

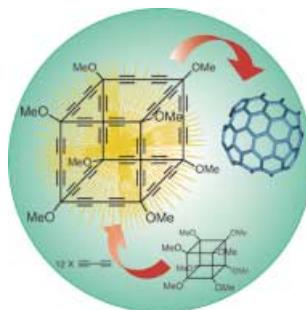
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

2002  
114/22  
Seite 4329–4532

## TITELBILD

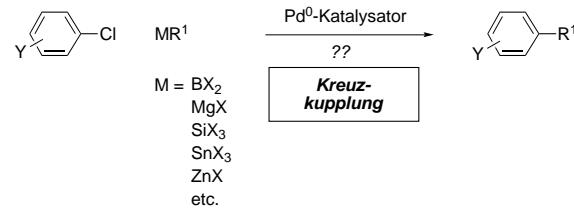
Das **Titelbild** zeigt das erste expandierte Cuban mit einem  $C_{56}$ -Kern. Formal abgeleitet durch Insertion von Buta-1,3-diindiyil-Einheiten in sämtliche zwölf C-C-Einfachbindungen von Octamethoxycuban, verläuft seine Entstehung über die Bildung von Ecken, Kanten und Flächen als Schlüsselbausteine. Das expandierte Cuban ist hoch gespannt und explodiert beim Kratzen auf der Oberfläche. Unter den Bedingungen der Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz-Massen-spektrometrie lagert es sich in Fullerene um, die im Positivionenmodus unter Fullerenkoaleszenz reagieren. Nähere Einzelheiten beschreiben Diederich et al. in ihrer Zuschrift auf S. 4515 ff.



## AUFSATZ

Inhalt

**Attraktivere Substrate** als Arylbromide oder -iodide für Kupplungen sind möglicherweise Arylchloride, da sie relativ preiswert und einfach zugänglich sind. Obwohl bereits früher vereinzelt über Kupplungen von Arylchloriden berichtet worden war, wurden erst in den letzten Jahren für die meisten dieser Reaktionen vergleichsweise allgemein anwendbare Methoden unter milden Bedingungen beschrieben (allgemeiner Reaktionsverlauf siehe Schema). Die Autoren geben einen Überblick über die ersten wegweisenden Forschungen und die aufregenden neuartigen Entwicklungen auf diesem Gebiet.



A. F. Littke, G. C. Fu\* ..... 4350–4386

Palladiumkatalysierte Kupplungen von Arylchloriden

**Stichwörter:** Katalyse •  
Kreuzkupplungen • Ligandeneffekte •  
Palladium • Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4176–4211

**Warnende Besorgnis** hinsichtlich des Weges, den „seine“ Wissenschaft einschlug, prägte die letzten 30 Jahre im Leben des Biochemikers Erwin Chargaff, der am 20. Juni dieses Jahres im Alter von fast 97 Jahren gestorben ist. Eine sprachgewaltige Schilderung des Lebens dieser faszinierenden Persönlichkeit ist dieser Nachruf auf einen, der seine europäischen Wurzeln nie vergessen hat, obwohl er über zwei Drittel seines Lebens in Amerika verbracht hat.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4213–4216

L. Jaenicke \* ..... 4387–4390

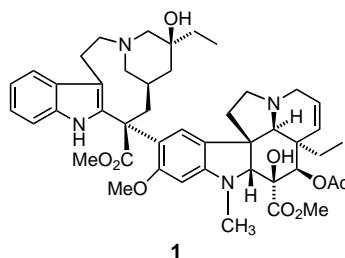
Die Fackel des Erwin Chargaff und das Feuer des Heraklit fressen ihre Kinder

**Stichwörter:** Chargaff, Erwin · Chemiegeschichte · Nucleinsäuren

## HIGHLIGHTS

**Mehr als 40 Jahre nach der Isolierung** von Vinblastin **1** und nach vielfältigen Syntheseanstrengungen gelang jetzt Fukuyama et al. die erste De-novo-Synthese dieses Bisindolalkaloids und Tumortheraeutikums. Damit sollten nicht nur Synthesen von analogen und potenziell aktiveren Verbindungen möglich sein, sondern die im Verlauf der Synthese entwickelten Methoden sollten auch das Repertoire des Synthesechemikers erweitern.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4217–4219



C. Schneider\* ..... 4391–4393

Erste De-novo-Synthese des Bisindolalkaloids Vinblastin

**Stichwörter:** Alkaloide · Asymmetrische Synthesen · Radikalreaktionen · Totalsynthesen · Vinblastin

## VIPs

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

Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral W@Au<sub>12</sub> and Mo@Au<sub>12</sub> Molecules

X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang\*

Tuning the Regioselectivity in the Palladium(II)-Catalyzed Isomerization of Alkylidenecyclopropyl Ketones. A Dramatic Salt Effect

S. Ma\*, J. Zhang

Porphyrazines as Molecular Scaffolds: Periphery–Core Spin Coupling Between Metal Ions of a Schiff Base Porphyrazine

M. Zhao, C. Stern, A. G. M. Barrett,\* B. M. Hoffman\*

Beyond the Icosahedron: The First 13-Vertex Carborane

A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles, B. E. Hodson, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch\*

Topomerisierung eines verzerrt-rautenförmigen Tetraborans (4) und seine Hydroborierung zu einem Pentaboran (7)

C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt\*

A New Diversity-Oriented Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acid Derivatives by a Silyltelluride-Mediated Radical Coupling Reaction of Imines and Isonitriles

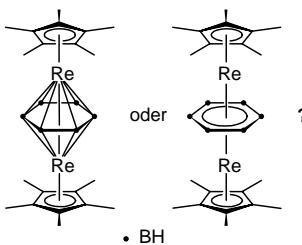
S. Yamago,\* H. Miyazoe, T. Nakayama, M. Miyoshi, J. Yoshida

Facile Solid-State Synthesis of Highly Conducting Poly(ethylenedioxythiophene)

H. Meng, D. F. Perepichka, F. Wudl\*

**Cluster oder Tripeldecker – das ist die Frage!** Die kürzlich beschriebenen elektronenarmen Metallaborane  $\{[(C_5Me_5)Re]_2B_nH_n\}$  ( $n = 6–10$ ) fügen sich weder den Wade-Mingos-Regeln für Cluster noch der für Tripeldecker-Sandwichkomplexe erweiterten 18-Valenzelektronen-Regel. Sind diese Regeln zur Beschreibung der Strukturen von Borverbindungen damit hinfällig?

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4220–4223



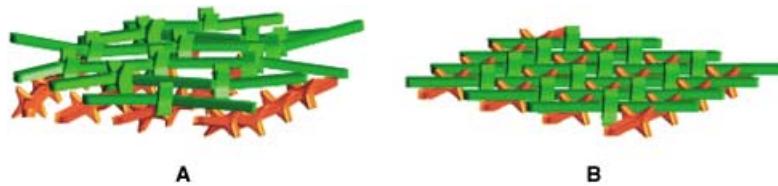
H. Wadeohl\* ..... 4394–4397

Hypoelektronische Dimetallaborane

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Elektronenabzählregeln · Isolobalbeziehungen · Metallaborane · Tripeldecker-Sandwichkomplexe

## ZUSCHRIFTEN

**Chirales Netz:** Poly(phenylacetylen)-Ketten wurden mit chiralen Seitenketten und sperrigen Pentiptycen-Gruppen unter Bildung von optisch aktiven verzahnten Aggregaten derivatisiert. Sowohl in Lösung als auch im festen Zustand bildet sich zunächst eine relativ offene Struktur **A**, die anschließend in eine kompakte Form **B** übergeht. Das resultierende Gitter bildet eine stabile hochorganisierte Struktur mit hoher optischer Aktivität, hoher Quantenausbeute und verbesserten Detektionsgrenzen für die Detektion von Trinitrotoluol.



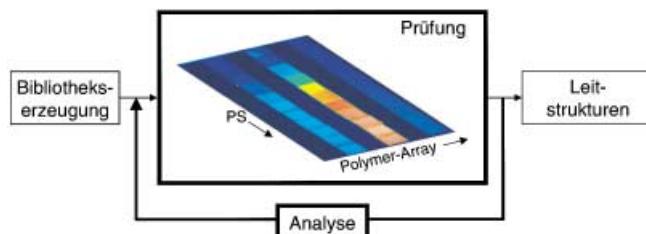
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4225–4230

S. Zahn, T. M. Swager\* ..... 4399–4404

Three-Dimensional Electronic Delocalization in Chiral Conjugated Polymers

**Stichwörter:** Circulardichroismus · Fluoreszenzspektroskopie · Materialwissenschaften · Polymere · Supramolekulare Chemie

**Ein allgemeiner Ansatz für das Hochdurchsatz-Screening** wird beschrieben, der die mehrstufige Funktionsprüfung von Material-Arrays ermöglicht (siehe Schema; PS = Prüfstufe). Ein solcher Ansatz ist vor allem dann unverzichtbar, wenn aus den intrinsischen Eigenschaften der Materialien nicht auf ihr Langzeitverhalten geschlossen werden kann. Durch Fluoreszenz-Screening der Verwitterung von Polymer-Arrays gelangt man so 800-mal schneller zu einem Ranking als mit konventionellen Methoden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4230–4233

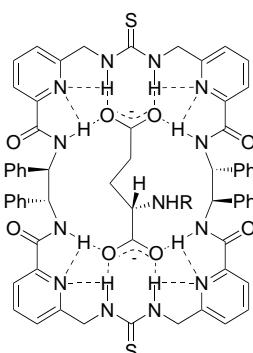
R. A. Potyrailo,\*  
J. E. Pickett ..... 4404–4407

High-Throughput Multilevel Performance Screening of Advanced Materials

**Stichwörter:** Analytische Methoden · Hochdurchsatz-Screening · Kombinatorische Chemie · Materialwissenschaften

**Solvatation des Makrocyclus** durch polare Lösungsmittel ermöglicht die starke Bindung eines N-geschützten anregenden Aminosäureneurotransmitters. Während sich in  $CH_3CN$  und DMSO mit hoher Enantioselektivität (und mit einer größeren entropischen Triebkraft zur Bindung) ein 1:1-Komplex aus Makrocyclus und *N*-Boc-L-glutamat (in Form des Dicarboxylatanions, siehe Grafik) bildet, beobachtet man keine Bindung im schwächer koordinierenden  $CDCl_3$ .

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4233–4236

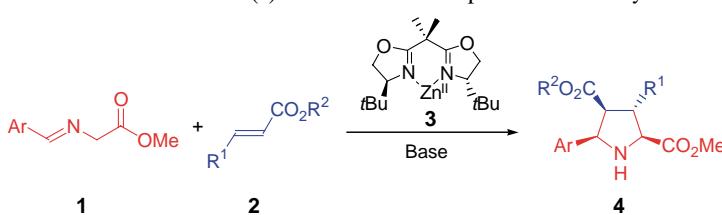


S. Rossi, G. M. Kyne, D. L. Turner,  
N. J. Wells, J. D. Kilburn\* ..... 4407–4409

A Highly Enantioselective Receptor for *N*-Protected Glutamate and Anomalous Solvent-Dependent Binding Properties

**Stichwörter:** Aminosäuren · Enantioselektivität · Glutamat · Rezeptoren · Solvenseffekte

**Hoch substituierte Pyrrolidine 4** entstehen in einer diastereo- und enantioselektiven 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azomethin-Yliden mit elektronenarmen Alkenen **2**. Die Azomethin-Ylide selbst werden aus den Glycinaten **1** gebildet, wobei der chirale Zink(II)-Bisoxazolin-Komplex **3** als Katalysator dient.



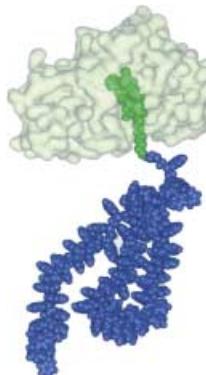
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4236–4238

A. S. Gothelf, K. V. Gothelf, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen\* ..... 4410–4412

Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Ylides—A Simple Approach to Optically Active Highly Functionalized Proline Derivatives

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Cycloadditionen · Stickstoffheterocyclen · Ylide · Zink

**Meerrettich-Peroxidase**, die durch Cofaktor-Zugabe rekonstituiert und dabei mit einer apolaren Polymerkette verknüpft wurde (siehe Bild), bildet gigantische Amphiphile. In wässriger Lösung werden vesikuläre Aggregate beobachtet.



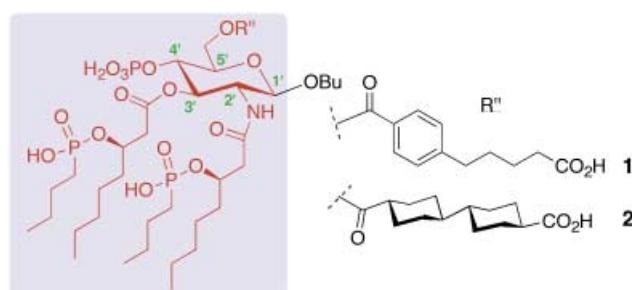
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4239–4241

M. J. Boerakker, J. M. Hannink, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, R. J. M. Nolte,\* E. M. Meijer, N. A. J. M. Sommerdijk\* ..... 4413–4415

Giant Amphiphiles by Cofactor Reconstitution

**Stichwörter:** Aggregation · Amphiphile · Enzyme · Enzymkatalyse · Polymere

**Septischer Schock** lässt sich möglicherweise durch diesen neuen immunmodulatorischen Ansatz behandeln: Drei Mäusestämme wurden mit den synthetischen Lipid-X-Biphosphonat-Glycokonjugaten **1** und **2** aktiv immunisiert und somit signifikant (bis zu 94%) gegen eine subletale Dosis von Lipid A aus *E. coli* geschützt.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4241–4244

L. H. Jones, L. J. Altobell III, M. T. MacDonald, N. A. Boyle, P. Wentworth, Jr.,\* R. A. Lerner, K. D. Janda\* ..... 4415–4418

Active Immunization with a Glycolipid Transition State Analogue Protects against Endotoxic Shock

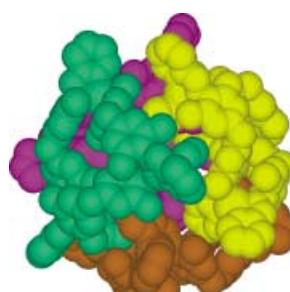
**Stichwörter:** Endotoxikose · Glycokonjugate · Immunchemie · Lipid A

**Kugel in Dreiecken:** Durch Selbstorganisation bilden sich aus käuflichen Verbindungen Kupfer(I)-Iminopyridin-Komplexe in dreikerniger ringförmiger helicaler Struktur. Die chirale tetramere Kugelstruktur (siehe Bild), die durch Fläche-Kante- $\pi$ -Wechselwirkungen ( $\text{CH} \cdots \pi$ ) sowie  $\text{CH} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkungen zusammengehalten wird, entsteht durch die supramolekulare Aggregation von vier der wannenförmigen dreieckigen Einheiten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4244–4247

L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon\* ..... 4418–4421

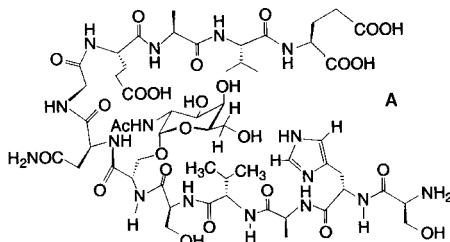
Assembly of a Nanoscale Chiral Ball through Supramolecular Aggregation of Bowl-Shaped Triangular Helicates



**Stichwörter:** Helicale Strukturen · Kupfer · Nanostrukturen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

**Die Konformation in Wasser** entscheidet darüber, wie synthetische (Glyco)peptide aus der Erkennungsregion von E-Cadherin auf transformierte Keratinocyten wirken. Von einem Peptid, einem Cycloglycopeptid und einem Glycopeptid gleicher Sequenz induziert nur das in der Vorzugskonformation **A** vorliegende Glycopeptid deren Differenzierung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4249–4252

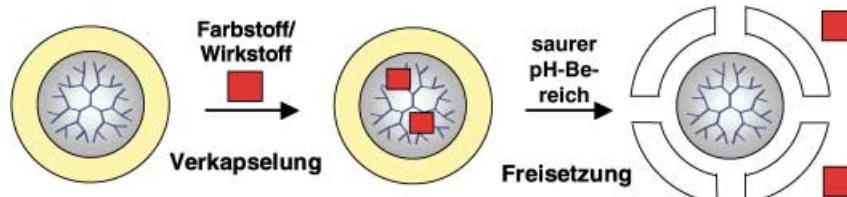


J. Habermann, K. Stüber, T. Skripko,  
T. Reipen, R. Wieser,  
H. Kunz\* ..... 4423–4426

Synthetische (Glyco)peptide aus der homophilen Erkennungsregion von E-Cadherin zur Induktion von Zelldifferenzierung in transformierten Keratinocyten

**Stichwörter:** Cycloglycopeptide • E-Cadherin • Festphasensynthesen • Glycopeptide • Zelldifferenzierung

**Ein einfaches und effizientes Konzept** wurde zur Synthese von pH-spaltbaren molekularen Nanotransportern auf der Basis kommerziell erhältlicher hyperverzweigter Polymere entwickelt. Diese dendritischen Kern-Schale-Architekturen können polare Gastmoleküle ver kapseln, transportieren und in saurer Umgebung (pH 3–6) selektiv wieder freisetzen (siehe Schema). Die beobachteten Freisetzungseigenschaften machen diese molekularen Nanotransporter zu vielversprechenden Kandidaten für den gezielten Wirkstoff- und Gentransport.

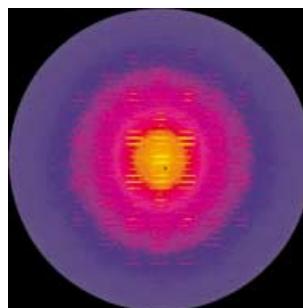


M. Krämer, J.-F. Stumbé, H. Türk,  
S. Krause, A. Komp, L. Delineau,  
S. Prokhorova, H. Kautz,  
R. Haag\* ..... 4426–4431

pH-spaltbare molekulare Nanotransporter auf der Basis dendritischer Kern-Schale-Architekturen

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4252–4256

**Zwei in einem:** Erst die Analyse der diffusen Röntgenstreuung (siehe Bild) in Kombination mit hochauflösender Elektronenmikroskopie zeigt, dass die Struktur von  $Tb_{13}Br_{18}B_3$  neben diskreten Clustern auch Ketten kondensierter Cluster enthält.



**Stichwörter:** Dendrimere • Micellen • Polymere • Supramolekulare Chemie • Wirkstofftransport

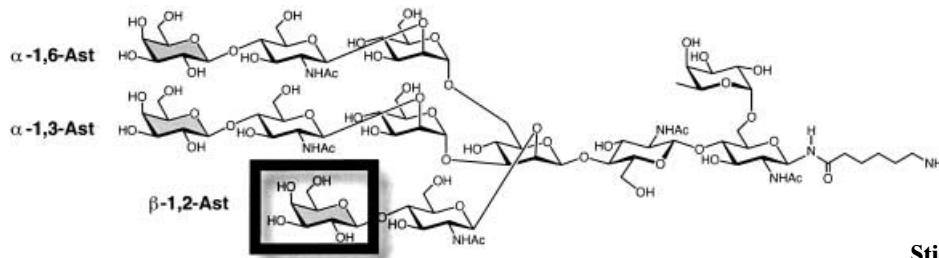
O. Oeckler, L. Kienle, H. Mattausch,  
A. Simon\* ..... 4431–4433

$Ln_{13}Br_{18}B_3$  ( $Ln = Gd, Tb$ ) – eine Verbindung mit einer Kombination von diskreten und kondensierten Clustern

**Stichwörter:** Bor • Clusterverbindungen • Elektronenmikroskopie • Festkörperstrukturen • Lanthanoide

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4257–4259

**Drei tragen mehr als zwei:** Durch die Totalsynthese des kompletten Oligosaccharids konnte der Strukturvorschlag für das LEC14-Antigen aus einer CHO-Zelllinie bestätigt werden. Überraschenderweise wurde bei der enzymatischen Galactosylierung von LEC14 die gezeigte Verbindung isoliert, die als neuartiges Strukturmotiv für *N*-Glycane drei Äste trägt.



I. Prahl, C. Unverzagt\* ..... 4434–4437

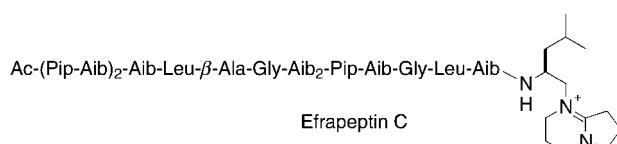
Die enzymatische Verlängerung des LEC14-Antigens erzeugt eine zusätzliche β-1,2-Verzweigung bei *N*-Glycanen

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4259–4262

**Stichwörter:** Glycane • Glycoside • Glycosylierungen • Oligosaccharide • Totalsynthesen



**Synthetisch anspruchsvoll** sind die Efrapeptine, eine Klasse von Peptidantibiotika, die reich an  $\alpha,\alpha$ -dialkylierten Aminosäuren sind. Efrapeptin C (siehe Bild) wurde zum ersten Mal durch eine Kombination aus Lösungs- und Festphasenpeptidsyntheseschritten mit Segmentkondensationen synthetisiert.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4267–4269

M. Jost, J.-C. Greie, N. Stemmer,  
S. D. Wilking, K. Altendorf,  
N. Sewald\* ..... 4438–4440

Die erste Totalsynthese von Efrapeptin C

**Stichwörter:**  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure ·  
Efrapeptine · Festphasensynthesen ·  
Peptide · Totalsynthesen



**Durch die Fusion eines Aptamers mit einem Ribozym** wurde ein Aptazym erhalten, welches sensitiv und spezifisch die Anwesenheit der reversen Transkriptase (RT) von HIV-1 detektiert (siehe Bild). Über die Anwendung als Biosensor hinaus eignet sich die vorgestellte Fusionsverbindung zum Screening von Leitstrukturen, die an der Primer/Templat-Bindungsstelle der HIV-1-RT angreifen.



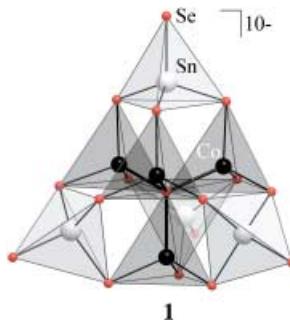
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4263–4266

J. S. Hartig, M. Famulok\* ... 4440–4444

Reporter-Ribozyme zur Echtzeit-Analyse domänenpezifischer Interaktionen in Biomolekülen: reverse Transkriptase von HIV-1 und der Primer-Templatkomplex

**Stichwörter:** Hammerhead-Ribozym ·  
Proteine · Reverse Transkriptase ·  
Ribozyme · RNA · RNA-Protein-  
Wechselwirkungen

**In Wasser und Methanol** gelingt es, anders als in aprotischen Lösungsmitteln, das Zinn-Chalkogen-Gerüst unzersetzt in die Koordinationssphäre der Übergangsmetallionen zu überführen. Die Umsetzung von  $K_4[SnSe_4]$  mit  $[Co(en)_3]Cl_3$  führte zur Bildung des Clusterkomplexes **1** mit hoch geladenen, rein anorganischen ternären Anionen.



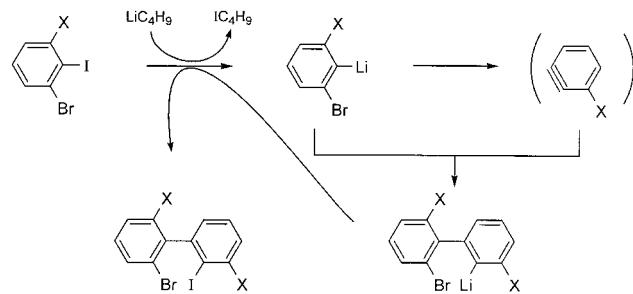
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4269–4272

C. Zimmermann, M. Melullis,  
S. Dehnen\* ..... 4444–4447

Reaktionsverhalten von Chalkogenostannaten: Ungewöhnliche Synthese und Struktur einer Verbindung mit einem ternären Clusteranion  $[Co_4(\mu_4-Se)(SnSe_4)_4]^{10-}$

**Stichwörter:** Chalkogene ·  
Clusterverbindungen · Cobalt ·  
Dichtefunktionalrechnungen · Stannate ·  
Strukturaufklärung

**1,2-Didehydroarene** treten als kurzlebige Zwischenstufen bei der hochselektiven Aryl-Aryl-Kupplung zur Bildung von Biarylen mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern auf (siehe Schema; X = H, F, Cl). Mögliche Anwendungen umfassen die Synthese von neuen Liganden für die asymmetrische Synthese.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4272–4274

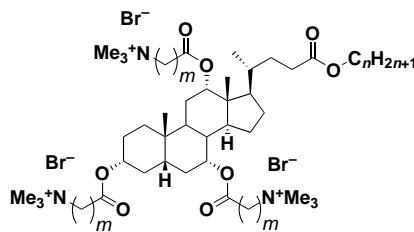
F. Leroux, M. Schlosser\* .... 4447–4450

Der Arin-Zugang zu Biarylen mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern

**Stichwörter:** Arine · Aryl-Aryl-  
Kupplungen · Atropisomerie · Biaryle ·  
Lithiumreagentien



**Dreizähnig und geladen:** Ein neuartiges, auf Cholinsäure basierendes faciales Amphiphil mit ionischem Charakter wurde hergestellt (siehe Struktur). Beschrieben werden die Aggregation dieses dreiköpfigen Tensids zu kleinen Micellen sowie seine antimikrobielle Aktivität.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4275–4277

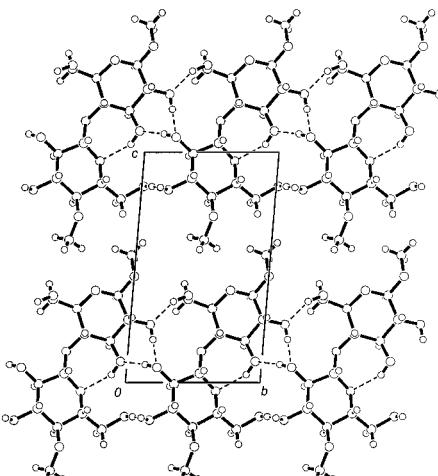
H. M. Willemen, L. C. P. M. de Smet, A. Koudijs, M. C. A. Stuart, I. G. A. M. Heikamp-de Jong, A. T. M. Marcelis,\* E. J. R. Sudhölter ..... 4451–4453

Micelle Formation and Antimicrobial Activity of Cholic Acid Derivatives with Three Permanent Ionic Head Groups

**Stichwörter:** Amphiphile • Antibiotika • Cholinsäure • Micellen • Selbstorganisation



**Eine parallele Molekänordnung** (siehe Bild), die mit den für native Cellulose I vorgeschlagenen Modellen verglichen werden kann, liegt in Kristallen von triklinem Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-4)- $\beta$ -D-glucopyranosid vor. Dieses Cellobiosederivat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ .



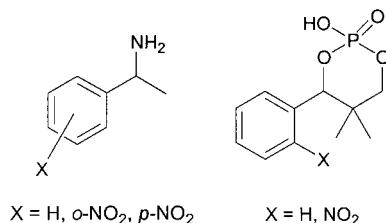
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4277–4281

A. Rencurosi, J. Röhrling, J. Pauli, A. Potthast, C. Jäger, S. Pérez, P. Kosma, A. Imbert\* ..... 4453–4457

Polymorphism in the Crystal Structure of the Cellulose Fragment Analogue Methyl 4-O-Methyl- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1-4)- $\beta$ -D-Glucopyranoside

**Stichwörter:** Cellose • Cellulose • Kohlenhydrate • Polymorphie

**Schwarze Schafe in der Familie?** Für einen kombinatorischen Prozess zur Racematspaltung über die Trennung diastereomerer Salze mithilfe von Gemischen („Familien“) strukturell verwandter Reagenzien (Beispiele sind gezeigt) wurde der Begriff „Dutch Resolution“ geprägt. Einige Familienmitglieder werden nicht in die Salze eingebaut; offensichtlich verhindern sie die Keimbildung. Daraus ergibt sich eine vereinfachte Zweikomponenten-Methode mit hohen Erfolgsquoten schon zu Beginn des (iterativen) Prozesses.



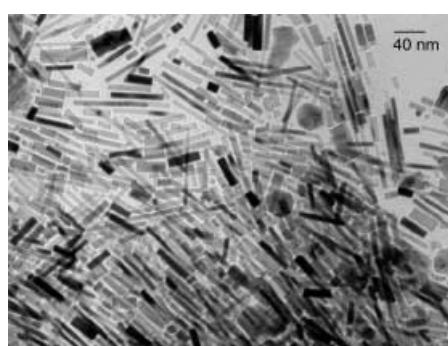
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4281–4286

J. W. Nieuwenhuijzen, R. F. P. Grimbergen, C. Koopman, R. M. Kellogg,\* T. R. Vries,\* K. Pouwer, E. van Echten, B. Kaptein, L. A. Hulshof, Q. B. Broxterman\* ..... 4457–4462

The Role of Nucleation Inhibition in Optical Resolutions with Families of Resolving Agents

**Stichwörter:** Chiralität • Enantiomerentrennung • Kombinatorische Chemie

**Nanokugeln, -röhren und -drähte** nach Maß lassen sich selektiv aus einer Lösung von  $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{-(}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  in Gegenwart von Ölsäure und verschiedenen Aminen herstellen. Dabei bestimmt die Alkylkettenlänge des Amins die Länge des Nanoröhrchens. Die Aufnahme zeigt Röhren von etwa  $9 \times 40 \text{ nm}^2$ , die thermodynamisch stabil und bei Raumtemperatur ferromagnetisch sind.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4286–4289

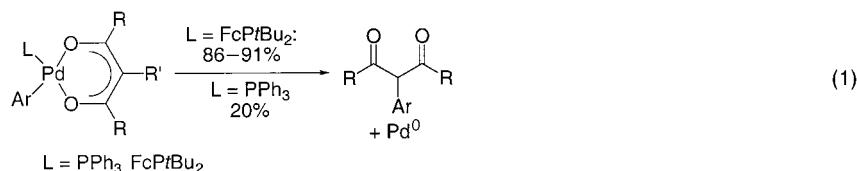
F. Dumestre, B. Chaudret,\* C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher ..... 4462–4465

Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry

**Stichwörter:** Cobalt • Magnetische Eigenschaften • Metallorganische Synthesen • Nanostrukturen • Selbstorganisation



**Sterische Hinderung des Phosphan-Hilfsliganden** fördert reduktive Eliminierung bei Arylpalladiumkomplexen mit üblicherweise unreaktiven Liganden, den Anionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen [Gl. (1);  $\text{FcPtBu}_2 = \text{Di-}t\text{-butylphosphanylferrocen}$ ]. Diese Reaktion ist der produktbildende Schritt der kürzlich entwickelten Pd-katalysierten Malonat-Arylierungen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4289–4291

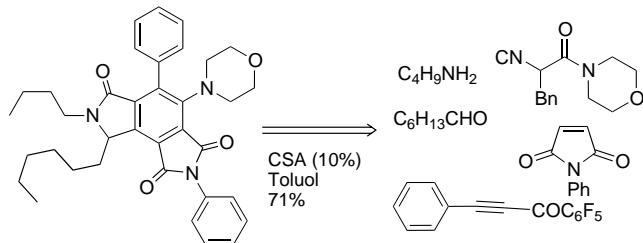
J. P. Wolkowski,  
J. F. Hartwig\* ..... 4465–4467

Generation of Reactivity from Typically Stable Ligands: C–C Bond-Forming Reductive Elimination from Aryl Palladium(II) Complexes of Malonate Anions

**Stichwörter:** Arylierungen • C–C-Kupplungen • Eliminierungen • Malonat • Palladium

P. Janvier, H. Bienaymé,  
J. Zhu\* ..... 4467–4470

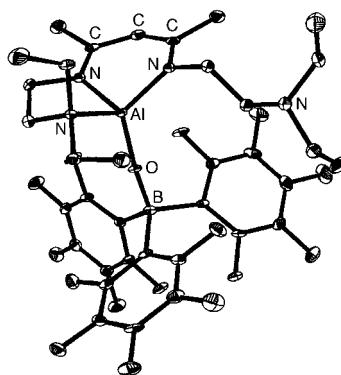
A Five-Component Synthesis of Hexasubstituted Benzene



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4291–4294

**Stichwörter:** Cycloadditionen • Dominoreaktionen • Heterocyclen • Mehrkomponenten-Reaktionen • Synthesemethoden

**Die Stabilisierung der mutmaßlichen Al-O-Doppelbindung** in  $\text{LAIO} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , dem einfachsten Mitglied der Alumoxan-Reihe, gelang durch Addition der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .  $\text{LAIO} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde durch Hydrolyse von  $\text{LAlMe}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (siehe Bild).  $\text{L} = \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NET}_2$ .



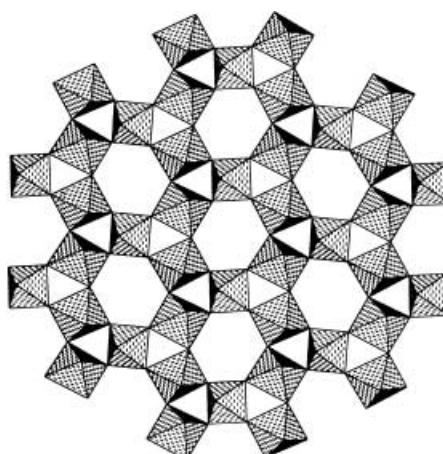
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4294–4296

D. Neculai, H. W. Roesky,\*  
A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort,  
D. Stalke ..... 4470–4472

Formation and Characterization of the First Monoalumoxane,  $\text{LAIO} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

**Stichwörter:** Aluminium • Lewis-Säuren • Mehrfachbindungen • Monoalumoxane

**In einer Schichtstruktur mit perfektem Kagomé-Gitter** kristallisiert der gemischtvalente Komplex  $[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_6(\text{SO}_4)_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}]$  (siehe Bild). Sämtliche Eisenbindungsstellen sind besetzt, und es treten ungewöhnliche magnetische Eigenschaften wie magnetische Frustration zusammen mit ferrimagnetischem Verhalten auf.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4297–4300

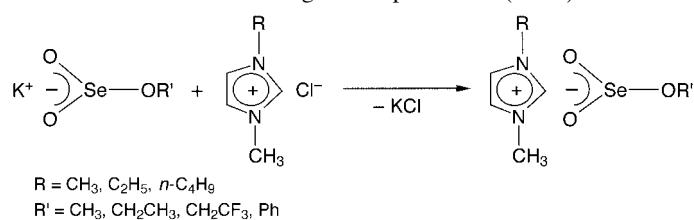
G. Paul, A. Choudhury,  
E. V. Sampathkumaran,  
C. N. R. Rao\* ..... 4473–4476

Organically Tempered Mixed-Valent Iron Sulfates Possessing Kagomé and Other Types of Layered Networks

**Stichwörter:** Eisen • Hydrothermalsynthesen • Kagomé-Gitter • Magnetische Eigenschaften • Schichtstrukturen



**Selenit verpackt, aber reaktiv!** Ionische Flüssigkeiten mit anionischen Selenverbindungen sind effektive Carbonylierungs-Katalysatoren. Die Verbindungen, die durch die Reaktion von  $[KSeO_2(OCH_3)]$  und 1-Alkyl-3-methylimidazoliumchlorid hergestellt werden (siehe Schema), ermöglichen die oxidative Carbonylierung von Anilin schon bei niedrigen Temperaturen ( $40^\circ C$ ).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4300–4303

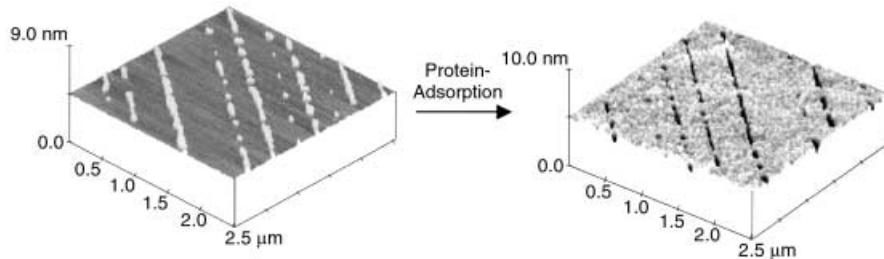
H. S. Kim,\* Y. J. Kim, H. Lee, K. Y. Park, C. Lee, C. S. Chin ..... 4476–4479

Ionic Liquids Containing Anionic Selenium Species: Applications for the Oxidative Carbonylation of Aniline

**Stichwörter:** Carbonylierungen • Cyclovoltammetrie • Homogene Katalyse • Ionische Flüssigkeiten • Selen



**„Flüssiges“ Bett bevorzugt:** Wird humanes Serumalbumin oder humanes  $\gamma$ -Globulin auf eine chemisch homogene Monoschicht gegeben, die aus einer Phospholipidmischung auf einer festen Oberfläche besteht, adsorbieren die Proteine selektiv an die Lipidflüssigphase unter Bildung von geraden, 150–200 nm breiten Furchen (siehe rasterkraftmikroskopische Aufnahmen). Die Protein-beschichteten Flächen ließen sich zusätzlich mit Au-Nanopartikeln belegen.



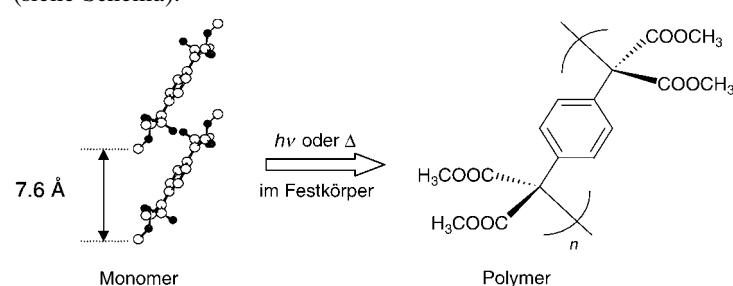
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4303–4306

P. Moraille, A. Badia \* ..... 4479–4482

Spatially Directed Protein Adsorption by Using a Novel, Nanoscale Surface Template

**Stichwörter:** Adsorption • Monoschichten • Nanostrukturen • Phospholipide • Proteine

**Unterschiede in der Kristallpackung** können die Polymerisationsfähigkeit eines Monomers stark beeinflussen. Die Synthese von 7,7,8,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)chinodimethan ergab zwei Polymorphe: Prismen und Nadeln. Nur im ersten Fall erfolgt eine topochemische Polymerisation unter Wärme- oder Lichteinfluss (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4306–4309

T. Itoh,\* S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, M. Miyata \* ..... 4482–4485

Topochemical Polymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane

**Stichwörter:** Chinodimethane • Polymerisationen • Polymorphe • Topochemie

**Die  $2(N+1)^2$ -Elektronenabzählregel** für sphärische Aromatizität kann auch auf sphärische homoaromatische Systeme angewendet werden. Eigens entworfene Adamantan-, Cuban- und dodekaedrische Verbindungen mit zwei oder acht delokalisierten Elektronen wurden durch Verbrücken der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome hoch symmetrischer ( $T_d$ ,  $T_h$ ) Kohlenstoffpolyeder synthetisiert. Ihr aromatischer Charakter konnte anhand der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) am Käfigzentrum belegt werden, z.B. beträgt der NICS-Wert des gezeigten  $C_{20}H_{12}$   $-36.4$  ppm.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4309–4312

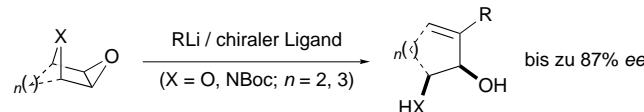


Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch,\*  
P. von Ragué Schleyer\* ..... 4485–4488

Spherical Homoaromaticity

**Stichwörter:** Aromatizität · Elektronenabzählregeln · Käfigverbindungen · NICS · Sphärische Homoaromatizität

**Enantioselektive Erzeugung und intermolekulares Auffangen** eines Lithiumcarbenoids erfolgt bei der Reaktion von Epoxiden aus 2,5-Dihydrofuran, 2,5-Dihydropyrrol sowie Oxa- und Aza-bicyclo[n.2.1]alkenen ( $n=2, 3$ ) mit Organolithiumverbindungen in Gegenwart externer chiraler Liganden. Diese Methode kann zur Synthese wichtiger ungesättigter Diole und Aminoalkohole verwendet werden (siehe Schema; NBoc =  $N-t$ -Butoxycarbonyl).



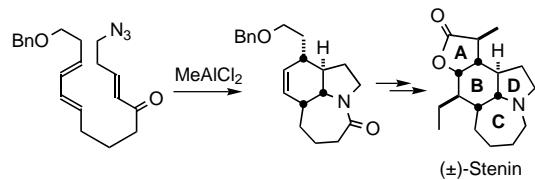
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4313–4316

D. M. Hodgson,\* C. R. Maxwell,  
T. J. Miles, E. Paruch, M. A. H. Stent,  
I. R. Matthews, F. X. Wilson,  
J. Witherington ..... 4489–4492

Enantioselective Alkylative Double Ring Opening of Epoxides: Synthesis of Enantioenriched Unsaturated Diols and Amino Alcohols

**Stichwörter:** Alkene · Aminoalkohole · Diole · Enantioselektivität · Epoxide

**Vier Stereozentren und drei Ringe** werden in einem Schritt bei einer neuen formalen Totalsynthese von  $(\pm)$ -Stenin aufgebaut (siehe Schema). Diese Kaskadenreaktion besteht aus einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion und anschließender intramolekularer Schmidt-Reaktion. Der so erhaltene Tricyclus ließ sich in wenigen Schritten in ein Intermediat einer bereits beschriebenen Synthese von Stenin überführen.



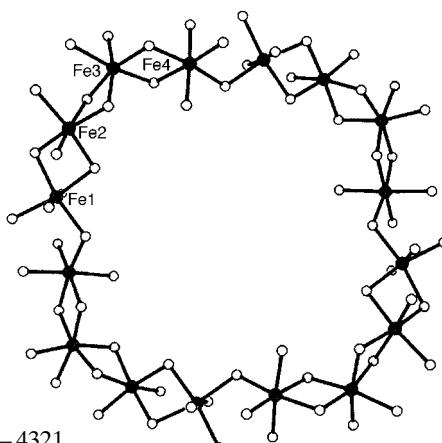
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4316–4318

J. E. Golden, J. Aubé\* ..... 4492–4494

A Combined Intramolecular Diels–Alder/Intramolecular Schmidt Reaction: Formal Synthesis of  $(\pm)$ -Stenine

**Stichwörter:** Diels-Alder-Reaktionen · Dominoreaktionen · Lactame · Naturstoffe · Ringerweiterungen

**Stabile Radreifen:** Die Synthese, Struktur und magnetischen Eigenschaften von zwei neuartigen Eisen-„Rädern“ werden beschrieben. Hierbei handelt es sich um die ersten trägerlosen octa- und hexadecametallischen (siehe Bild) ringförmigen Eisenverbindungen.



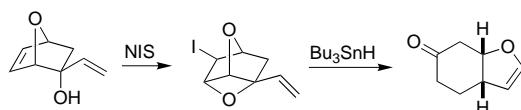
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4318–4321

L. F. Jones, A. Batsanov, E. K. Brechin,\*  
D. Collison,\* M. Helliwell, T. Mallah,  
E. J. L. McInnes, S. Piligkos ..... 4494–4497

Octametallic and Hexadecametallic Ferric Wheels

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Eisen · EPR-Spektroskopie · Magnetische Eigenschaften · Metall-Metall-Wechselwirkungen

**Eine radikale Alternative** zur anionischen Oxy-Cope-Umlagerung verläuft im Gegensatz zur sigmatropen Umlagerung über einen nichtkonzertierten Fragmentierungs-Cyclisierungs-Prozess, der unabhängig von der Konfiguration der Edukte ist (siehe Schema; NIS = *N*-Iodsuccinimid).



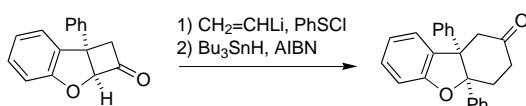
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4321–4323

R. Chuard, A. Giraud,  
P. Renaud\* ..... 4497–4499

A Radical Alternative to the Anionic Oxy-Cope Rearrangement

**Stichwörter:** Dominoreaktionen · Radikalreaktionen · Sigmatrope Umlagerungen

**Die Ringerweiterung von Cycloalkanonen um zwei C-Atome** kann auch zweistufig erfolgen. Das hier beschriebene Verfahren beruht auf einer ungewöhnlichen Kaskadenreaktion aus einer [2,3]-sigmatropen Umlagerung (Mislow-Braverman-Evans-Umlagerung) eines allylischen Sulfoxids und einem radikalischen Fragmentierungs-Cyclisierungs-Prozess (siehe Schema; AIBN = Azobisisobutyronitril).



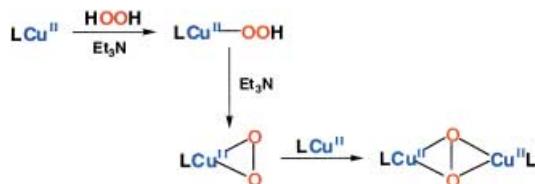
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4323–4325

R. Chuard, A. Giraud,  
P. Renaud\* ..... 4499–4501

Allyl Sulfoxides as Precursors for Radical Two-Carbon Ring Expansion of Cyclobutanones

**Stichwörter:** Ketone · Radikalreaktionen · Ringerweiterungen · Sigmatrope Umlagerungen · Sulfoxide

**Ein einkerniger ( $\eta^2$ -Peroxo)kupfer(II)-Komplex** entsteht bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einem Kupfer(II)-Komplex, der durch einen dreizähnigen Pyridylethylaminliganden stabilisiert ist (siehe Schema). Die Bildung dieser ungewöhnlichen Zwischenstufe kann bei  $-90^\circ\text{C}$  durch EPR- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden.



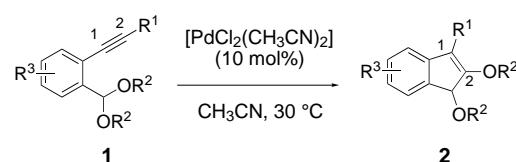
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4325–4328

T. Osako, S. Nagatomo, Y. Tachi,  
T. Kitagawa, S. Itoh\* ..... 4501–4504

Low-Temperature Stopped-Flow Studies on the Reactions of Copper(II) Complexes and  $\text{H}_2\text{O}_2$ : The First Detection of a Mononuclear Copper(II)-Peroxo Intermediate

**Stichwörter:** Kupfer · Ligandeneffekte · Peroxide · Reaktionskinetik · Stopped-Flow-Untersuchungen

**Aktivierte Ether:** Die gezeigte Reaktion des Dialkylacetals **1** zum Carboalkoxylierungsprodukt **2** verläuft in moderaten bis guten Ausbeuten. Mechanistische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktion über die Addition einer acetalischen C-O-Bindung an die C-C-Dreifachbindung und eine beispiellose Umlagerung eines Alkinylsubstituenten verläuft.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4328–4331

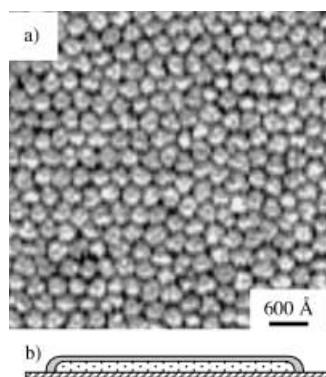
I. Nakamura, G. B. Bajracharya,  
Y. Mizushima,  
Y. Yamamoto\* ..... 4504–4507

Indenol Ether Formation from Aryl Alkynes Bearing *ortho*-Acetals: An Unprecedented Rearrangement in Palladium-Catalyzed Carboalkylation

**Stichwörter:** Acetale · Alkine · Palladium · Synthesemethoden · Umlagerungen

**Ein kleines nichtpolares Amphiphil**, das teilfluorierte Alkan  $C_8F_{17}C_{16}H_{33}$ , bildet monodisperse Micellen [ca. 300 Å Durchmesser; siehe Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme (a)], in denen die fluorierten Gruppen nach außen gerichtet sind. Mithilfe eines Scheibenmodells (b) gelingt es, die Molekellengröße anhand der Länge der fluorierten und nichtfluorierten Gruppen solcher Moleküle vorherzusagen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4331–4334



M. Maaloum, P. Muller,  
M. P. Krafft \* ..... 4507–4510

Monodisperse Surface Micelles of Nonpolar Amphiphiles in Langmuir Monolayers

**Stichwörter:** Amphiphile • Micellen • Monoschichten • Selbstorganisation • Teilfluorierte Alkane

**Attraktive Alternativen zu konventionellen** Kontrastmitteln für Anwendungen im Magnetresonanz-Imaging bieten die paramagnetischen CEST(chemical exchange saturation transfer)-Reagentien, deren Wirkung auf dem Sättigungstransfer zu den Protonen des solvatisierenden Wassers beruht. Das Ausmaß des Sättigungstransfers in  $[Ln(\text{dotamGly})]$ -Komplexen (siehe Struktur) hängt vom pH-Wert ab und ist unabhängig von der Konzentration der Reagentien.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4334–4336

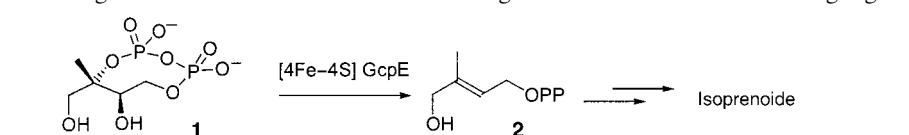


S. Aime,\* D. Delli Castelli,  
E. Terreno ..... 4510–4512

Novel pH-Reporter MRI Contrast Agents

**Stichwörter:** Imaging-Substanzen • Lanthanoide • NMR-Spektroskopie • pH-Sensoren • Sättigungstransfer

 **Eine der letzten Unbekannten** des Methylerythritol-Wegs bei der Isoprenoid-Biosynthese wurde gefunden: Ein [4Fe–4S]-Cluster ist die prothetische Gruppe des GcpE-Protein von *E. coli*. Dieses Enzym spielt eine Rolle bei der Umwandlung von **1** in **2** durch zwei aufeinanderfolgende Ein-Elektronen-Übertragungen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4337–4339

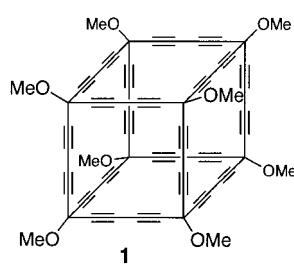
M. Seemann, B. T. S. Bui, M. Wolff,  
D. Tritsch, N. Campos, A. Boronat,  
A. Marquet, M. Rohmer \* ..... 4513–4515

Isoprenoid Biosynthesis through the Methylerythritol Phosphate Pathway: The (E)-4-Hydroxy-3-methylbut-2-enyl Diposphosphate Synthase (GcpE) is a [4Fe–4S] Protein

**Stichwörter:** Biosynthesen • Elektronentransfer • Enzyme • Isoprenoide

 **Die formale Insertion** von Buta-1,3-diindyl-Einheiten in die zwölf C-C-Einzelbindungen von Octamethoxy cuban **1**. Die Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometrie zeigt, dass **1** leicht seine acht MeO-Gruppen abgibt und sich anschließend in Fullerene-Ionen umlagert, die im Positivionenmodus unter Fullerenkoaleszenz reagieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4339–4343



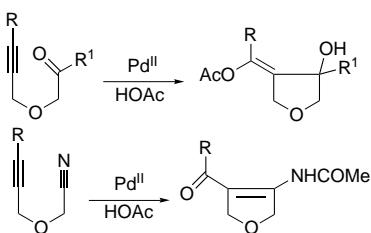
P. Manini, W. Amrein, V. Gramlich,  
F. Diederich \* ..... 4515–4519

Expanded Cubane: Synthesis of a Cage Compound with a  $C_{56}$  Core by Acetylenic Scaffolding and Gas-Phase Transformations into Fullerenes

**Stichwörter:** Alkine • Cubane • Fullerene • Käfigverbindungen • Massenspektrometrie



**Die Insertion von Carbonyl- oder Nitril-Einheiten** in eine Palladium-Kohlenstoff-Bindung lässt sich unter milden Bedingungen mit einem Pd<sup>II</sup>-Katalysatorsystem erreichen, das ohne organometallische Reagentien, Redoxsysteme oder sonstige Additive auskommt (siehe Schema). Mit einer großen Bandbreite von funktionalisierten Alkinen werden die Cyclisierungsprodukte in hohen Ausbeuten erhalten.



L. Zhao, X. Lu\* ..... 4519–4521

Pd<sup>II</sup>-Catalyzed Cyclization of Alkynes Containing Aldehyde, Ketone, or Nitrile Groups Initiated by the Acetoxypalladation of Alkynes

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4343–4345



Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

**Stichwörter:** Carbonylliganden · Insertionen · Nitrilgruppen · N-Liganden · Palladium

\* Korrespondenzautor



## BÜCHER

**Handbook of Vibrational Spectroscopy**

John M. Chalmers, Peter R. Griffiths

*H. Bettermann* ..... 4523

**Near-Infrared Spectroscopy**

H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise

*R. Salzer* ..... 4524

**Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry**

Allen J. Bard, Martin Stratmann, Stuart Licht

*H. Kisch* ..... 4525

**Optical Sensors and Switches**

V. Ramamurthy, Kirk S. Schanze

*G. Orellana* ..... 4526

**Pharmacokinetics and Metabolism in Drug Design**

Dennis A. Smith, Han van de Waterbeemd, Don K. Walker

*J. Maas* ..... 4527

**Chemical Properties of Material Surfaces**

Marek Kosmulski

*W. von Rybinski* ..... 4527



## WEB SITES

<http://www.proweb.org/kinesin/>

Immer in Bewegung

*G. Lattanzi* ..... 4529

## SERVICE

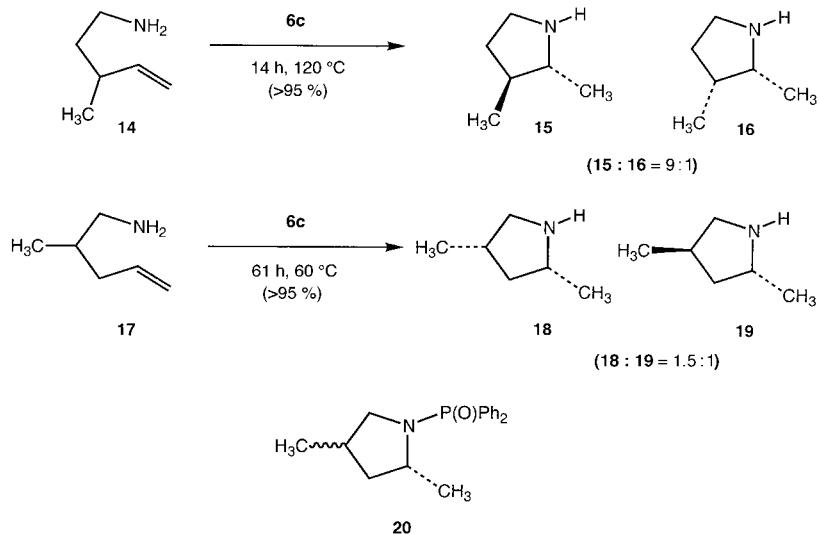
• VIPs	4332	• Autorenregister	4531
• Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	4345–4347	• Vorschau	4532
• Stichwortregister	4530		

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

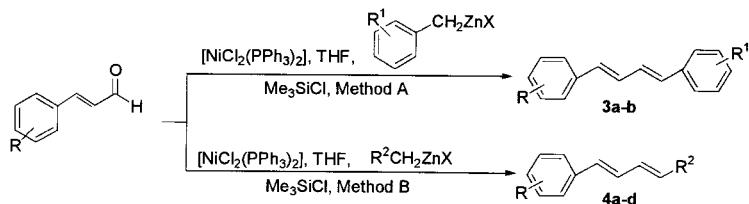
Heft 21, 2002 wurde am 31. Oktober online veröffentlicht.

In dem Aufsatz von **A. Schnepf** und **H. Schnöckel** in Heft 19, **2002**, S. 3683–3704, wurden in Abschnitt 4.4.2 versehentlich zwei Formelnummern vertauscht. Richtig hat der Cluster  $[\text{Ga}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$  die Nummer **22** und der Cluster  $[\text{Ga}_{10}(\text{SiBu}_3)_6]^-$  die Nummer **23**.

In der Zuschrift von **Y. K. Kim** und **T. Livinghouse** in Heft 19, **2002**, S. 3797–3799, sind auf den Reaktionspfeilen in Schema 4 die falschen Verbindungsnummern gedruckt: Anstelle von **6f** muss es zweimal **6c** lauten. Die Redaktion bittet um Entschuldigung für diesen Fehler.



In der Zuschrift von **J.-X. Wang et al.** in Heft 15, **2002**, S. 2881–2884, hätte der untere Teil von Schema 1 folgendermaßen dargestellt werden sollen:



Des Weiteren unterscheiden sich die in Schema 2 mit **1–8** bezeichneten Verbindungen von den entsprechend nummerierten Verbindungen im Haupttext, in der Experimental Section oder den Hintergrundinformationen.