zwischen achiralen planaren Pd^{II} -verknüpften Ringen, die eine Pentakis-(*m*-phenylen)-Einheit enthalten, und einem chiralen Catenan mit Doppelhelix-Konformation umzuschalten (siehe Bild). Die molekulare Chiralität wird durch ein chirales Auxiliar am Metall in das Catenan eingeführt.



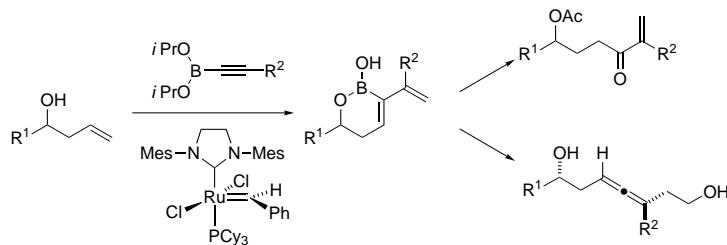
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3269–3272

A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita* 3403–3406

Chirality Induction through the Reversible Catenation of Coordination Rings

Stichwörter: Catenane · Chiralität · Helicale Strukturen · Palladium · Selbstorganisation

Reaktionen mit Verzweigungspunkten führen zu einer großen Produktvielfalt. Hier wurden ausgehend von leicht zugänglichen Homoallylalkoholen durch eine neuartige Ringschlussreaktion eines Alkinboronsäureesters in nur zwei Stufen dreifach substituierte Allene und funktionalisierte Enone hergestellt (siehe Schema; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Cy = Cyclohexyl).



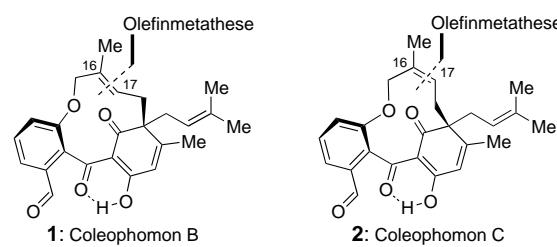
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3272–3276

G. C. Micalizio, S. L. Schreiber* 3406–3410

An Alkynylboronic Ester Annulation: Development of Synthetic Methods for Application to Diversity-Oriented Organic Synthesis

Stichwörter: Allene · Anellierungen · Boronsäuren · Metathese · Synthesemethoden

Grenzen der Olefinmetathese neu definiert: Da sich die Coleophomone B **1** und C **2** allein in der Konfiguration der $\Delta^{16,17}$ -Doppelbindung unterscheiden, war die Ringschlussmetathese die Methode der Wahl für ihren Aufbau, bei dem zunächst eine konvergente Synthesestrategie verfolgt wurde. Erst in einer späteren Phase gabelte sich der Weg zu entweder **1** oder **2**.



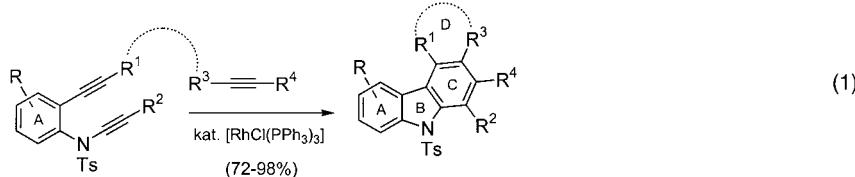
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3276–3281

K. C. Nicolaou,* G. Vassilikogiannakis, T. Montagnon 3410–3415

The Total Synthesis of Coleophomones B and C

Stichwörter: Acylcyanide · Metathese · Naturstoffe · Totalsynthesen

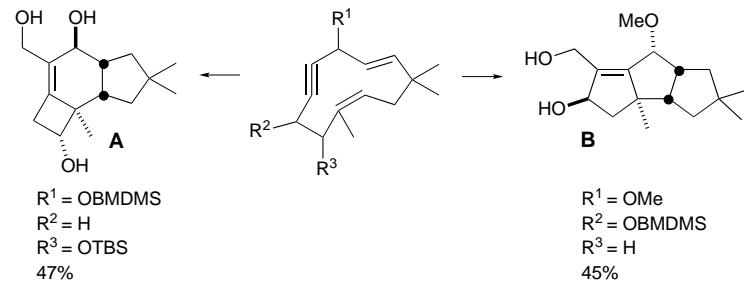
Eine **A → ABC-** (oder **A → ABCD-**)**Ringbildungs-Strategie** erweist sich als äußerst effizient für den Aufbau substituierter Carbazole [Gl. (1); Ts = Tosyl]. Diese werden durch inter- und intramolekulare Alkinycyclotrimerisierungen, vermittelt durch den Wilkinson-Katalysator, aufgebaut, was diese Reaktionen bedeutsam für die Natur- und Wirkstoffsynthese macht. Die hierzu benötigten Diine werden durch Kombinationen von Sonogashira- und *N*-Ethinylierungsreaktionen in wenigen Stufen erhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3281–3284

1

Ein vollkommen selektiver Zugang zur Triquinan-Familie, der von einem hochgespannten Cycloundecadienin-Gerüst ausgeht, wird beschrieben. Welches Produkt entsteht – natürliches Protoilludan **A** oder lineares Triquinan **B** – wird dabei ausschließlich durch die Stellung des Radikalstarters zur Propargyleinheit bestimmt (siehe Schema; BMDMS = (Brommethyl)dimethylsilyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3284–3287

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

Auch auf komplizierte Fälle, die ursprünglich nicht abgedeckt waren, sind die Regeln des von-Baeyer-Systems zur Benennung polycyclischer Verbindungen nun anwendbar. Dies ist einer erweiterten Fassung der ursprünglichen Regeln zu danken, die in der IUPAC-Empfehlung vorgestellt wurde, die dieser Übersetzung zugrunde liegt. Die Übersetzung soll die neuen Regeln nicht nur breit bekannt machen, sondern sie wurde zugleich genutzt, um Unklarheiten und Unstimmigkeiten des Originals zu bereinigen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41,

Beschleunigt publizierte Zuschriften

Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhaltlich (siehe Beitrag)

B. Witulski,* C. Alayrac . . . 3415–3418

A Highly Efficient and Flexible Synthesis of Substituted Carbazoles by Rhodium-Catalyzed Inter- and Intramolecular Alkyne Cyclotrimerizations

Stichwörter: Alkine ·
Cyclotrimerisierungen · Inamide ·
Naturstoffe · Stickstoffheterocyclen

A.-L. Dhimane, C. Aïssa,
M. Malacria * 3418–3421

Transannular Radical Cascade as an Approach to the Diastereoselective Synthesis of Linear Triquinane

Stichwörter: Cyclisierungen · Gespannte Moleküle · Polycyclen · Radikale · Synthesemethoden

K.-H. Hellwigh * 3423-3432

Erweiterung und Revision des von-Baeyer-Systems zur Benennung polycyclischer Verbindungen (einschließlich bicyclischer Verbindungen)

Stichwörter: Gespannte Moleküle · Nomenklatur · Polycyclen



BÜCHER

Propellants and Explosives	Naminosuke Kubota	<i>H. G. Wagner</i> 3433
Handbook of Raman Spectroscopy	Ian R. Lewis, Howell G. M. Edwards	<i>G. Schaack</i> 3434
Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik	Rolf D. Schmid	<i>U. Bornscheuer</i> 3435
Handbook on Metalloproteins	Ivano Bertini, Astrid Sigel, Helmut Sigel	<i>F. Meyer</i> 3435
Enzyme Kinetics	Hans Bisswanger	<i>T. Friedrich</i> 3436



WEB SITES

http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/	Keineswegs oberflächlich	<i>M. Bäumer</i> 3439
---	--------------------------	-----------------------------

SERVICE

• VIPs	3202	• Stichwortregister	3440
• Inhalt der Schwestern-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	3215–3217	• Autorenregister	3441
• Stellenanzeigen	A121	• Vorschau	3442

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

Heft 16, 2002 wurde am 21. August online veröffentlicht.

BERICHTIGUNGEN

In der Zuschrift von A. Gagnon und S. J. Danishefsky in Heft 9, **2002**, S. 1651–1654 wurde in der Legende zu Schema 2 versehentlich ein falsches Reagens angegeben. Unter f) muss es anstelle von „3-iodoprop-1-ene“ „allyltributyltin“ lauten.

In der Zuschrift von U. Mazurek, D. Schröder, H. Schwarz in Heft 14, **2002**, S. 2648–2651 wurden in der Abbildung 2 versehentlich zwei Summenformeln am rechten Rand abgeschnitten. Die korrekten Formeln lauten $\text{CrC}_6\text{F}_6\text{O}_{10}\text{H}_{11}^+$ und $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_6\text{H}_6^+$ (anstatt der fälschlicherweise gezeigten Formeln $\text{CrC}_6\text{F}_6\text{O}_{10}\text{H}_1$ und $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}$). Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler.

In der Zuschrift von S. Spange et al. in Heft 10, **2002**, S. 1805–1808, wurden bedauerlicherweise zwei thematisch relevante Arbeiten zur Sol-Gel-Technik nicht zitiert. Dies sei hiermit nachgeholt: a) U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. 1986*, 98, 237–253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 236–252; b) B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, E. Toussacre, R. Hierle, J. Zyss, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1855–1860.