

# ANGEWANDTE CHEMIE

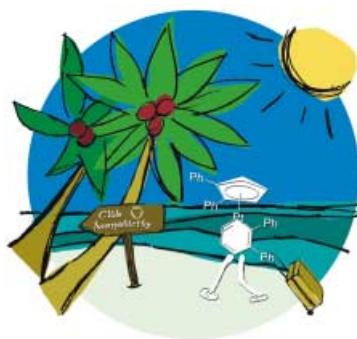
Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2002  
114/18

Seite 3443–3658

## TITELBILD

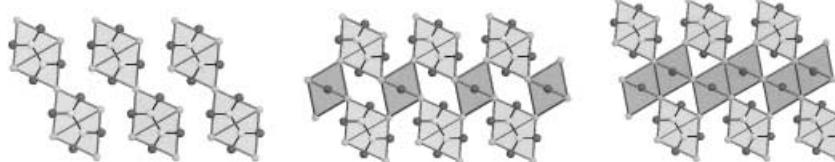
Das **Titelbild** zeigt das jüngste Mitglied eines „elitären“ Klubs von aromatischen Molekülen. Das Platinabenzol, in dem eine CH-Einheit durch ein isoelektronisches Platin-Fragment ersetzt ist, vervollständigt die Serie von Metallaarenen mit Elementen der dritten Reihe der Gruppe VIII (Os, Ir, Pt). Ehemals im Club nicht zugelassen, verschaffte es sich dank der Ähnlichkeit vieler seiner Eigenschaften mit denen sechsgliedriger Heteroarene – darunter Ringplanarität, delokalisierte Bindungen, tieffeldverschobene Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – Zutritt zu dem erlesenen Kreise. Den Metallabenzolen dieser Reihe ist gemeinsam, dass sie keine zusätzliche Stabilisierung durch Koordination an ein weiteres Metallzentrum benötigen. Mehr zu der Struktur und den Eigenschaften dieses Moleküls erfahren Sie in der Zuschrift von M. M. Haley et al. auf S. 3620 ff.



## AUFSÄTZE

Inhalt

**Im Grenzgebiet zwischen Molekül- und Festkörperchemie:** Die Nitridoborate der Seltenerd-Elemente bilden sowohl salzartige als auch metallreiche Verbindungen, die durch Festkörper-Metathesereaktionen mit Dinitridoborat-Ionen rein hergestellt werden können. Sie enthalten die anionischen Einheiten  $[\text{BN}]^{x-}$ ,  $[\text{BN}_2]^{3-}$ ,  $[\text{B}_2\text{N}_4]^{8-}$ ,  $[\text{B}_3\text{N}_6]^{9-}$  und  $[\text{BN}_3]^{6-}$ . Für Nitridoborate und ihre Nitride gilt ein charakteristisches Strukturprinzip, wie im Bild am Beispiel von  $\text{B}_2\text{N}_4^-$ -Anionen angedeutet wird.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3322–3336

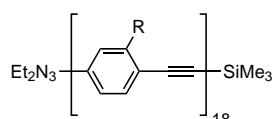
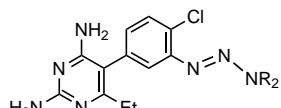
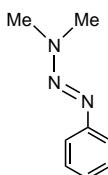
B. Blaschkowski, H. Jing,  
H.-J. Meyer\* ..... 3468–3483

Nitridoborate der Lanthanoide:  
Synthesewege, Strukturprinzipien und  
Eigenschaften einer neuen  
Verbindungsklasse

**Stichwörter:** Borate ·  
Festkörperstrukturen · Lanthanoide ·  
Nitride · Nitridoborate

**Gleichsam biologisch und präparativ wichtig** ist die Stoffklasse der Triazene (Beispiele siehe Bild), so dass ihr die Beschreibung „außerordentlich vielseitig“ vollkommen gerecht wird. Triazen-Einheiten können durch Spaltung mit Säuren, Basen oder Iodmethan gezielt in eine Vielzahl funktioneller Gruppen umgewandelt werden. In diesem Aufsatz werden Anwendungen der Triazene als Linker in Festphasensynthesen, ihre Bedeutung in der Polymer- und Makrocyclensynthese und ihre Verwendung in der Krebstherapie beschrieben.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3338–3351



D. B. Kimball, M. M. Haley\* 3484–3498

Triazene: vielseitige Verbindungen für die organische Synthese

**Stichwörter:** Cyclisierungen · Festphasensynthesen · Heterocyclen · Kreuzkupplungen · Schutzgruppen

## ESSAY

Wie können wir unter verschiedenen moralischen Ansichten, die von ihren Anhängern jeweils mit voller Überzeugung vertreten werden, die eher richtigen von den eher falschen Auffassungen unterscheiden? Anders gesagt: Gibt es eine rationale Begründung von Normen?

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3353–3358

G. Patzig\* ..... 3499–3505

Gibt es eine rationale Normenbegründung?

**Stichwörter:** Ethik · Normen · Wissenschaftsphilosophie

## 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.

Hydroboration of Coordinated Dinitrogen: A New Reaction for the N<sub>2</sub> Ligand that Results in Its Functionalization and Cleavage

M. D. Fryzuk,\* B. A. MacKay,♦ S. A. Johnson, B. O. Patrick

Protoniertes Benzol: IR-Spektrum und Struktur von C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>

N. Solcà, O. Dopfer\*

Single-Step Assembly of a C<sub>2</sub>-Symmetrical Palladium(IV) Spirocyclic Complex

Y. Yamamoto,\* T. Ohno, K. Itoh

Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based “Nanosponge”: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry

A. Müller,\* E. Krickemeyer,♦ H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Roy, A. Berkle

Synthesen und Kristallstrukturen der neuen Ag-S-Clusterverbindungen [Ag<sub>70</sub>S<sub>16</sub>(SPh)<sub>34</sub>(PhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(triphos)<sub>4</sub>] und [Ag<sub>188</sub>S<sub>94</sub>(PnPr<sub>5</sub>)<sub>30</sub>]

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

Ein Syntheseweg zu enantiomerenreinen Jasmonoiden

M. Ernst, G. Helmchen\*

Ethane and Ethylidene Dicarboxylates from the Ruthenium(II)-Catalyzed Disproportionative Addition of Carboxylic Acids to Ethene

T. Funaioli,\* F. Marchetti, G. Fachinetti\*

Cell-Free Biosynthesis of Fluoroacetate and 4-Fluorothreonine in *Streptomyces cattleya*

C. Schaffrath, S. L. Cobb, D. O.’Hagan\*

Selective Measurements of a Nitroxide–Nitroxide Distance of 5 nm and a Nitroxide–Copper Distance of 2.5 nm in a Terpyridine-Based Copper(II) Complex by Pulse EPR Spectroscopy

E. Narr, A. Godt, G. Jeschke\*

**Ohne hohe Investitionen in Reinraumeinrichtungen** funktionieren die hier vorgestellten Nano- und Mikrostrukturierungen, da sie auf nasschemischen Techniken in Kombination mit konventionellen lithographischen Methoden basieren. Eines der Verfahren ermöglicht den gezielten Aufbau aperiodischer Anordnungen, was von besonderem Interesse ist, weil damit die Symmetrie, die in der Selbstanordnung von Molekülen intrinsisch involviert ist, überwunden werden kann. Ein anderes macht mithilfe organisch-anorganischer Template rein anorganische Nanostrukturen zugänglich.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3359–3362

J. P. Spatz\* ..... 3507–3510

Hierarchische selbstorganisierende Strukturen als Template für organisch-anorganische Nano- und Mikrostrukturierung

**Stichwörter:** Imprinting · Lithographie · Nanotechnologie · Oberflächenchemie

**Quervernetzbare Gruppierungen** scheinen ein notwendiges Element von Dendrimeren zu sein, wenn man aus ihnen ausgerichtete Polymere mit hoher Chromophordichte, ausgezeichneten elektrooptischen Eigenschaften und guter thermischer und Langzeitstabilität herstellen will. Solche Materialien könnten in der optischen Telekommunikation und in öffentlichen Computernetzen verwendet werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3363–3366

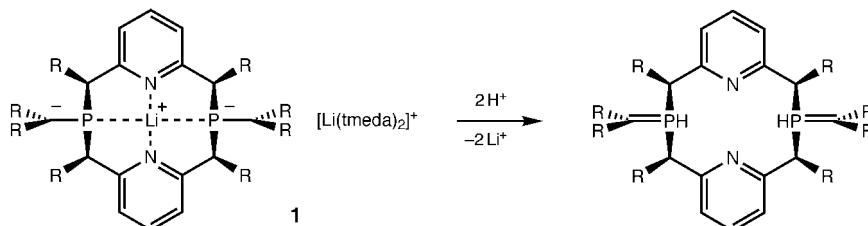
M. E. van der Boom\* ..... 3511–3514

Von nanostrukturierten molekularen Materialien zu praxistauglichen, hocheffizienten elektrooptischen ausgerichteten Polymeren

**Stichwörter:** Dendrimere · Dünne Filme · Elektrooptische Eigenschaften · Nichtlineare Optik · Organische Bauteile

## ZUSCHRIFTEN

**Das thermodynamisch ungünstigere PH-Ylid 2**, nicht das entsprechende Phosphan, bildet sich bei der kinetisch kontrollierten Protonierung des makrocyclischen Phosphamethanid-Komplexes **1**. Wie das elektrostatische Potential auf der Oberfläche von **1** zeigt, ist der Angriff des Protons auf das sterisch gut abgeschirmte Methanid-Kohlenstoffatom und damit die Bildung der Phosphan-Form erschwert. Somit konnte erstmals ein stabiles Phosphoniumylid in kondensierter Phase isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. R = SiMe<sub>3</sub>, tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin.

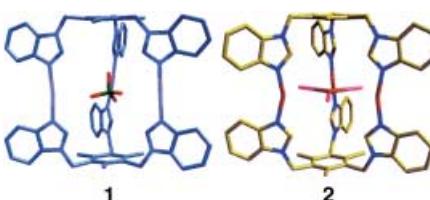


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3367–3371

S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi,\* E. Niecke\* ..... 3515–3519

Kinetisch kontrollierte Protonierung eines cyclischen Phosphamethanidkomplexes zum PH-Phosphoniumylid

**Stichwörter:** Makrocyclische Liganden · P-Liganden · Substituenteneffekte · Tautomerie · Ylide



**Thermodynamisch stabil, aber kinetisch labil** sind die M<sub>3</sub>L<sub>2</sub>-Käfigverbindungen im hier gezeigten [BF<sub>4</sub> ⊂ {Ag<sub>3</sub>(MsTBim)<sub>2</sub>}](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **1** und [{CuI<sub>3</sub> ⊂ [Cu<sub>3</sub>(MsTBim)<sub>2</sub>]}]<sub>2</sub>–[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] **2**, wobei **2** ein bisher noch nicht beschriebenes Metallkomplex-Wirt/Metallkomplex-Gast-Arrangement aufweist. Größere Anionen wie CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> lagern sich außerhalb des M<sub>3</sub>L<sub>2</sub>-Käfigs an den „Fenstern“ des trigonalen Prismas an. MsTBim = 1,3,5-Tris(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzol.

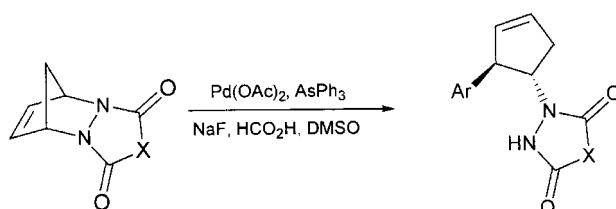
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3371–3375

C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, F. Lissner, B.-S. Kang,\* W. Kaim\* ..... 3519–3523

Selbstorganisation trigonal-prismatischer Metallkäfige mit eingeschlossenen BF<sub>4</sub><sup>-</sup> oder CuI<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gast-Ionen: Strukturen und Bildungsmechanismen

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen · Käfigverbindungen · Kupfer · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

**Das Produkt einer formalen Hydrazidoarylierung** von Cyclopentadien konnte erstmals durch Palladium-katalysierte Umsetzung diaza[2.2.1]bicyclischer Alkene mit Arylhalogeniden in Gegenwart von Triphenylarsan, Natriumfluorid und Ameisensäure unter Spaltung einer C-N-Bindung stereoselektiv erhalten werden (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3375–3378

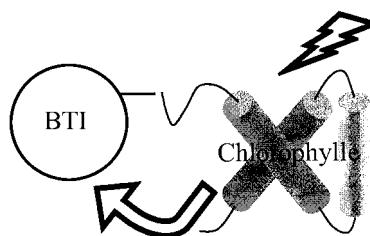
M.-L. Yao, G. Adiwidjaja,  
D. E. Kaufmann \* ..... 3523–3526

Zweistufige, stereoselektive  
Hydrazidoarylierung von 1,3-  
Cyclopentadien

**Stichwörter:** As-Liganden • Fluoride •  
Hydrazide • Hydroarylierungen •  
Palladium

**Ein einfaches Modell** eines pflanzlichen Photosystems wurde aus einem rekombinanten Licht sammelnden Chlorophyll-*a/b*-Protein (LHCIIb) des pflanzlichen Photosyntheseapparats und einem kovalent gebundenen Benzoylterrylen-3,4-dicarboximid(BTI)-Farbstoff als künstlicher Energiefalle konstruiert (siehe Bild). Bis zu 85 % der von LHCIIb absorbierten Energie wurden auf den Acceptor übertragen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3378–3380



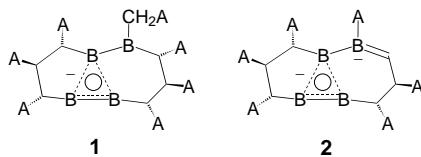
H. Wolf-Klein, C. Kohl, K. Müllen,  
H. Paulsen \* ..... 3526–3529

Biomimetisches Modell eines pflanzlichen  
Photosystems bestehend aus einem  
rekombinanten Lichtsammelkomplex und  
einem Terrylenfarbstoff

**Stichwörter:** Chlorophyll •  
Fluoreszenzspektroskopie •  
Membranproteine • Photosynthese •  
Polycyclen

**Eine extrem kurze und zwei relativ lange B-B-Bindungen** findet man in den B<sub>3</sub>-Ringen der Verbindungen **1** und **2**. Diese charakteristische Eigenschaft dreigliedriger Zweielektronen-Doppelaromatnen wurde bereits 1994 vorhergesagt und jetzt erstmals experimentell realisiert. A = SiMe<sub>3</sub>.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3380–3382



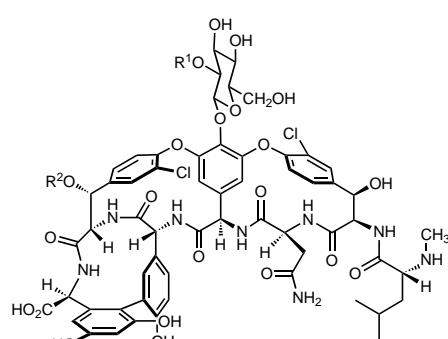
C. Präsang, A. Mlodzianowska, Y. Sahin,  
M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa,  
A. Berndt \* ..... 3529–3531

Triboracyclopropanate: Zweielektronen-Doppelaromatnen mit sehr kurzen B-B-Abständen

**Stichwörter:** Aromatizität • Bor •  
Dichtefunktionalrechnungen •  
Mehrzentrenbindungen

**Mutasynthese macht's möglich:** Die zwei Chloratome des Aglycons von Glycopeptid-Antibiotika des Vancomycin-Typs (siehe Struktur) haben großen Einfluss auf die antibiotische Wirkung der jeweiligen Verbindung. Durch Kombination von molekulargenetischen Methoden mit chemischer Synthese können diese Chlor- durch Fluoratome ersetzt werden. Die Herstellung neuartiger Glycopeptide auch mit anderen Substituenten ist mit der vorgestellten Methode in greifbare Nähe gerückt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3383–3385



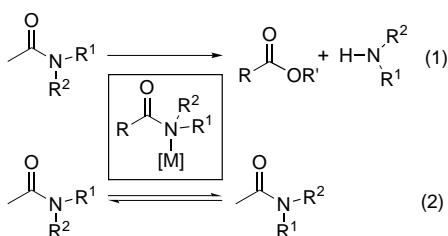
S. Weist, B. Bister, O. Puk, D. Bischoff,  
S. Pelzer, G. J. Nicholson, W. Wohlleben,  
G. Jung, R. D. Süssmuth \* ... 3531–3534

Fluorbalhimycin – ein neues Kapitel in  
der Glycopeptid-Antibiotika-Forschung

**Stichwörter:** Antibiotika • Balhimycin •  
Glycopeptide • Mutasynthese •  
Strukturaufklärung

**Ungewöhnliche Koordinationsverbindungen:** Seit langem wird vermutet, dass biologisch wichtige Reaktionen wie die C-N-Bindungsspaltung [Gl. (1)] und die *cis-trans*-Isomerisierung [Gl. (2)] über stickstoffkoordinierte Metallkomplexe ablaufen. Jetzt gibt es erste Hinweise auf eine definierte Struktur-Funktions-Beziehung in solchen Komplexen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3386–3388



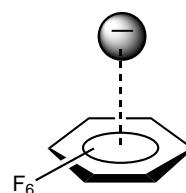
N. Niklas, F. W. Heinemann, F. Hampel, R. Alsfasser\* ..... 3535–3537

Die Aktivierung der C-N-Bindung von tertiären Carboxamiden in Werner-Komplexen: Eine klassische Struktur-Funktions-Beziehung

**Stichwörter:** Amide • Cadmium • Isomerisierungen • Koordinationschemie • Kupfer • Spaltungsreaktionen

**Über den Wolken schweben Anionen** (allerdings über  $\pi$ -Elektronen-Wolken), wenn sie, wie hier für Hexafluorbenzol gezeigt, mit dem permanenten Quadrupolmoment eines Arens wechselwirken. Was die im Titel gestellte Frage betrifft: Kristallographischen und theoretischen Untersuchungen zufolge existieren Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen sehr wohl, und sie sind energetisch begünstigt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3389–3392

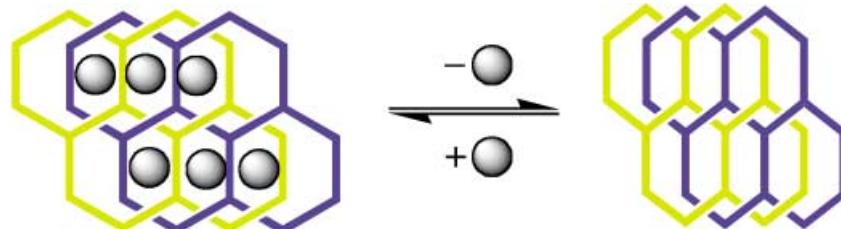


D. Quiñonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera,\* P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà\* ..... 3539–3542

Anion- $\pi$  Interactions: Do They Exist?

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Anionen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • pi-Wechselwirkungen

**Schrumpfen, Wachsen:** Gastmoleküle kontrollieren die Maße eines neuartigen gekoppelten Netzwerkes aus Zinkionen und einem dreizähnigen Liganden. Bei Abgabe der Gastmoleküle schrumpft das Netzwerk, bei Wiederaufnahme schwollt es an (siehe Schema).



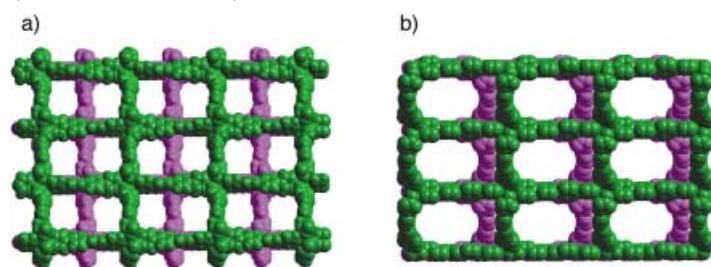
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3392–3395

K. Biradha, M. Fujita\* ..... 3542–3545

A Springlike 3D-Coordination Network That Shrinks or Swells in a Crystal-to-Crystal Manner upon Guest Removal or Readsorption

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen • Röntgenbeugung • Wirt-Gast-Systeme • Zeolithanaloga • Zink

**Andere Passform gewählt:** Bei Austausch von Lösungsmittel-Gastmolekülen verschieben sich die Netzwerke zweier 2D-Kristalle in eine neue Packungsform gegeneinander, wodurch die Kanaldurchmesser erheblich verändert werden (a → b, siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3395–3398

K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita\* ..... 3545–3548

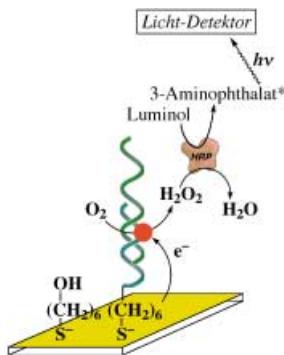
Crystal-to-Crystal Sliding of 2D Coordination Layers Triggered by Guest Exchange

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen • Nickel • Röntgenbeugung • Wirt-Gast-Systeme • Zeolithanaloga



**Leuchtender DNA-Nachweis:** Durch Intercalierung von Doxorubicin in doppelsträngige, auf Au-Elektroden angeordnete DNA lässt sich DNA durch Signalverstärkung nachweisen. Das DNA-Signal wird durch stimuliert elektronisch erzeugte Biochemolumineszenz oder durch biokatalysierte Ausfällung eines unlöslichen Produktes verstärkt und anhand der Lichtemission bzw. Faradayscher Impedanzspektroskopie verfolgt (siehe Bild; HRP = Meerrettich-Peroxidase).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3398–3402



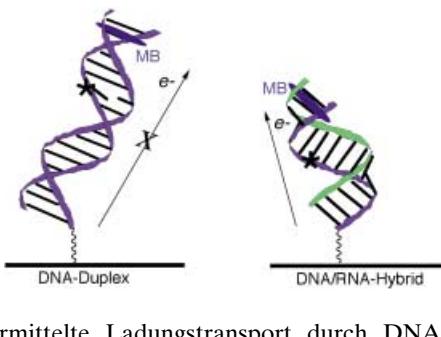
F. Patolsky, E. Katz,  
I. Willner\* ..... 3548–3552

Amplified DNA Detection by  
Electrogenerated Biochemiluminescence  
and by the Catalyzed Precipitation of an  
Insoluble Product on Electrodes in the  
Presence of the Doxorubicin Intercalator

**Stichwörter:** Biosensoren · DNA ·  
DNA-Erkennung · Elektrolumineszenz ·  
Impedanzspektroskopie ·  
Intercalierungen

**Wer aus der Reihe tanzt, stört:** Um die bevorzugte Orientierung eines in seiner 3'-endo-Form festgelegten Nucleotids in DNA/DNA- und DNA/RNA-Duplexen zu untersuchen, wurde der Ladungstransport durch die Oberfläche einer DNA-modifizierten Goldelektrode gemessen. Dabei hängt die lokale Stapelung des Duplexes in empfindlicher Weise von der Konformation des Zuckerrestes ab. Der DNA-vermittelte Ladungstransport durch DNA-modifizierte Oberflächen erweist sich damit als nützliche Methode, um kleine Störungen in der Basenstapelung und der DNA-Struktur zu charakterisieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3402–3405

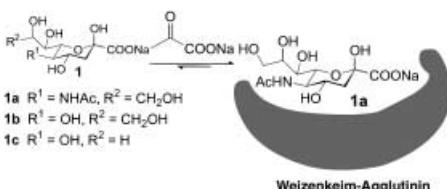


E. M. Boon, J. K. Barton,\*  
P. I. Pradeepkumar, J. Isaksson, C. Petit,  
J. Chattopadhyaya\* ..... 3552–3555

An Electrochemical Probe of DNA  
Stacking in an Antisense Oligonucleotide  
Containing a C3'-endo-Locked Sugar

**Dynamisches System unter physiologischen Bedingungen:** Ein Verfahren zum In-situ-Screening von dynamischen Mischungen biologischer Substanzen, dem eine enzymatisch katalysierte reversible C-C-Verknüpfung zugrunde liegt, wird beschrieben. Es wurde eine dynamische Bibliothek mit den Zuckern **1a–c** entwickelt, die in Gegenwart des Enzyms *N*-Acetylneuraminsäure-Aldolase und Weizenkeim-Agglutinin als Abfangreagens sowie zwei Äquivalenten Natriumpyruvat die Sialinsäure **1a** überproduziert (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3405–3407

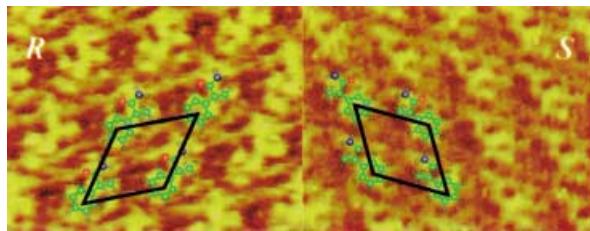


**Stichwörter:** Antisense-Oligonucleotide ·  
DNA · DNA-modifizierte Oberflächen ·  
Ladungstransfer · Nucleotide

R. J. Lins, S. L. Flitsch,\* N. J. Turner,\*  
E. Irving, S. A. Brown ..... 3555–3557

Enzymatic Generation and In Situ  
Screening of a Dynamic Combinatorial  
Library of Sialic Acid Analogues

**Chiralität erfassen:** Durch elektrochemische Rastertunnelmikroskopie lässt sich die Chiralität von (*R*)- und (*S*)-2-Phenylpropionamid-Molekülen auf Cu(111) in wässriger Lösung direkt beobachten (siehe Bilder). Trotz gleicher (4×4)-symmetrischer Anordnung der adsorbierten Enantiomere bleibt die chirale Konfiguration der Methyl- und CONH<sub>2</sub>-Gruppen um das chirale Zentrum erhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3408–3411

Q.-M. Xu, D. Wang, L.-J. Wan,\* C. Wang,  
C.-L. Bai,\* G.-Q. Feng,  
M.-X. Wang\* ..... 3558–3561

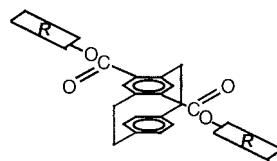
Discriminating Chiral Molecules of (*R*)-  
PPA and (*S*)-PPA in Aqueous Solution by  
ECSTM

**Stichwörter:** Adsorption · Chiralität ·  
Kupfer · Oberflächenchemie ·  
Rastersondenverfahren



**Die Eigenschaften von flüssigkristallinem Material** werden durch die Weise, in der Chiralität in das mesogene Molekül eingeführt wird, entscheidend beeinflusst. Den beschriebenen thermotropen flüssigkristallinen Verbindungen (siehe Abbildung), die über einen breiten Temperaturbereich stabile Mesophasen ausbilden, liegt ein planar-chirales [2,2]Paracyclophane (PC) zugrunde. Durch Veränderung des PC-Substituenten lässt sich der Mesophasentyp gezielt einstellen. In einer nematischen Gastphase verdrehen sich die planar-chiralen PC-Derivate zu Helices.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3411–3414



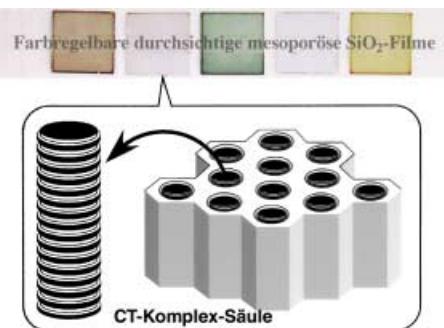
E. L. Popova, V. I. Rozenberg,  
Z. A. Starikova, S. Keuker-Baumann,  
H.-S. Kitzerow, H. Hopf\* ... 3561–3564

Thermotropic Liquid Crystals from  
Planar Chiral Compounds: Optically  
Active Mesogenic [2,2]Paracyclophane  
Derivatives



**Farbiges SiO<sub>2</sub>:** Wenn Charge-Transfer-Komplexe auf Triphenylen-Basis in hexagonal angeordneten SiO<sub>2</sub>-Kanälen stabilisiert werden, entstehen durchsichtige, mesoporöse Filme mit einstellbarer Färbung (siehe Bild; CT = Charge Transfer). Bei Variation des Donor-Acceptor-Molverhältnisses von 1:1 bis 9:1 verschieben sich die Absorptionsbanden ins Rote.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3414–3417



**Stichwörter:** Chiralität • Cyclophane • Enantiomerentrennung • Flüssigkristalle

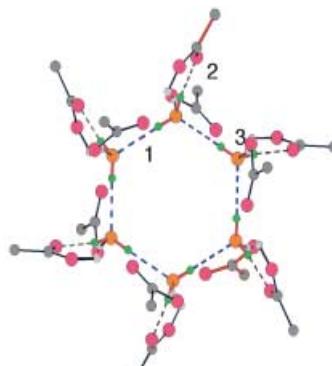
A. Okabe, T. Fukushima, K. Ariga,  
T. Aida \* ..... 3564–3567

Color-Tunable Transparent Mesoporous Silica Films: Immobilization of One-Dimensional Columnar Charge-Transfer Assemblies in Aligned Silicate Nanochannels

**Stichwörter:** Donor-Acceptor-Systeme • Dünne Filme • Ladungstransfer • Mesoporöse Materialien • Silicate

**Festgesetztes Wasser:** Im Kristallgitter eines supramolekularen Komplexes von Bimesityl-3,3'-dicarbonsäure mit Wasser bilden sechs Wassermoleküle das gleiche Strukturmotiv wie in der Eis-II-Form, einen planaren Ring. Das Hexamer wird dabei durch 18 O-H...O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3417–3420



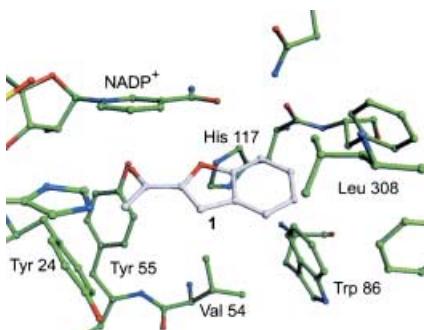
J. N. Moorthy,\* R. Natarajan,  
P. Venugopalan\* ..... 3567–3570

Characterization of a Planar Cyclic Form of Water Hexamer in an Organic Supramolecular Complex: An Unusual Self-Assembly of Bimesityl-3,3'-Dicarboxylic Acid

**Stichwörter:** Carbonsäuren • Clusterverbindungen • Supramolekulare Chemie • Wasserchemie • Wasserstoffbrücken

**Binden ist gut, Verdrängen ist besser:** Gibt man zu Mischungen von Zielprotein und Testverbindungen einen schwach bindenden Reporterliganden, lassen sich die stark bindenden Liganden durch Verdrängung des Reporterliganden nachweisen. Auf diese Weise konnte durch NMR-Screening das Fragment 2-Acetylbenzofuran **1** (im Bild grau) als Reporterligand identifiziert werden, das an das aktive Zentrum einer Hydroxysteroid-Dehydrogenase bindet ( $3\alpha$ -HSD; siehe Molekülmodell des Komplexes von  $3\alpha$ -HSD mit **1**).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3420–3423



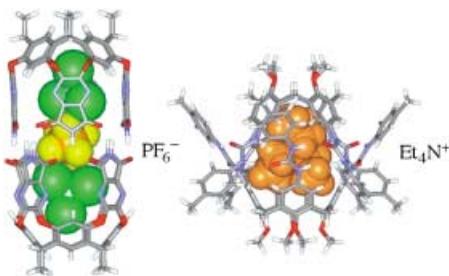
W. Jahnke,\* P. Floersheim, C. Ostermeier,  
X. Zhang, R. Hemmig, K. Hurth,  
D. P. Uzunov ..... 3570–3573

NMR Reporter Screening for the Detection of High-Affinity Ligands

**Stichwörter:** Hochdurchsatz-Screening • Inhibitoren • NMR-Spektroskopie • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen • Wirkstoff-Design

**Anionen können „isoliert“ werden**  
– durch reversiblen Einschluss in einem Wirtmolekül zusammen mit einem oder zwei Solvensmolekülen. Kationen und Anionen wie  $\text{Et}_4\text{N}^+$  und  $\text{PF}_6^-$  lassen sich in Lösung außerdem regelrecht trennen durch Einschluss in verschiedene Kapselmoleküle (siehe Bild).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3423–3426

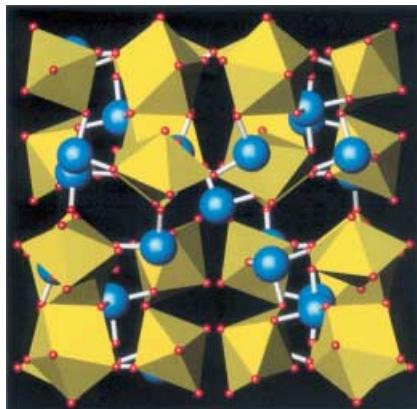


O. Hayashida, A. Shivanyuk,  
J. Rebek, Jr.\* ..... 3573–3576

Molecular Encapsulation of Anions in a Neutral Receptor

**Stichwörter:** Anionen · Ionenpaare ·  
Molekulare Erkennung ·  
Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

**Unter Hydrothermal-Bedingungen** wurden zwei neue Uranyltellurite synthetisiert,  $\text{Tl}_2[\text{UO}_2(\text{TeO}_3)_2]$  **1** und  $\text{Na}_8[(\text{UO}_2)_6(\text{TeO}_3)_{10}]$  **2**. Beide zeigen ungewöhnliche Struktureigenschaften: **1** enthält  $[\text{Te}_2\text{O}_6]^{4-}$ -Ionen, die aus zwei  $\text{TeO}_3^{2-}$ -Ionen gebildet werden, und **2** (siehe Bild) weist eine chirale Netzwerkstruktur auf. Die chemische Bindung und die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen werden diskutiert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3426–3429

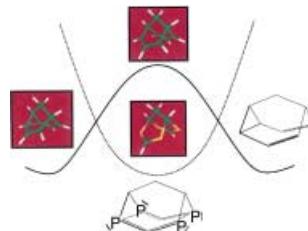
P. M. Almond, M. L. McKee,  
T. E. Albrecht-Schmitt\* .... 3576–3579

Unusual Uranyl Tellurites Containing  
 $[\text{Te}_2\text{O}_6]^{4-}$  Ions and Three-Dimensional  
Networks

**Stichwörter:** Actinoide ·  
Hydrothermalsynthesen · Oxoliganden ·  
Tellur

**Ein homoaromatisches,  $C_{2v}$ -symmetrisches Tetraphosphabarbaralan** ist nach quantenchemischen Rechnungen der erste Kandidat für ein Barbaralan mit „inverser“ Barriere für die Cope-Umlagerung (siehe Schema), da seine  $C_s$ -symmetrische Form mit lokalisierten Doppelbindungen energiereicher ist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3429–3433



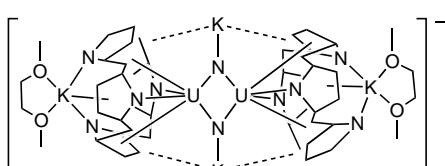
M. Reiher,\* B. Kirchner\* ... 3579–3583

A  $C_{2v}$ -Symmetric Barbaralane

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen ·  
Barbaralane · Fluktuiierende Systeme ·  
Phosphorheterocyclen · Umlagerungen

**Die Atmosphäre ist entscheidend:** Die Reaktion von  $[(\text{Et}_8\text{-calix}[4]\text{-tetrapyrrol})\text{U}(\text{dme})][\text{K}(\text{dme})]$  mit  $[\text{K}(\text{naphthalinid})]$  führt je nach verwendetem Atmosphäregas zu unterschiedlichen Produkten. Unter  $\text{N}_2$  entsteht bei Distickstoffspaltung ein bemerkenswertes  $\mu\text{-K-N-verbrücktes Dimer}$  (siehe Bild). Unter Ar kommt es zu Lösungsmittel-Desoxygenierungen und zur Reaktion mit Siliconfett. dme = 1,2-Dimethoxyethan.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3433–3436



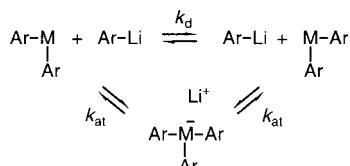
I. Korobkov, S. Gambarotta,\*  
G. P. A. Yap ..... 3583–3586

A Highly Reactive Uranium Complex  
Supported by the Calix[4]tetrapyrrole  
Tetraanion Affording Dinitrogen  
Cleavage, Solvent Deoxygenation, and  
Polysilanol Depolymerization

**Stichwörter:** Dimerisierungen ·  
Gemischvalente Verbindungen ·  
Spaltungsreaktionen · Stickstoff-  
Fixierung · Uran

**Einen Li/Te-Austausch über den at-Komplex** ohne Beteiligung des direkten Austauschs (d.h.  $k_d=0$ ) ergeben NMR-Studien an einer intermolekularen Reaktion (siehe Schema; M = Te, Ar = 5-Diphenylphosphophenyl-2-thienyl). Dagegen wird bei einem intramolekularen Li/Se-Austausch der nachweisbare at-Komplex durch den direkten Austausch umgangen ( $k_d \gg k_{at}$ ).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3436–3439

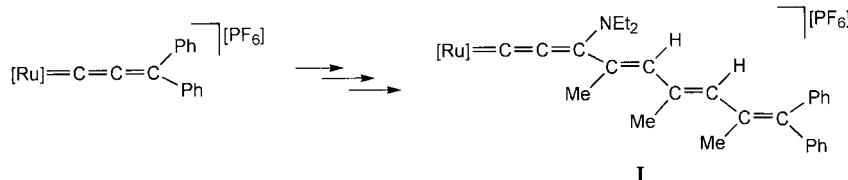


H. J. Reich,\* M. J. Bevan,  
B. Ö. Gudmundsson,  
C. L. Puckett ..... 3586–3589

Are Ate Complexes True Intermediates in Lithium–Metalloid Exchange? Subtle Effects of Ion-Pair Structure in Lithium–Tellurium and Lithium–Selenium Exchange Reactions

**Stichwörter:** at-Komplexe ·  
Lithiierungen · NMR-Spektroskopie ·  
Selen · Tellur

**Einschub von Ketengliedern:** Durch die dreifache sequenzielle Insertion des Inamins  $\text{MeC}\equiv\text{CNET}_2$  in einen Ruthenium(II)-Allenyliden-Komplex wird stereoselektiv der mehrfach ungesättigte Komplex **I** aufgebaut (siehe Schema).



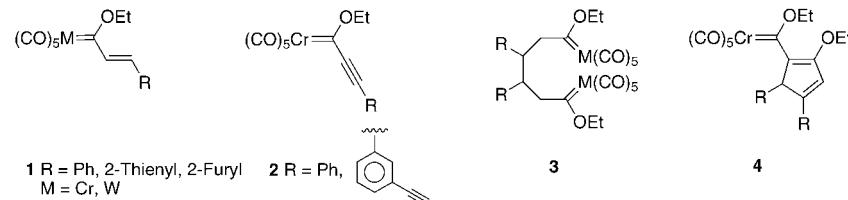
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3439–3442

S. Conejero, J. Díez, M. P. Gamasa,  
J. Gimeno,\*  
S. García-Granda ..... 3589–3592

Generation of Polyunsaturated Cumulene Chains by Unprecedented Insertions of the Ynamine  $\text{MeC}\equiv\text{CNET}_2$  in Ruthenium(II) Allenylidene Complexes

**Stichwörter:** Allenylidenliganden ·  
Cumulene · Inamine · Insertionen ·  
Ruthenium

**Carbenchemie mit Graphit:** Kaliumgraphit ( $\text{C}_8\text{K}$ ) reagiert mit den  $\alpha,\beta$ -Fischer-Carbenkomplexen **1** und **2** unter Selbstkondensation zu **3** bzw. unter Selbstkondensation/Cycloisomerisierung zu **4**. Dabei entstehen Radikalanzion-Zwischenprodukte, die unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung dimerisieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3442–3445

M. A. Sierra,\* P. Ramírez-López,  
M. Gómez-Gallego, T. Lejon,  
M. J. Mancheño ..... 3592–3595

$\text{C}_8\text{K}$ -Promoted Self-Condensation and Self-Condensation-Cycloisomerization Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Fischer Carbene Complexes

**Stichwörter:** Carbenliganden ·  
C–C-Kupplungen · Chrom ·  
Dimerisierungen · Radikalionen ·  
Wolfram

**Eine nanometergroße Pipette, die wirklich funktioniert!** Eine winzige, mit einer Elektrolytlösung gefüllte Glaspipette (siehe Bild; Balken = 1  $\mu\text{m}$ ) wurde entwickelt, die sich als Spitz in der elektrochemischen Rastermikroskopie einsetzen lässt. Sie kann zur Untersuchung der Ladungstransportkinetik zwischen zwei molekularen Grenzflächen, etwa zwischen den nichtmischbaren Phasen Wasser und 1,2-Dichlorethan, verwendet werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3445–3448



P. Sun, Z. Zhang, Z. Gao,  
Y. Shao\* ..... 3595–3598

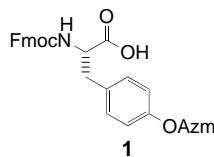
Probing Fast Facilitated Ion Transfer across an Externally Polarized Liquid–Liquid Interface by Scanning Electrochemical Microscopy

**Stichwörter:** Elektrochemie ·  
Grenzflächen · Ionentransport ·  
Nanostrukturen ·  
Rastersondenverfahren



**Modifizierung von Aminosäuren:** Um Peptide mit phenolisch sulfonierten Tyrosinresten herzustellen, wurde ein Festphasensyntheseansatz mit einem Azidomethyl-geschützten Tyrosin als Baueinheit entwickelt (**1**; Azm = Azidomethyl). Unter den Standardbedingungen der Amidverknüpfung wurden auf diese Weise ein monosulfonierte und ein dreifach sulfonierte Octapeptidfragment aufgebaut.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3449–3451



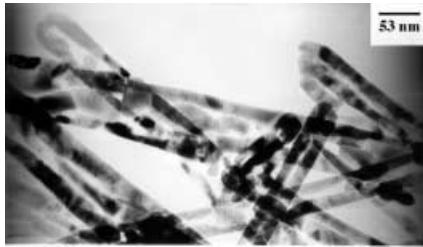
T. Young, L. L. Kiessling\* ... 3599–3601

A Strategy for the Synthesis of Sulfated Peptides

**Stichwörter:** Festphasensynthesen · Lectine · Peptide · Schutzgruppen · Sulfonierungen

**Zerfall führt zu Wachstum:** Durch thermischen Abbau in reduzierender Atmosphäre ( $\text{H}_2/\text{Inertgas}$ ) wurden Nanoröhren von  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$  und  $\text{TiS}_2$  aus den jeweiligen Trisulfiden hergestellt. Größe und Durchmesser der Röhren hängen dabei vom verwendeten Metall ab. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt  $\text{HfS}_2$ -Nanoröhren mit einem äußeren Durchmesser von 55–60 nm und einem inneren von 17–30 nm.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3451–3454



M. Nath, C. N. R. Rao\* ..... 3601–3604

Nanotubes of Group 4 Metal Disulfides

**Stichwörter:** Elektronenmikroskopie · Hafnium · Nanoröhren · Nanostrukturen · Röntgenbeugung

**Mit einer Sonde die Bibliothek durchforsten:** Es wird ein NMR-Screening-Verfahren beschrieben, mit dem sich Verbindungen mit Bindungsstellen für Wirkstoffe auf Proteinbasis identifizieren lassen. Prinzip ist die kompetitive Bindung eines „Sondenmoleküls“ in einer Bibliothek potenzieller Liganden an das Zielprotein, wobei die Austauschreaktion nachgewiesen wird. Mit diesem Verfahren lassen sich alle aktiven Liganden, auch solche mit sehr schnellem oder sehr langsamem Austauschverhalten, gleichermaßen nachweisen.

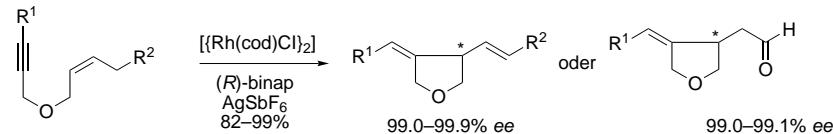
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3454–3457

A. H. Siriwardena,\* F. Tian, S. Noble, J. H. Prestegard ..... 3604–3607

A Straightforward NMR-Spectroscopy-Based Method for Rapid Library Screening

**Stichwörter:** Hochdurchsatz-Screening · Kohlenhydrate · Kompetitive Bindung · NMR-Spektroskopie · Wirkstoff-Design

**Ausnahmslos über 99 % ee** wurden bei einer Rh-katalysierten Alder-En-Reaktion für alle Substrate erhalten. Dabei wurden diese einfach bei Raumtemperatur zusammen mit dem luftstabilen, handelsüblichen Komplex  $[(\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl})_2]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) und 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (binap) umgesetzt, und funktionalisierte, chirale Tetrahydrofurane entstanden in hohen Ausbeuten und mit hoher Effizienz (Umsatzfrequenz  $1500 \text{ h}^{-1}$ ).



$\text{R}^1 = \text{Aryl, Alkyl, Carbonyl, Alkoxy, Hydroxy}$   
 $\text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Acetoxy, Alkoxy}$

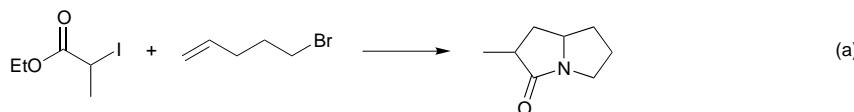
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3457–3460

A. Lei, M. He, S. Wu, X. Zhang\* ..... 3607–3610

Highly Enantioselective Rh-Catalyzed Intramolecular Alder–Ene Reactions for the Syntheses of Chiral Tetrahydrofurans

**Stichwörter:** Enantioselektivität · Heterocyclen · Homogene Katalyse · Rhodium · Synthesemethoden

**Ein Eintopf-Prozess** für die intermolekulare radikalische Carbazidierung von Alkenen wird beschrieben. Der praktische Nutzen der Reaktion wird anhand einer Dreikomponentensynthese von Pyrrolidinonen, Pyrrolizidinonen [Gl. (a)] und Indolizidinonen ausgehend von Benzolsulfonylazid, terminalen Alkenen und 2-Iodestern demonstriert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3460–3462

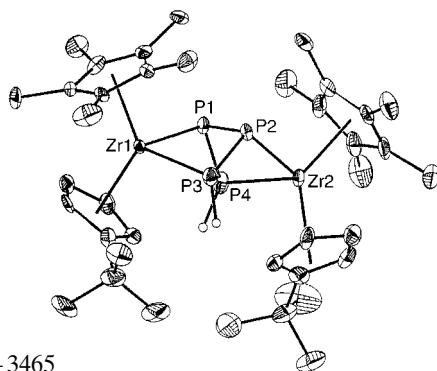
P. Renaud,\* C. Ollivier,  
P. Panchaud ..... 3611–3612

Radical Carboazidation of Alkenes:  
An Efficient Tool for the Preparation  
of Pyrrolidinone Derivatives

**Stichwörter:** Alkaloide • Aminierungen •  
Azide • C-C-Kupplungen •  
Radikalreaktionen

**Die Hydrierung von weißem Phosphor ( $P_4$ )** gelingt unter Umgebungsbedingungen durch die Reaktion mit dem Titelkomplex, die zu  $[(Zr(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^5-C_5H_4tBu)_2(P_4)H_2]$  führt (im Bild gezeigt). Die Reaktion scheint über eine kooperative Sequenz aus reduktiver Eliminierung und Insertion unter Beteiligung zweier Zirconiumzentren zu verlaufen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3463–3465

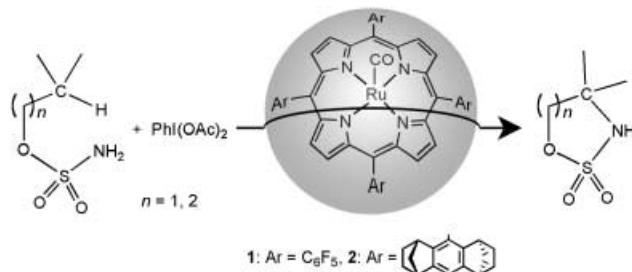


P. J. Chirik,\* J. A. Pool,  
E. Lobkovsky ..... 3613–3615

Functionalization of Elemental  
Phosphorus with  $[Zr(\eta^5-C_5Me_5)-$   
 $(\eta^5-C_5H_4tBu)H_2]_2$

**Stichwörter:** Eliminierungen •  
Hydrierungen • Insertionen • Phosphor •  
Zirconium

**Mit Porphyrin-Katalysatoren zu Amidaten:** Die intramolekulare Amidierung von gesättigten C-H-Bindungen mithilfe der Ruthenium-Porphyrin-Katalysatoren **1** oder **2** verläuft mit nahezu vollständiger Diastereoselektivität (siehe Schema). In Gegenwart von **2** führt die Reaktion von Sulfamatestern mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  zu cyclischen Sulfamidaten mit bis zu 87% ee.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3465–3468

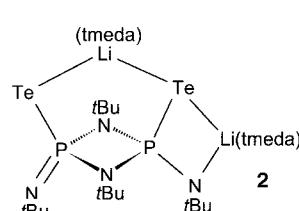
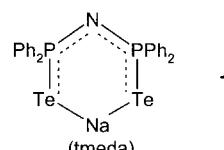
J.-L. Liang, S.-X. Yuan, J.-S. Huang,  
W.-Y. Yu, C.-M. Che\* ..... 3615–3618

Highly Diastereo- and Enantioselective  
Intramolecular Amidation of Saturated  
C–H Bonds Catalyzed by Ruthenium  
Porphyrins

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Cyclisierungen • Porphyrinoide •  
Ruthenium • Sulfamidate

**Elementares Tellur als Oxidationsmittel** wurde eingesetzt, um  $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2]$  und  $[\text{Li}(\text{thf})_2 \cdot [\text{tBuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{P}Nt\text{Bu}]$  in Gegenwart von Tetramethylmethylenediamin (tmada) zu den anionischen Imido- und Amidotellurophosphoranen **1** bzw. **2** umzusetzen. **2** überrascht durch eine neuartige vierzählige  $N,Te/Te,Te'$ -Koordination der Lithiumionen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3468–3470



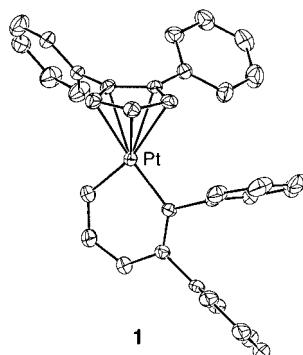
G. G. Briand, T. Chivers,\*  
M. Parvez ..... 3618–3620

A New Approach to Metalated Imido and  
Amido Tellurophosphoranes

**Stichwörter:** Alkalimetalle • N-  
Liganden • N,P-Liganden • Tellur

**Platin aromatisch:** Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  mit einem 3-Vinylcyclopropen als Nucleophil führt zur Bildung von **1**, das durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisiert wurde. Neben den klassischen Beispielen mit Iridium und Osmium ist nun auch ein Metallabenzol mit Platin bekannt. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3470–3473



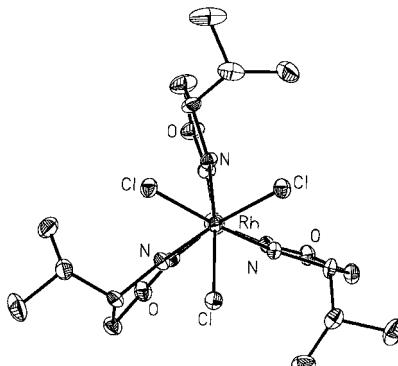
V. Jacob, T. J. R. Weakley,  
M. M. Haley\* ..... 3620–3623

Metallabenzenes and Valence Isomers:  
Synthesis and Characterization of a  
Platinabenzene

**Stichwörter:** Aromatizität •  
Metallacyclen • Platin •  
Strukturaufklärung

**Eine neue Klasse von Tripodliganden,** chirale 1,1,1-Tris(oxazolinyl)-ethan-Derivate, wurde mithilfe eines modularen Ansatzes durch Kupplung von Mono- mit Bisoxazolin-Derivaten synthetisiert. Diese Methode ermöglicht den einfachen Zugang zu symmetrisch ( $C_3$ -chiralen; siehe den abgebildeten Rhodiumkomplex) oder unsymmetrisch substituierten ( $C_1$ -chiralen) Liganden. Ihre Kupfer(I)-Komplexe wurden als Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol eingesetzt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3473–3475

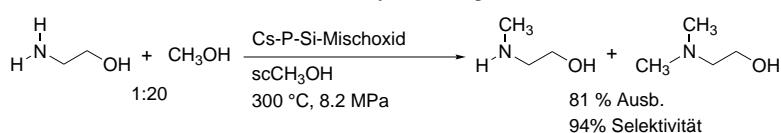


S. Bellemain-Laponnaz,  
L. H. Gade\* ..... 3623–3625

A Modular Approach to  $C_1$  and  $C_3$  Chiral  
N-Tripodal Ligands for Asymmetric  
Catalysis

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Chiralität • N,O-Liganden •  
Tripodliganden

**Die besonderen Eigenschaften überkritischer Flüssigkeiten** lassen sich für die gezielte Steuerung von Produktselektivitäten nutzen. Unter den Bedingungen für die N-Methylierung von Aminoalkoholen an einem festen Säure-Base-funktionalisierten Katalysator (siehe Schema) ließ sich außer der Produktselektivität auch die Ausbeute verbessern. Die erhöhte Selektivität kann den in überkritischem Methanol möglichen mildereren Bedingungen und der erhöhten effektiven Konzentration am Katalysator zugeschrieben werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3476–3479

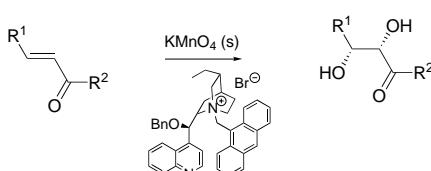
T. Oku, T. Ikariya\* ..... 3626–3629

Enhanced Product Selectivity in  
Continuous N-Methylation of Amino  
Alcohols over Solid Acid–Base Catalysts  
with Supercritical Methanol

**Stichwörter:** Alkylierungen •  
Aminoalkohole • Heterogene Katalyse •  
Überkritische Flüssigkeiten

**1,2-Diole durch asymmetrische Phasentransferkatalyse:** Durch eine neue, asymmetrische Dihydroxylierung von Enonen mit Permanganat unter Phasentransferbedingungen sind 1,2-Diole mit hohen Enantiomerenüberschüssen zugänglich (siehe Schema: z.B.  $R^1=n\text{Bu}$ ,  $R^2=(p\text{-OMe})\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3479–3480

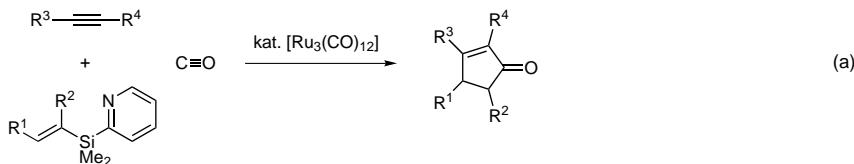


R. A. Bhunnoo, Y. Hu, D. I. Lainé,  
R. C. D. Brown\* ..... 3629–3630

An Asymmetric Phase-Transfer  
Dihydroxylation Reaction

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen •  
Dihydroxylierungen • Diole •  
Oxidationen • Phasentransferkatalyse

**Sogar spannungsfreie Alkene können jetzt in der intermolekularen Pauson-Khand-Reaktion eingesetzt werden [Gl. (a)]. Der entscheidende Fortschritt gelang mit Einführung des Dimethyl(2-pyridyl)silyl-Substituenten als dirigierende und nach der Reaktion leicht zu entfernende Gruppe in das Alken. Der Einbau der Substituenten in 4- und 5-Position der 2-Cyclopentenonstruktur verläuft dabei mit vollständiger Regioselektivität.**



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3481–3484

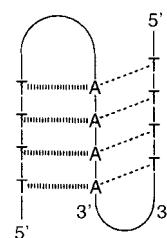
K. Itami,\* K. Mitsudo,  
J.-i. Yoshida \* ..... 3631–3634

A Pyridylsilyl Group Expands the Scope  
of Catalytic Intermolecular Pauson–  
Khand Reactions

**Stichwörter:** Alkene · Alkine · Cycloadditionen · Homogene Katalyse · Silane

**Elektronen durch die Tripelhelix verfolgen:** Mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie wurden in einer Tripelhelix-DNA Elektronentransferprozesse von Elektronenacceptoren im angeregten und Elektronendonoren im Grundzustand untersucht. Sowohl die Bildung als auch das Abklingen des Acceptor-Anion- und des Donor-Kationradikals, die durch eine variable Zahl von T:A·T-Triplets getrennt sind (siehe Tripelhelixdarstellung), wurden beobachtet. Das Tunneln der Elektronen ist bei größeren Acceptor-Donor-Abständen in der Tripelhelix-DNA effektiver als in einer Doppelhelix-DNA.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3485–3487



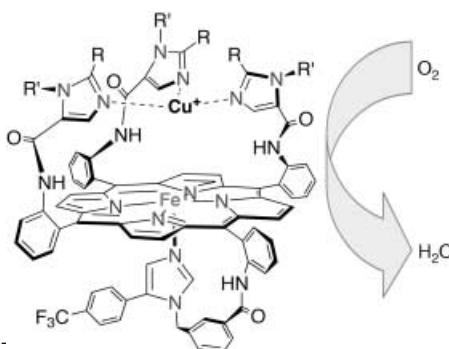
F. D. Lewis,\* Y. Wu, R. T. Hayes,  
M. R. Wasielewski \* ..... 3635–3637

DNA-Mediated Electron Transfer across Synthetic T:A·T Triple Structures

**Stichwörter:** DNA-Strukturen · Elektronentransfer · Fluoreszenzspektroskopie · Lochtransport · Zeitaufgelöste Spektroskopie

**Enge Strukturanaloga** (siehe Bild) der O<sub>2</sub>-reduzierenden Stelle terminaler Oxidasen, die in einem Phospholipid dispergiert sind, reduzieren O<sub>2</sub> bei physiologischen Potentialen und setzen sogar bei diffusionsbegrenztem Elektronenfluss keine teilreduzierten toxischen Sauerstoffbegleitprodukte frei.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3487-



J. P. Collman,\* R. Boulatov . 3637–3639

Electrocatalytic O<sub>2</sub> Reduction by Synthetic Analogs of the Heme/Cu Site of Cytochrome Oxidase Incorporated in a Lipid Film

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Elektrochemie · Oxidoreduktasen · Phospholipide · Porphyrinoide

**Casting von Kieselgel-Netzen:** Durch wiederholtes „Nanocasting“ lässt sich das Negativ der SBA-15-Struktur (CMK-3) erhalten, das anschließend durch Imprägnierung mit Tetraethoxysilan und Kondensation zur Herstellung eines weiteren Nanocast-Materials eingesetzt wird. Nach Calcination zur Entfernung von Kohlenstoff erhält man das geordnete mesoporöse Kieselgel NCS-1 (siehe Schema). Dieser Prozess könnte einen allgemeinen Ansatz für die Synthese anderer geordneter Oxide liefern.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3489–3492

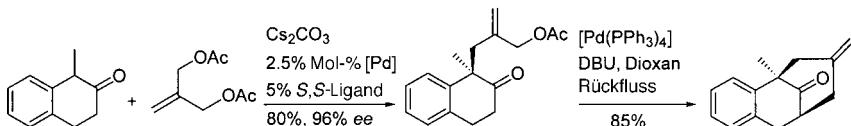


A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi,  
B. Spliethoff, B. Tesche,  
F. Schüth\* ..... 3639–3642

Taking Nanocasting One Step Further: Replicating CMK-3 as a Silica Material

**Stichwörter:** Mesoporöse Materialien · Nanocasting · Silicium · Zeolithanaloga

**Quartäre Stereozentren** lassen sich bei der Pd-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung von  $\alpha$ -Arylketonen durch geschickte Wahl von Liganden und Metallkation mit hohen Enantiomerenüberschüssen aufbauen. Eine Reihe von Ketonenolaten ist für die Reaktion einsetzbar, wie u.a. anhand der Synthese eines konformativ gespannten  $\beta$ -Tetralons mit 96% ee demonstriert wird (siehe Schema, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en).



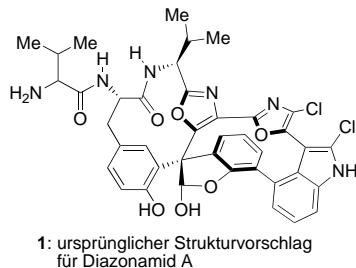
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3492–3495

B. M. Trost,\* G. M. Schroeder,  
J. Kristensen ..... 3642–3645

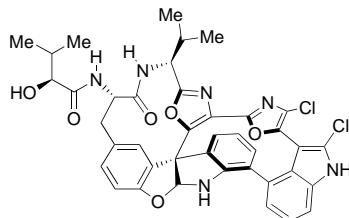
Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic  
Alkylation of  $\alpha$ -Aryl Ketones

**Stichwörter:** Arylketone ·  
Asymmetrische Katalyse ·  
Enantioselektivität · Ligandeneffekte ·  
Palladium

**Seit seiner Entdeckung im Jahre 1991** hat Diazonamid A wegen seiner ungewöhnlichen Struktur und starken biologischen Wirksamkeit die Aufmerksamkeit etlicher Synthesechemiker auf sich gezogen. Der Wettlauf um die erste erfolgreiche Totalsynthese wurde Ende letzten Jahres weiter erschwert, als die Synthese von **1** lediglich den Beweis erbrachte, dass es sich dabei nicht um den Naturstoff handelte. Diesem wurde nunmehr die Struktur **2** zugeordnet, und die Unterschiede zwischen **1** und **2** sind so groß, dass neue Synthesestrategien entwickelt werden mussten. Durch die erste Totalsynthese von Diazonamid A konnte jetzt dessen Struktur **2** bestätigt werden.



1: ursprünglicher Strukturvorschlag  
für Diazonamid A



2: revidierte Struktur

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3495–3499

K. C. Nicolaou,\* M. Bella, D. Y.-K. Chen,  
X. Huang, T. Ling,  
S. A. Snyder ..... 3645–3649

Total Synthesis of Diazonamide A

**Stichwörter:** Cyclisierungen ·  
Makrocyclen · Naturstoffe ·  
Totalsynthesen · Tumortherapeutika

**Beschleunigt publizierte Zuschriften**

\* Korrespondenzautor

**Hintergrundinformationen im WWW oder  
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)**



## BÜCHER

<b>Communicating Chemistry: Textbooks and Their Audiences, 1789–1939</b>	Anders Lundgren, Bernadette Bensaude-Vincent	G. B. Kauffmann ..... 3651
<b>Electrochemistry in Nonaqueous Solutions</b>	Kosuke Izutsu	B. Speiser ..... 3652
<b>Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications</b>	Fritz Scholz	R. Holze ..... 3653



## WEB SITES

<a href="http://www.lci.kent.edu/Lavrentovich/FCPMweb_site/FCPM.html">http://www.lci.kent.edu/ Lavrentovich/FCPMweb_site/FCPM.html</a>	Eine neue Sicht auf weiche Materie	Patricia E. Cladis ..... 3655
--	---------------------------------------	-------------------------------

## SERVICE

• VIPs	3446	• Stichwortregister	3656
• Inhalt der Schwester- Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	3461–3463	• Autorenregister	3657
• Stellenanzeigen	3464, A127	• Vorschau	3658

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

Heft 17, 2002 wurde am 30. August online veröffentlicht.

## BERICHTIGUNG

In der Zuschrift von **N. Momiyama** und **H. Yamamoto** in Heft 16, S. 3112–3114, fehlen die beiden unten dargestellten Gleichungen 1 und 2. Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler. Die korrigierte, vollständige Fassung der Zuschrift ist in der elektronischen Version der Zeitschrift (siehe: [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) gegen die fehlerhafte ausgetauscht worden.

