

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



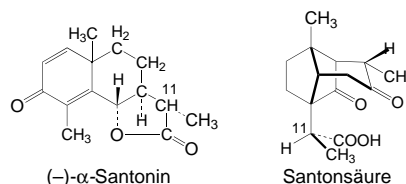
Die „Ikosaeder-Barriere“ in der Carboran-Chemie war bis vor kurzem unüberwindbar. Welch et al. gelang nun mit einer sorgfältig entworfenen Synthesestrategie die Herstellung des ersten supra-ikosaedrischen Carborans, das nur Bor- und Kohlenstoffatome im Molekülgerüst enthält (siehe Bild), und seine strukturelle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

Essays

Herausforderung Strukturaufklärung

L. Birladeanu* _____ 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.

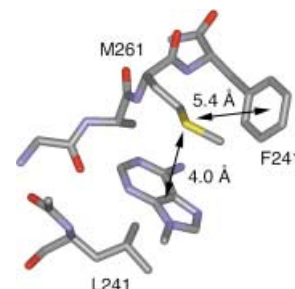
Aufsätze

Wechselwirkungen mit Arenen

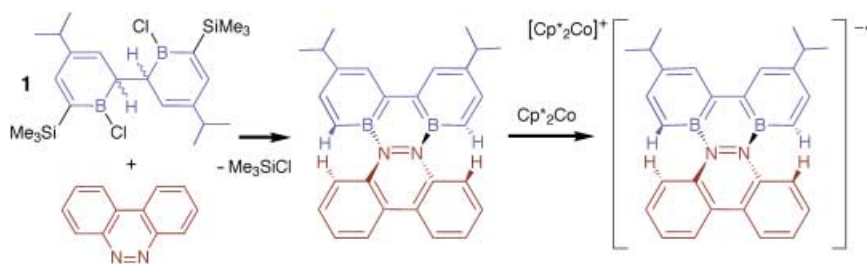
E. A. Meyer, R. K. Castellano,*
F. Diederich* _____ 1244 – 1287

Wechselwirkungen mit aromatischen
Ringern in chemischen und biologischen
Erkennungsprozessen

Richtung und Energetik nichtkovalenter Wechselwirkungen in Chemie und Biologie unter Beteiligung aromatischer Ringe, darunter π - π -Stapelung und Edge-to-Face-Kontakte, Kation- π -, Aren-Perfluoraren- und Schwefel-Aren-Wechselwirkungen sowie H-Brücken zu π -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.



Ein chelatbildendes Lewis-Säure-Analogon des geläufigen „bipy“-Ligandensystems wurde aus dem Dichlordiboran **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

Me₃SiCl zu Lewis-Base-Addukten von 2,2'-Diborabiphenyl. Einige der Produkte sind isoelektronisch zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und zeigen ungewöhnliche optische und Redox Eigenschaften.

Zuschriften

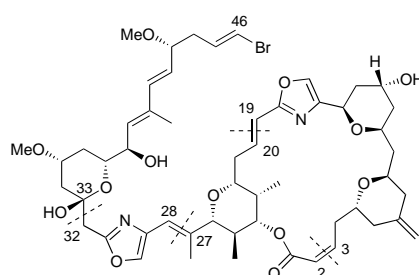
Lewis-Säure-Analoga von Bipyridinen

D. J. H. Emslie, W. E. Piers,*
M. Parvez _____ 1290 – 1293

2,2'-Diborabiphenyl: A Lewis Acid
Analogue of 2,2'-Bipyridine



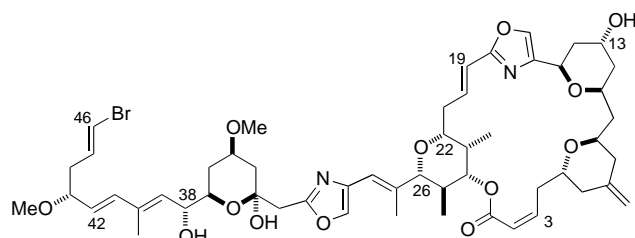
Der cytostatische Meeresmetabolit Phorboxazol A (siehe Formel) wurde aus drei Schlüsselfragmenten hergestellt. Nach C32-C33-Kupplung mit dem Hauptteil der Seitenkette und einer intermolekularen *E*-selektiven Olefinierung unter Bildung der C19-C20-Doppelbindung wurde die C2-C3-Doppelbindung zur Bildung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



Makrolidsynthesen

M. A. González,
G. Pattenden* _____ 1293 – 1296

A Convergent Total Synthesis of
Phorboxazole A



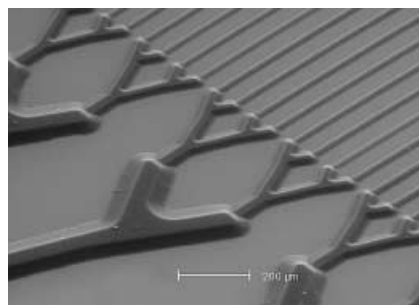
Asymmetrische Allylierungen mit einem *B*-Allyldiazaborolan, eine stereoselektive kationische Cyclisierung, durch die der vollständig substituierte C22-C26-Tetrahydropyranring aufgebaut wurde, und

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

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



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.

Mikrofertigung von 3D-Strukturen

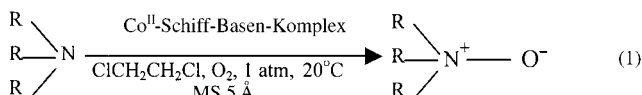
D. A. LaVan, P. M. George,
R. Langer* _____ 1300 – 1303

Simple, Three-Dimensional Microfabrication of Electrodeposited Structures

Aerobe 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

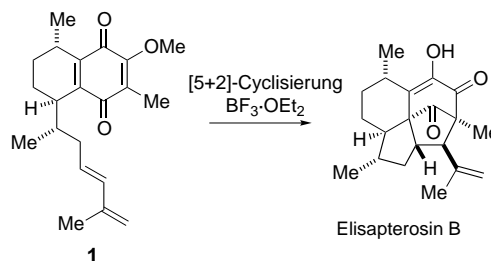
Aufarbeitung: Dies macht die hier vorgestellte, in hohen Ausbeuten verlaufende Oxidation tertiärer Amine gemäß Gleichung (1) zu einer attraktiven, umwelt-

freundlichen 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



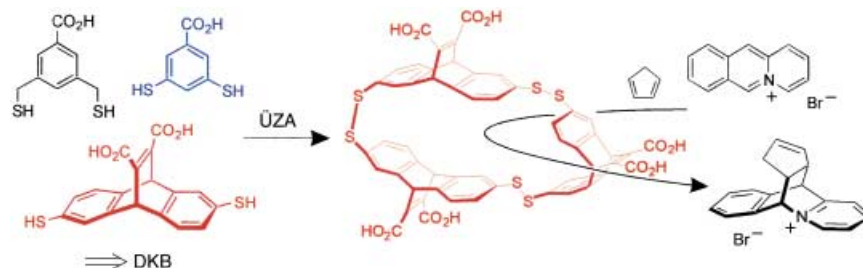
[4+2]- oder [5+2]-Cycloaddition – beides ist möglich: Eine biomimetische [5+2]-Cyclisierung des Serrulatan-Derivats **1** ist der Schlüsselschritt einer kurzen Synthese von (–)-Elisapterosin B. Das Dien **1** wurde in 15 Stufen hergestellt, wobei der

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



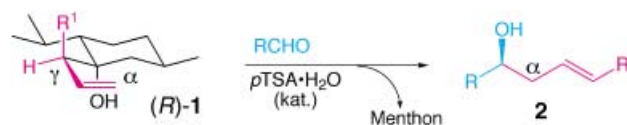
Selektive Verstärkung: Eine dynamische kombinatorische Bibliothek (DKB) aus makrocyclischen Disulfiden in wässriger Lösung wurde mit den Edukten eines Übergangszustandsanalogons (ÜZA)

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

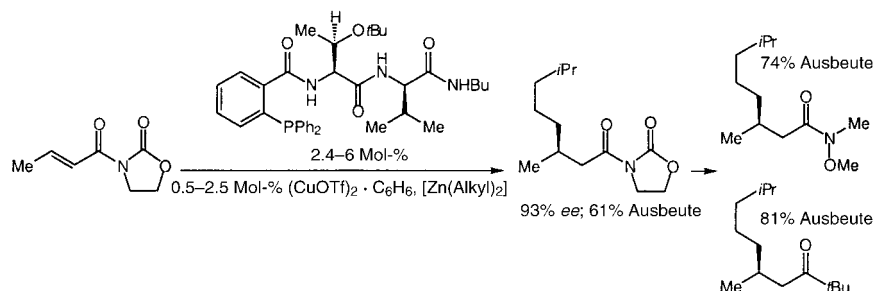
J. Nokami,* K. Nomiyama, S. Matsuda, N. Imai, K. Kataoka 1311 – 1314

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



Enantiomerenreine homoallyliche 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 α -Addukte der homoallylichen Alkohole, **2**, in guter Ausbeute mit $> 99\%$ ee. pTSA = *p*-Toluolsulfonsäure.



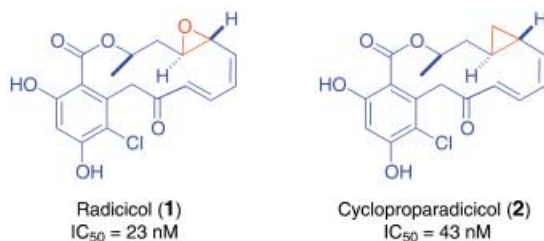
Asymmetrische konjugate Additionen

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 Triamidophosphan vermittelt die hoch effiziente und enantioselective Cu-katalysierte konjugate Addition von Zinkalkylen an ungesättigte Oxazolidinone (siehe Schema). Die entstehenden

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



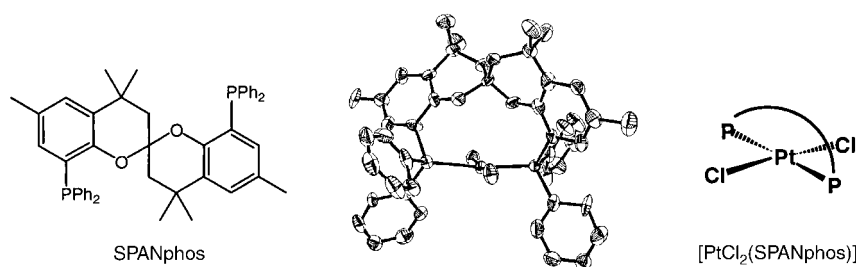
Durch eine hoch konvergente Synthese gelang die Herstellung einer Reihe von Epimeren und Analoga von Radicol (1). Biologische Tests offenbarten eine bis dahin nicht bekannte Korrelation zwischen der Stereochemie und dem Poten-

zial dieser Verbindungen als Tumortheraeutika. So zeigt Cycloproparadicol (2) vielversprechende therapeutische Eigenschaften, die auf ihrer Chaperon-inhibierenden Wirkung beruhen.

Synthese von Tumortheraeutika

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: Cycloproparadicol



Ausschließlich *trans*-Koordination 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*-Koordination ausschließt, wird in den Strukturen des Liganden und des Komplexes $[PtCl_2(SPANphos)]$ im Kristall deutlich.

trans-Koordiniertes Diphosphan

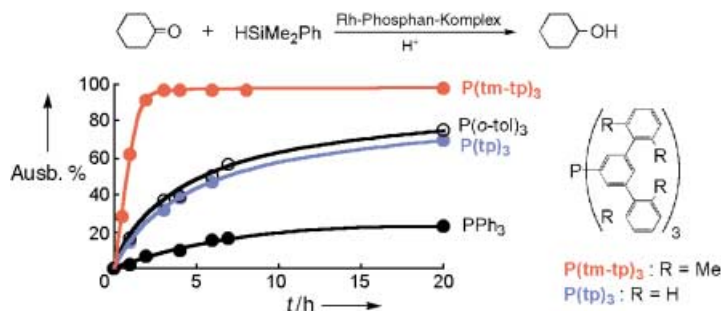
Z. Freixa, M. S. Beentjes, G. D. Batema, C. B. Dieleman, G. P. F. van Strijdonck, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, J. Fraanje, K. Goubitz, P. W. N. M. van Leeuwen* — 1322–1325

SPANphos: 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



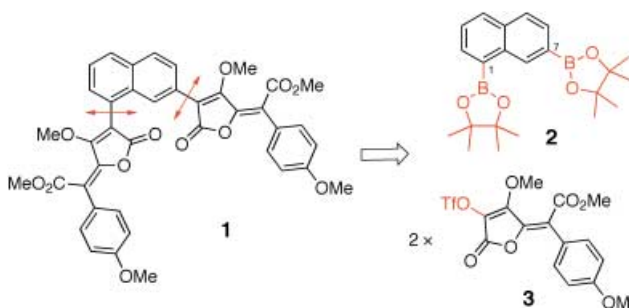
Bis zu 154fache Geschwindigkeitssteigerung und dazu höhere Ausbeuten bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen lassen sich mit dem schalenförmigen Triarylphosphan-Liganden $P(tm-tp)_3$ im Vergleich mit $P(tp)_3$ erreichen (siehe Bild). Zwar sorgt auch $P(tp)_3$ mit seinen

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

Komplexierung 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



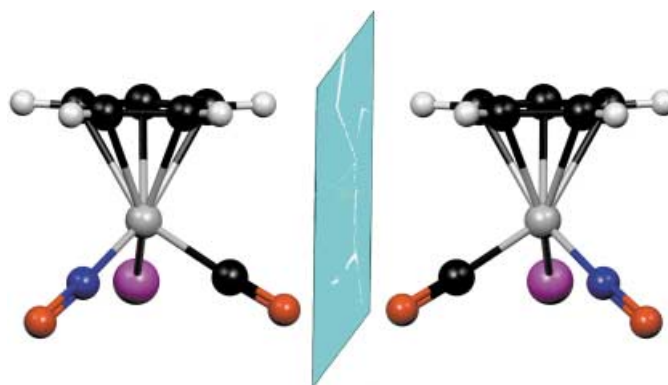
Das permethylierte Analogon **1** des Pilzinhaltsstoffs Norbadion A wurde durch zweifache Suzuki-Miyaura-Kupplung des Naphthalindiborsäureesters **2** mit dem Triflat **3** erhalten. ESI-MS-Untersuchungen zufolge sind die Komplexe des Dikalium-

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

Effekte der Paritätsverletzung

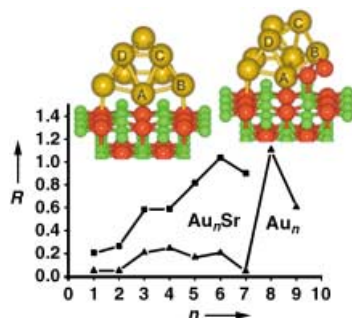
P. Schwerdtfeger,* J. Gierlich,
T. Bollwein 1331–1334

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.



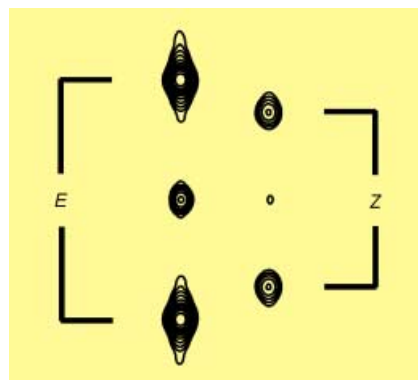
Goldcluster auf Oxidoberflächen (\blacktriangle ; R : chemische Reaktivität) weisen spezifische katalytische Aktivitäten auf. Die Faktoren, die die nanokatalytischen Eigenschaften bestimmen, sind: 1) strukturelle dynamische Fluxionalität, 2) Größenquantisierungseffekte, 3) clusterabhängiger Ladungstransfer 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

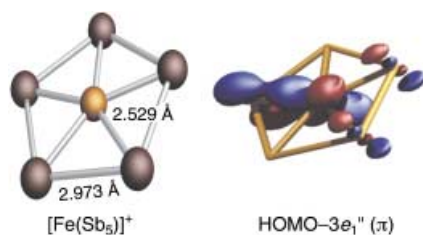
Homonucleare Kopplungskonstanten von Spins mit identischer chemischer Verschiebung (z. B. bei symmetrischen 1,2-disubstituierten Olefinen) liefern wichtige strukturelle Informationen, sind aber experimentell schwer zugänglich. Mithilfe einer neu entwickelten hoch empfindlichen Methode werden einfache 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 $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ 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 π -Elektronen, die starke π -Bindungen zwischen den $d(\pi)$ -Atomorbitalen des Eisenatoms und dem entarteten π -Orbital des Liganden aufweisen (HOMO-3). Die berechneten ^{57}Fe -NMR-chemischen Verschiebungen weisen auf eine ungewöhnlich hohe Abschirmung des Metallkerns hin.

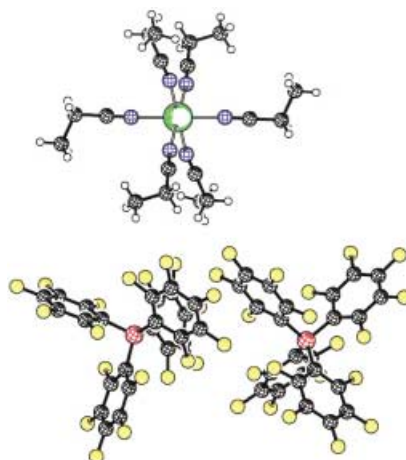
Anorganische Cp-Analoga

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

Eine neue Klasse potenzieller aromatischer Verbindungen: die metallzentrierten planaren Kationen $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$

Olefinische Endgruppen in hoher Zahl:

Polyisobutene mit einem hohen Anteil olefinischer Endgruppen können mit Mn^{II} -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 oder 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

Service

Stichwortregister 1350

Autorenregister 1351

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 1352

Vorschau 1355