

## Web Sites

Proteine: Consurf ————— 1225 Was gut ist, hat Bestand

C. Weise

## Bücher

Basiswissen Physikalische Chemie ————— 1226 Claus Czeslik, Heiko Seemann, Roland Winter

rezensiert von Andreas Zumbusch

The Politics of Excellence: Behind the Nobel Prize in Science ————— 1226 Robert Marc Friedman

rezensiert von George B. Kauffman

Robert Burns Woodward ————— 1229 Otto T. Benfey, Peter J. T. Morris

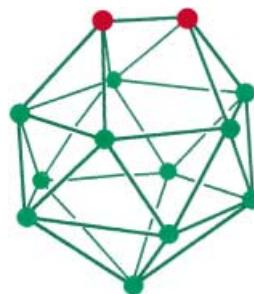
rezensiert von Kyriacos C. Nicolaou

## Highlights

### Jenseits ikosaedrischer Carborane

R. N. Grimes\* ————— 1232 – 1234

Supercarborane



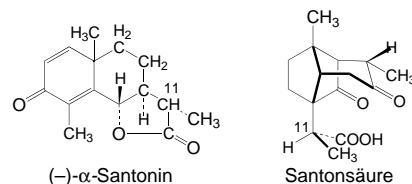
Die „Ikosaeder-Barriere“ in der Carboran-Chemie war bis vor kurzem unüberwindbar. Welch et al. gelang nun mit einer sorgfältig entworfenen Synthesestrategie die Herstellung des ersten supra-ikosaedrischen Carborans, das nur Bor- und Kohlenstoffatome im Molekülgerüst enthält (siehe Bild), und seine strukturelle Charakterisierung. Damit leiteten sie ein neues, aufregendes Zeitalter für das „erwachsen gewordene“ Gebiet der Carboran-Chemie ein.

## Essays

### Herausforderung Strukturaufklärung

L. Burladeanu\* ————— 1236 – 1242

Die Geschichte von Santonin und Santonsäure



Wie schwierig es sein konnte, Molekülstrukturen aufzuklären und den Verlauf von Reaktionen zu verstehen, zeigen die beiden hier vorgestellten Fragen, mit denen sich Organiker insgesamt fast

achtzig Jahre beschäftigt hatten: die nach den Strukturen des Naturstoffs Santonin und seines Umwandlungsprodukts Santonsäure (siehe Formeln). Die Geschichte dieser Strukturaufklärung fängt die Arbeitsweise in der Anfangszeit der praktischen Strukturaufklärung ein, als wirkungsvolle Techniken wie Massenspektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie sowie röntgenographische Analyse noch nicht zur Verfügung standen.

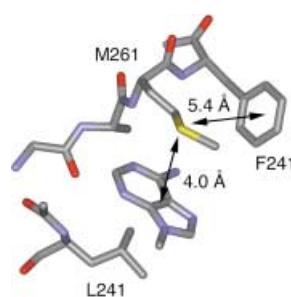
## Aufsätze

### Wechselwirkungen mit Arenen

E. A. Meyer, R. K. Castellano,\*  
F. Diederich\* ————— 1244 – 1287

Wechselwirkungen mit aromatischen Ringen in chemischen und biologischen Erkennungsprozessen

Richtung und Energetik nichtkovalerter Wechselwirkungen in Chemie und Biologie unter Beteiligung aromatischer Ringe, darunter  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung und Edge-to-Face-Kontakte, Kation- $\pi$ -, Aren-Perfluoraren- und Schwefel-Aren-Wechselwirkungen sowie H-Brücken zu  $\pi$ -Systemen, werden anhand von Untersuchungen der molekularen Erkennung mit künstlichen Rezeptoren, von Biostrukturen, Suchen in Kristallstrukturdatenbanken, Gasphasenstudien und theoretischen Ansätzen analysiert. Hier dargestellt ist ein Ausschnitt



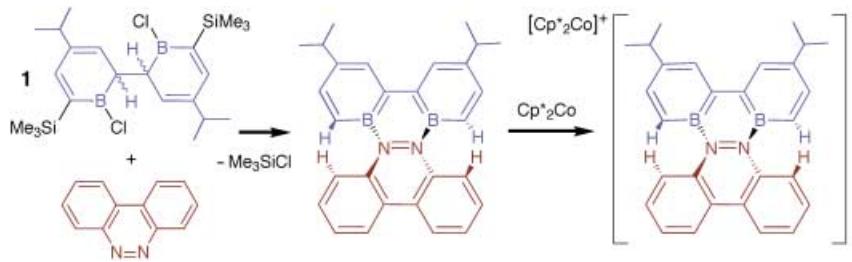
aus der Struktur der Chalcon-O-Methyltransferase mit Schwefel-Adenosin-Wechselwirkungen.

## Zuschriften

## Lewis-Säure-Analoga von Bipyridinen

D. J. H. Emslie, W. E. Piers,\*

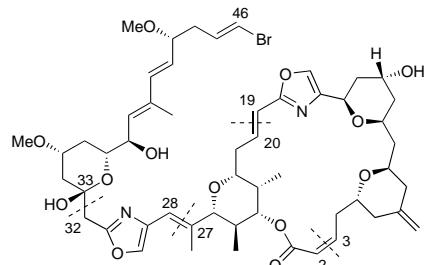
M. Parvez \_\_\_\_\_ 1290–1293



**Ein chelatbildendes Lewis-Säure-Analogon** des geläufigen „bipy“-Liganden- systems wurde aus dem Dichlordinboran **1** erhalten. Die Reaktion von **1** mit einer Reihe von Lewis-Basen, z. B. dem im Schema gezeigten Benzo[*c*]cinnolin, führt unter Abspaltung zweier Äquivalente

Me<sub>3</sub>SiCl zu Lewis-Base-Addukten von 2,2'-Diborabiphenyl. Einige der Produkte sind isoelektronisch zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und zeigen ungewöhnliche optische und Redoxeigenschaften.

**Der cytostatische Meeresmetabolit Phorb oxazol A** (siehe Formel) wurde aus drei Schlüsselfragmenten hergestellt. Nach C32-C33-Kupplung mit dem Hauptteil der Seitenkette und einer intermolekularen *E*-selektiven Olefinierung unter Bildung der C19-C20-Doppelbindung wurde die C2-C3-Doppelbindung zur Bildung des Makrolids durch eine intramolekulare *Z*-selektive Olefinierung eingeführt.

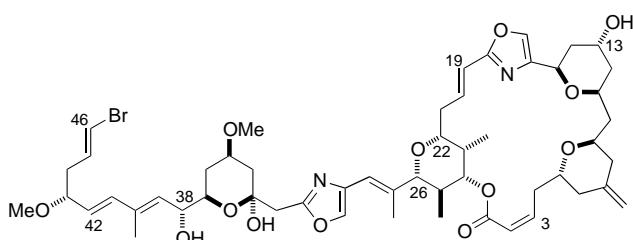


## Makrolidsynthesen

M. A. González,

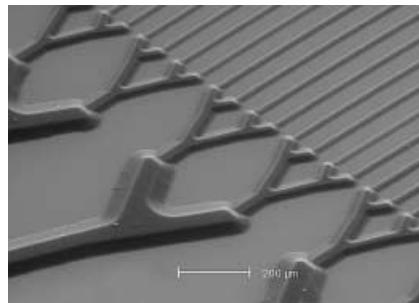
G. Pattenden\* \_\_\_\_\_ 1293–1296

A Convergent Total Synthesis of Phorboxazole A



**Asymmetrische Allylierungen** mit einem *B*-Allyldiazaborolan, eine stereoselektive kationische Cyclisierung, durch die der vollständig substituierte C22-C26-Tetrahydropyranring aufgebaut wurde, und

eine Julia-Olefinition zum Einbau der C37-C46-Einheit sind die Schlüsselschritte der hier vorgestellten, hoch konvergenten, stereokontrollierten Totalsynthese von Phorboxazol A (siehe Formel).



**Eine vereinfachte Synthese** dreidimensionaler Mikrostrukturen erfordert nur eine kleine Zahl experimenteller Schritte und eine einzige photolithographische Maske. Das Verfahren wurde dazu verwendet, Mikrogefäßsysteme (siehe Bild) nachzuahmen, und gelingt mit so verschiedenen Materialien wie reinem Nickel und Polypyrrol. Damit ist eine große Vielfalt an Funktionseinheiten zugänglich.

## Makrolidsynthesen

D. R. Williams,\* A. A. Kiryanov, U. Emde, M. P. Clark, M. A. Berliner, J. T. Reeves \_\_\_\_\_ 1296–1300

Total Synthesis of Phorboxazole A

## Mikrofertigung von 3D-Strukturen

D. A. LaVan, P. M. George,

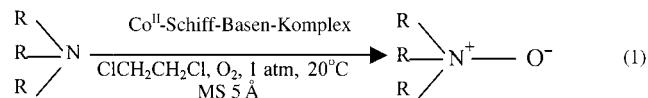
R. Langer\* \_\_\_\_\_ 1300–1303

Simple, Three-Dimensional Microfabrication of Electrodeposited Structures

## Aerober Oxidation von Aminen

S. L. Jain, B. Sain\* 1303 – 1305

An Unconventional Cobalt-Catalyzed Aerobic Oxidation of Tertiary Nitrogen Compounds to *N*-Oxides



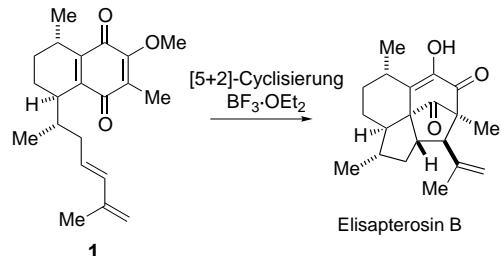
**Einfaches Katalysatorsystem, einfache Aufarbeitung:** Dies macht die hier vorgestellte, in hohen Ausbeuten verlaufende Oxidation tertiärer Amine gemäß Gleichung (1) zu einer attraktiven, umweltfreundlichen Methode, zumal molekularer Sauerstoff direkt als Sauerstoffquelle dient.



## Tuberkulostatika auf Diterpenbasis

A. I. Kim, S. D. Rychnovsky\* 1305 – 1308

Unified Strategy for the Synthesis of (–)-Elisapterosin B and (–)-Colombiasin A



**[4+2]- oder [5+2]-Cycloaddition – beides ist möglich:** Eine biomimetische [5+2]-Cyclisierung des Serrulatan-Derivats **1** ist der Schlüsselschritt einer kurzen Synthese von (–)-Elisapterosin B. Das Dien **1** wurde in 15 Stufen hergestellt, wobei der

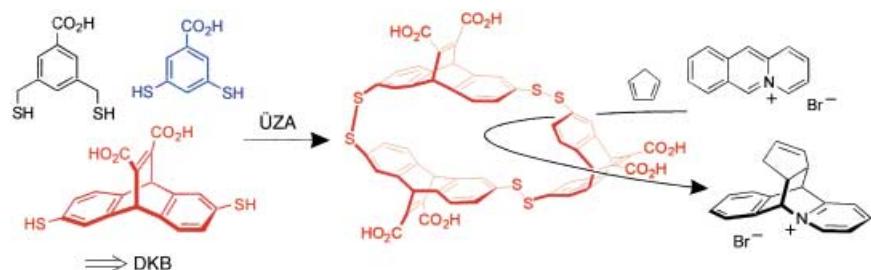
Bicyclus durch eine Diels-Alder-Reaktion eines 1-Oxydiens und eines Chinons aufgebaut wurde. **1** wurde auch verwendet für eine Synthese des Naturstoffs (–)-Colombiasin A durch thermisch induzierte [4+2]-Cycloaddition und Demethylierung.



## Dynamische kombinatorische Chemie

B. Brisig, J. K. M. Sanders, S. Otto\* 1308 – 1311

Selection and Amplification of a Catalyst from a Dynamic Combinatorial Library



**Selektive Verstärkung:** Eine dynamische kombinatorische Bibliothek (DKB) aus makrocyclischen Disulfiden in wässriger Lösung wurde mit den Edukten eines Übergangszustandsanalogons (ÜZA)

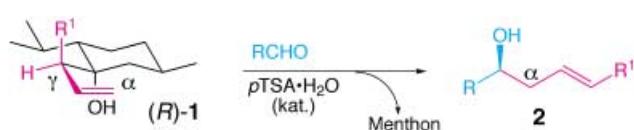
einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. Zwei Rezeptoren wurden selektiert und amplifiziert, von denen einer das ÜZA stärker bindet als die Edukte und deren Diels-Alder-Reaktion katalysiert.



## Allyltransferreaktionen

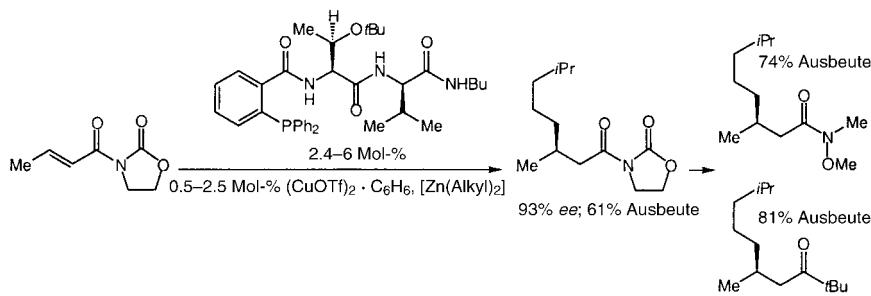
J. Nokami,\* K. Nomiyama, S. Matsuda, N. Imai, K. Kataoka 1311 – 1314

Highly Enantioselective Alk-2-enylation of Aldehydes through an Allyl-Transfer Reaction



**Enantiomerenreine homoallylische Alkohole** wie **1** (einfach aus einem (Alk-2-enyl)metallreagens mit (–)- oder (+)-Menthon erhältlich) fungieren als Alk-2-enyldonoren für Aldehyde. Die Allylübertragung, die über einen sesselförmigen

sechsgliedrigen Ring als Übergangszustand verläuft, liefert die  $\alpha$ -Addukte der homoallylischen Alkohole, **2**, in guter Ausbeute mit > 99% ee. pTSA = *p*-Toluolsulfinsäure.

**Asymmetrische konjugate Additionen**

A. W. Hird, A. H. Hoveyda\* — 1314–1317

Cu-Catalyzed Enantioselective Conjugate Additions of Alkyl Zinc Reagents to Unsaturated *N*-Acyloxazolidinones Promoted by a Chiral Triamide Phosphane

**Ein chirales Triamidophosphoran** vermittelt die hoch effiziente und enantioselektive Cu-katalysierte konjugate Addition von Zinkalkylen an ungesättigte Oxazolidinone (siehe Schema). Die entstehenden

chiralen  $\beta$ -Alkyloxazolidinone werden leicht in synthetisch wertvolle Carbonylverbindungen überführt, die durch alternative katalytische Methoden nicht zugänglich sind.

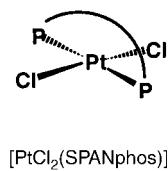
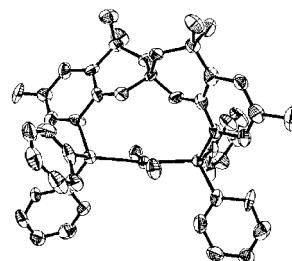
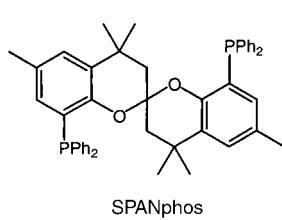


Durch eine hoch konvergente Synthese gelang die Herstellung einer Reihe von Epimeren und Analoga von Radicicol (**1**). Biologische Tests offenbarten eine bis dahin nicht bekannte Korrelation zwischen der Stereochemie und dem Poten-

zial dieser Verbindungen als Tumorthera-peutika. So zeigt Cycloproparadicicol (**2**) vielversprechende therapeutische Eigen-schaften, die auf ihrer Chaperon-inhibie-renden Wirkung beruhen.

**Synthese von Tumortherapeutika**K. Yamamoto, R. M. Garbaccio,  
S. J. Stachel, D. B. Solit, G. Chiosis,  
N. Rosen,  
S. J. Danishefsky\* — 1318–1322

Total Synthesis as a Resource in the Discovery of Potentially Valuable Antitumor Agents: Cycloproparadicicol



Ausschließlich **trans-Koordinierung** wird mit SPANphos erreicht, einem  $C_2$ -symmetrischen Spiro-Diphosphan-Liganden, der in nur drei Stufen aus Standardreagentien zugänglich ist. Der große intra-

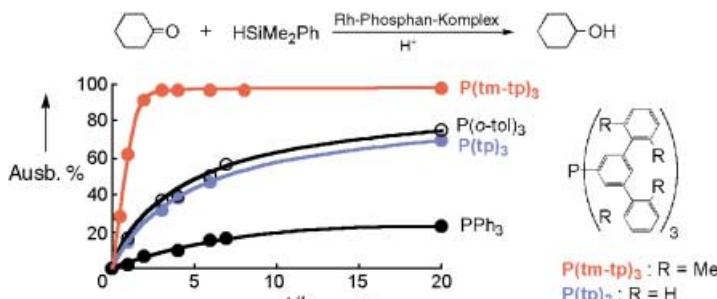
molekulare P-P-Abstand, der *cis*-Koordinierung ausschließt, wird in den Strukturen des Liganden und des Komplexes [ $\text{PtCl}_2(\text{SPANphos})$ ] im Kristall deutlich.

**trans-Koordinierendes Diphosphan**Z. Freixa, M. S. Beentjes, G. D. Batema,  
C. B. Dieleman, G. P. F. van Strijdonck,  
J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, J. Fraanje,  
K. Goubitz,  
P. W. N. M. van Leeuwen\* — 1322–1325SPANphos: A  $C_2$ -Symmetric *trans*-Coordinating Diphosphane Ligand

## Schnelle Hydrosilylierung

O. Niyomura, M. Tokunaga, Y. Obora,  
T. Iwasawa, Y. Tsuji\* ————— 1325–1327

Rate Enhancement with a Bowl-Shaped Phosphane in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones



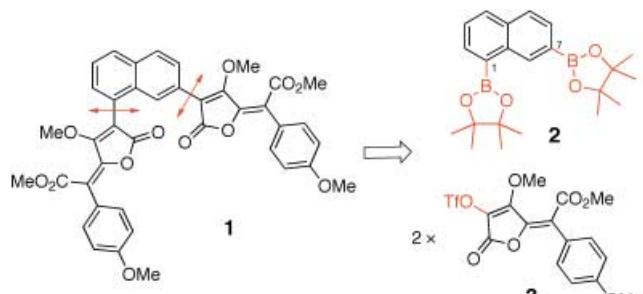
**Bis zu 154fache Geschwindigkeitssteigerung** und dazu höhere Ausbeuten bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen lassen sich mit dem schalenförmigen Triarylphosphoran-Liganden  $P(tm\text{-}tp)_3$  im Vergleich mit  $P(tp)_3$  erreichen (siehe Bild). Zwar sorgt auch  $P(tp)_3$  mit seinen

Terphenylsubstituenten für starke sterische Abschirmung, doch lässt sich diese durch die zusätzlichen Methylgruppen in  $P(tm\text{-}tp)_3$  offensichtlich noch verbessern, was die Katalysatorleistung deutlich erhöht.

## Komplexbildung radioaktiver Metalle

M. Desage-El Murr, S. Nowaczyk,  
T. Le Gall,\* C. Mioskowski,\* B. Amekraz,\*  
C. Moulin ————— 1327–1331

Norbadione A: Synthetic Approach to the Bis(pulvinic acid) Moiety and Cesium-Complexation Studies



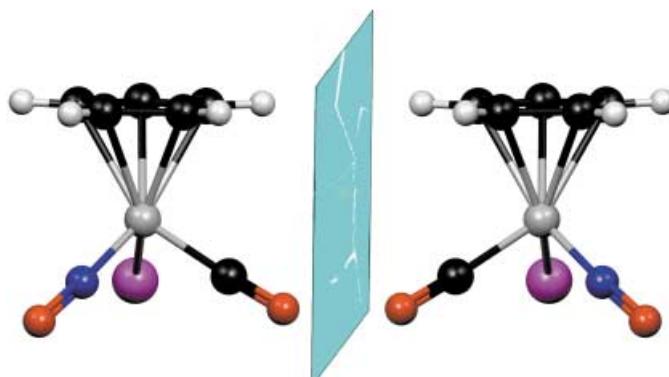
**Das permethyierte Analogon 1** des Pilzinhaltsstoffs Norbadion A wurde durch zweifache Suzuki-Miyaura-Kupplung des Naphthalindiboronsäureesters **2** mit dem Triflat **3** erhalten. ESI-MS-Untersuchungen zufolge sind die Komplexe des Dikalium-

salzes von Norbadion A und von **1** mit Caesium ähnlich stabil, d. h., die Caesium-Komplexbildung erfolgt sehr wahrscheinlich über die Pulvinsäure-Einheiten beider Verbindungen.

## VIP Effekte der Paritätsverletzung

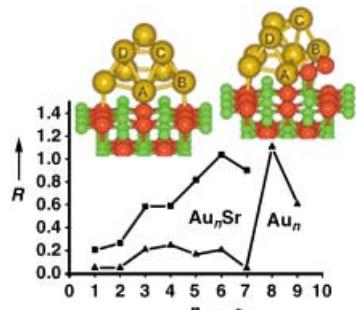
P. Schwerdtfeger,\* J. Gierlich,  
T. Bollwein ————— 1331–1334

Large Parity-Violation Effects in Heavy-Metal-Containing Chiral Compounds



**Spieglein, Spieglein an der Wand, welche ist die Stabilste im ganzen Land?** Für eine Reihe von chiralen Übergangsmetallverbindungen mit schweren Elementen werden Paritätsverletzungsenergieunter-

schiede bis 300 Hz vorhergesagt. Diese Moleküle sind ideale Kandidaten, um durch hochauflösende Spektroskopie erstmals den Verlust der Spiegelbildsymmetrie in Molekülen nachzuweisen.



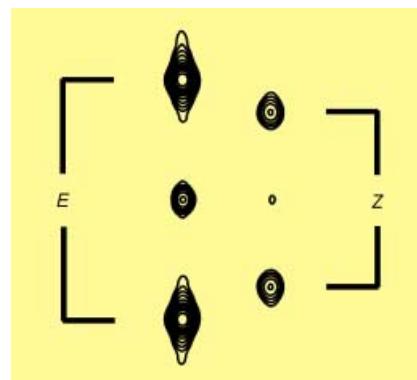
**Goldcluster auf Oxidoberflächen** ( $\blacktriangle$ ;  $R$ : chemische Reaktivität) weisen spezifische katalytische Aktivitäten auf. Die Faktoren, die die nanokatalytischen Eigenschaften bestimmen, sind: 1) strukturelle dynamische Fluxionalität, 2) Größenquantisierungseffekte, 3) clusterabhängiger Ladungstransfer vom Substrat und 4) Einbau von Fremdatomen ( $\blacksquare$ ), wodurch die elektronischen Zustände der Cluster gezielt verändert werden können.

### Clusterabhängige Katalyse

H. Häkkinen,\* S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz,\* U. Landman — 1335–1338

Einfluss der geometrischen und elektronischen Struktur sowie der elementaren Zusammensetzung von Clustern auf chemische Prozesse in der Nanometerskala

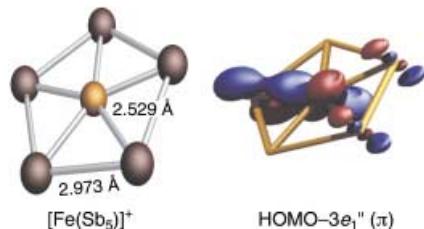
**Homonucleare Kopplungskonstanten** von Spins mit identischer chemischer Verschiebung (z.B. bei symmetrischen 1,2-disubstituierten Olefinen) liefern wichtige strukturelle Informationen, sind aber experimentell schwer zugänglich. Mithilfe einer neu entwickelten hoch empfindlichen Methode werden einfache Spektren erhalten (siehe Bild), die leicht und direkt interpretiert werden können.



### Kernresonanztechniken

B. Luy, G. Hauser, A. Kirschning, S. J. Glaser\* — 1338–1341

Optimierte NMR-Methode zur Bestimmung der Konfiguration chemisch äquivalenter vicinaler Protonen



**Die Vorhersage**, dass die Kationen  $[Fe(Sb_5)]^+$  und  $[Fe(Bi_5)]^+$  im elektronischen Grundzustand planare  $D_{5h}$ -Gleichgewichtsgeometrien haben (siehe Schema), gelingt auf der Grundlage gra-

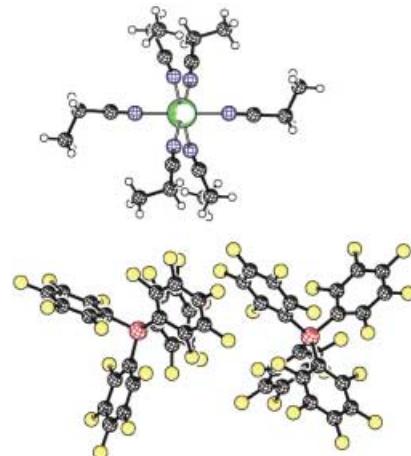
dientenkorrigierter Dichtefunktionalrechnungen. Nach der Analyse der elektronischen Struktur handelt es sich bei den Molekülen um metallzentrierte aromatische Verbindungen mit sechs  $\pi$ -Elektronen, die starke  $\pi$ -Bindungen zwischen den d( $\pi$ )-Atomorbitalen des Eisenatoms und dem entarteten  $\pi$ -Orbital des Liganden aufweisen (HOMO-3). Die berechneten  $^{57}Fe$ -NMR-chemischen Verschiebungen weisen auf eine ungewöhnlich hohe Entschirmung des Metallkerns hin.

### Anorganische Cp-Analoga

M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking\* — 1341–1345

Eine neue Klasse potenzieller aromatischer Verbindungen: die metallzentrierten planaren Kationen  $[Fe(Sb_5)]^+$  und  $[Fe(Bi_5)]^+$

**Olefinsche Endgruppen in hoher Zahl:** Polyisobutene mit einem hohen Anteil olefinscher Endgruppen können mit Mn<sup>II</sup>-haltigen Initiatoren in homogener Lösung hergestellt werden. Diese einfach zugänglichen Komplexe (siehe Struktur) sind bei Raumtemperatur aktiv, im Temperaturbereich bis 60°C in homogener Lösung am effektivsten und ermöglichen die Herstellung hochreaktiver, gelfreier Polyisobutene hoher Viskosität. Die Initiatoren können auch erfolgreich zur Copolymerisation von Isobuten und Isopren eingesetzt werden.



### Mangan-haltige Initiatoren

M. Vierle, Y. Zhang, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken,\* F. E. Kühn\* — 1345–1349

Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit Mangan(II)-Komplexen als Initiatoren



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.



Zu den so markierten Beiträgen sind Hintergrundinformationen elektronisch erhältlich ([www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?

... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren, Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** ..... 1350

**Autorenregister** ..... 1351

**Inhalt der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten** ..... 1352

**Vorschau** ..... 1355