

Web Sites

Die tmRNA-Website _____ 738

Zwei auf einen Streich

Christian Hammann, Wolfgang Nellen

Bücher

Science of Synthesis _____ 739

Ian Fleming

rezensiert von H. Schmidbaur

Modern Arene Chemistry _____ 740

Didier Astruc

rezensiert von S. R. Waldvogel

Energierévolution Brennstoffzelle — 741

Martin Pehnet

rezensiert von M. Waidhas

Highlights

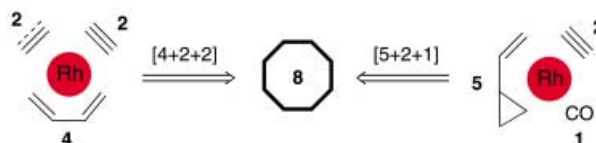
Mittlere Ringe und Cycloadditionen

M. Murakami* _____ 742–744

Neue katalytische Dreikomponenten-Cycloadditionen zur Synthese achtegliedriger Carbocyclen

Stichwörter:

Cycloadditionen · Homogene Katalyse · Mehrkomponenten-Reaktionen · Mittlere Ringe · Rhodium



Die Summe beträgt jeweils 8 – zwei Dreikomponenten- $[m+n+o]$ -Cycloadditionen bieten neuartige Synthesemöglichkeiten für achtegliedrige Carbocyclen (siehe Schema; $m, n, o = 4, 2, 2$ oder $5, 2, 1$). Das Rhodiumzentrum dient dabei als

Templat und bringt die drei Komponenten in die erforderliche Anordnung für die gewünschte Cycloaddition. Dadurch werden mit guter Atomökonomie anderweitig schwer zugängliche achtegliedrige Carbocyclen in einem einzigen Schritt erhalten.

Essays

Wissenschaftsgeschichte

L. Jaenicke,
F. W. Lichtenthaler* _____ 746–750

Ein Kaiser-Wilhelm-Institut für Köln!
Emil Fischer, Konrad Adenauer und die Meirowsky-Stiftung

Stichwörter:

Emil Fischer · Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft · Wissenschaftsgeschichte

Eigentlich war es beschlossene Sache zwischen Emil Fischer (links) und Konrad Adenauer (rechts), aber warum das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physiologie dann doch nicht in Köln gebaut wurde, wird vor dem geschichtlichen Hintergrund erläutert.



Aufsätze

Antibiotika-Biosynthese

B. K. Hubbard,*
C. T. Walsh* _____ 752–789

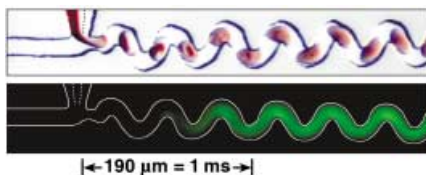
Der Aufbau von Vancomycin: so macht es die Natur

Stichwörter:

Antibiotika · Biosynthese · Glycopeptide · Naturstoffe



Alle guten Dinge sind drei: Aminosäure-Monomere synthetisieren, zusammenbauen und vernetzen sind die drei Phasen, in die die Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika unterteilt werden können (hier ist Vancomycin (blau) gebunden an ein Peptid (orange und rot) dargestellt). Die Klärung des Reaktionsverlaufs bietet faszinierende Möglichkeiten, Antibiotika mit bisher unbekannten Eigenschaften zugänglich zu machen.



Mischen in Millisekunden und Transportieren ohne Dispersion werden durch nichtstationäre Strömungen erreicht, die

in Tropfen von rund 60 pL ausgelöst werden, die durch gekrümmte Mikrokanäle wandern (oberes Bild). Fluoreszenz kann genutzt werden, um das Durchmischen zu verfolgen (unteres Bild) oder Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen. Im Prinzip lassen sich durch das Zusammenführen und Aufspalten von Strömen solcher Tropfen beliebig komplexe Reaktionsnetzwerke erzeugen.

Zuschriften

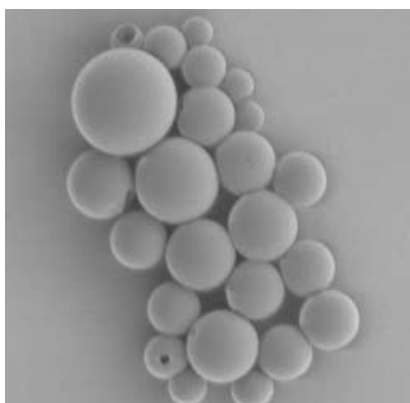
Hochdurchsatzmessungen

H. Song, J. D. Tice,
R. F. Ismagilov* ————— 792–796

A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time

Stichwörter:

Analytische Methoden · Mikroreaktoren · Mikroströmungstechnik · Reaktionskinetik · Reaktionsnetzwerke



Spontane Vesikelbildung sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser wurde bei Stab-Knäuel-Diblockcopolymeren mit Thiophen-Einheiten beobachtet. Die Thiophen-Einheiten an der Oberfläche der Aggregate können unter Bildung „polymerisierter“ Vesikel verknüpft werden (siehe Bild und Titelbild). In die Vesikel können Enzyme eingeschlossen werden, wodurch katalytisch aktive Mikroreaktoren erhalten werden, deren Hülle für Substratmoleküle durchlässig ist.

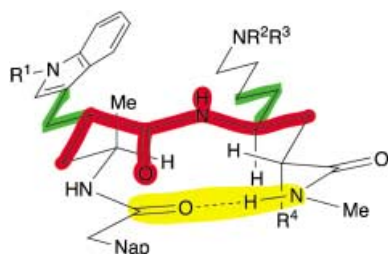
Spontane Vesikelbildung

D. M. Vriezema, J. Hoogboom, K. Velonia,
K. Takazawa, P. C. M. Christianen,
J. C. Maan, A. E. Rowan,*
R. J. M. Nolte* ————— 796–800

Vesicles and Polymerized Vesicles from Thiophene-Containing Rod-Coil Block Copolymers

Stichwörter:

Blockcopolymere · Enzyme · Polyisocyanide · Vesikel



Ein einfaches, offenkettiges γ -Dipeptid-derivat (siehe Bild; Nap = Naphthyl) mit nur drei Amidbindungen kann das 14-mer Peptidhormon Somatostatin imitieren. Überraschenderweise wurden die höchsten Affinitäten für humane Rezeptoren ($K_D \approx 0.5 \mu\text{M}$) beobachtet, wenn die „obligatorischen“ Trp- und Lys-Seitenketten sterisch anspruchsvolle Substituenten enthalten.

Somatostatin-Mimetika

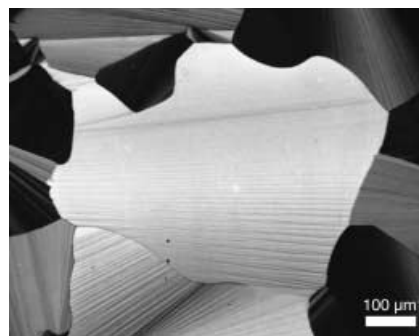
D. Seebach,* L. Schaeffer, M. Brenner,
D. Hoyer ————— 800–802

Design and Synthesis of γ -Dipeptide Derivatives with Submicromolar Affinities for Human Somatostatin Receptors

Stichwörter:

Hormone · Peptide · Peptidmimetika · Somatostatin

Nachbildung von Textur und Anisotropie des Templats durch Elektropolymerisation von 3,4-Ethyldioxythiophen (EDOT) innerhalb eines hexagonalen lyotropen Flüssigkristalls führte zur Bildung von doppelbrechenden leitfähigen Polymerfilmen (siehe Bild). Durch Verwendung eines selbstorganisierten Templats zur Steuerung der Molekülorientierung konnten leitfähige Polymere mit verbesserten elektronischen und optischen Eigenschaften erhalten werden.



Gerichtete Elektropolymerisation

J. F. Hulvat, S. I. Stupp* ————— 802–805

Liquid-Crystal Templating of Conducting Polymers

Stichwörter:

Amphiphile · Elektrochemie · Flüssigkristalle · Polymerisationen · Selbstorganisation





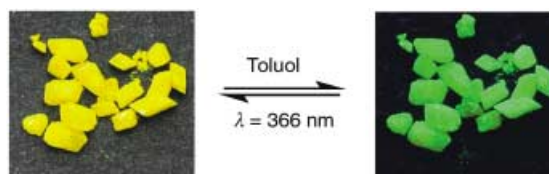
Festkörper-Chemosensor für Toluol

Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt,
H. Ihmels, D. Stalke* — 807–811

Einkristalle des disubstituierten Anthracens 9,10-(Ph₂P=S)₂C₁₄H₈ detektieren selektiv und reversibel Toluol durch Festkörper-Fluoreszenz-Emission

Stichwörter:

Arene · Chromophore · Fluoreszenzspektroskopie · Lumineszenz · Phosphane



Nicht durch π -Stapelung, sondern durch C–H... π -Ringzentrum-Wechselwirkung wird die Fluoreszenz-Emission hervorgerufen, die erstmals bei einem heteromolekularen Excimer-Komplex beobachtet wurde. Bei diesem ist Toluol senkrecht zu

einem Ph₂P(S)-disubstituierten Anthracen-Chromophor ausgerichtet, und die selektive Erkennung von Toluol (siehe Bild) ist auf dieser Grundlage möglich; Benzol wird z. B. nicht erkannt.

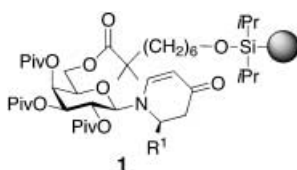
Chirale Piperidinderivate

G. Zech, H. Kunz* — 811–814

Stereoselektive Festphasensynthese von chiralen Piperidinderivaten an einem immobilisierten Galactoseauxiliar

Stichwörter:

Chirale Auxiliare · Festphasensynthesen · Kohlenhydrate · Konjugierte Additionen · Stickstoffheterocyclen



Die fluordlabile Verankerung eines Galactosylamins gestattet die erste stereoselektive kombinatorische Synthese von Didehydropiperidinonen **1** an fester Phase. Die Piperidinderivate entstehen durch asymmetrische Domino-Mannich-Michael-Reaktion bei Raumtemperatur und werden nach Abspaltung vom polymeren Träger in hohen Ausbeuten, Diastereomerenverhältnissen und Reinheiten erhalten (Piv = Pivaloyl = *t*BuCO).

Einzähnige P-Liganden

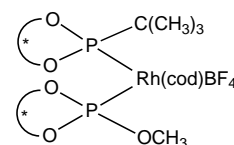
M. T. Reetz,* T. Sell, A. Meiswinkel,
G. Mehler — 814–817

Ein neuartiges Prinzip in der kombinatorischen asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse: Mischungen von chiralen einzähnigen P-Liganden

Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Hydrierungen · Kombinatorische Chemie · Phosphor · Rhodium

Bei der Rh-katalysierten Olefinhydrierung führt die Mischung von zwei verschiedenen chiralen einzähnigen P-Liganden im Katalysator (z. B. Phosphonit/Phosphit-Kombination, siehe Formel; cod = 1,5-Cyclooctadien) zu deutlich höheren Enantioselektivitäten als die reinen Liganden selbst.



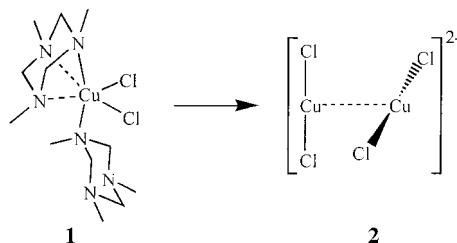
Cu-Cu-Wechselwirkungen

R. D. Köhn,* G. Seifert, Z. Pan,
M. F. Mahon,
G. Kociok-Köhn — 818–820

Reaktionen von Triazacyclohexanen mit CuCl₂: ein Dimer aus zwei [CuCl₂][–]-Ionen mit Cu-Cu-Wechselwirkung

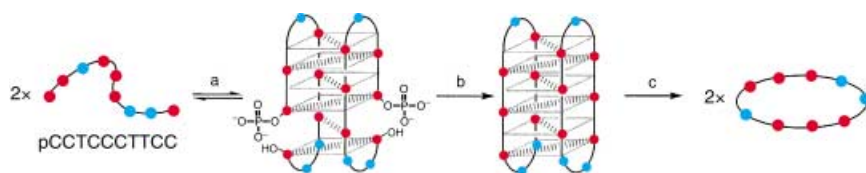
Stichwörter:

Heterocyclen · Kupfer · N-Liganden · Oxidationen · Strukturaufklärung



Kontakte anderer Art: ausschließlich cuprophile Wechselwirkungen wurden im [Cu^ICl₂][–]-Dimer **2** nachgewiesen, das

durch interne Reduktion des oktaedrischen Cu^{II}-Komplexes mit annähernd unbesetzten *cis*-Positionen, **1**, entstand.



Selbsterkennung und nicht Komplementarität ist für die Selbstorganisation (a) zweier cytosinreicher Oligodesoxynucleotide in das gezeigte kompakte i-Motiv entscheidend (C-C⁺-Basenpaare als dunkle Kreise). Wenn der 5'-terminale

Phosphatrest aktiviert wird, bilden sich Phosphodiesterbindungen zwischen den Termini der linearen Sequenzen, und somit zwei ringförmige Oligodesoxynucleotide (b), die bei Denaturierung „dissoziieren“ (c).

Oligonucleotidringe

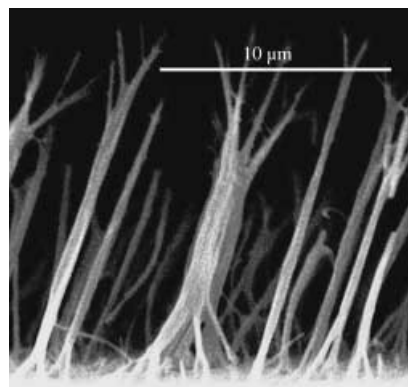
D. Liu, J. Chen, A. H. F. Lee, L. M. C. Chow, A. S. C. Chan,* T. Li* — 821–823

Small Circular Oligodeoxynucleotides Achieved from Self-Assembling Entities

Stichwörter:

DNA-Strukturen · Oligonucleotide · Selbstorganisation

Poly(vinylalkohol), ein inhärent amphiphiles Material, kann nach Abscheidung auf einer Aluminiumoxidmembran in Form von Nanofasern (siehe Bild) als superhydrophobe Oberfläche wirken. Die Anordnung der hydrophoben und hydrophilen funktionellen Gruppen sowohl auf der Oberfläche als auch innerhalb des Materials hat einen markanten Einfluss auf die Oberflächenaktivität.



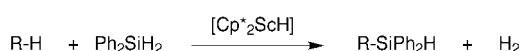
Superhydrophobe Nanofasern

L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu,* L. Jiang,* D. Zhu — 824–826

Creation of a Superhydrophobic Surface from an Amphiphilic Polymer

Stichwörter:

Amphiphile · Elektronenmikroskopie · Nanostrukturen · Oberflächenchemie · Templatsynthesen



C-H-Aktivierung mit Scandium: Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{ScCH}_3]$ (**1**, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit MesSiH_3 ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$) führte über eine ungewöhnliche σ -Bindungs-Metathese zum Scandium-Silyl-Komplex $[\text{Cp}^*\text{ScSiH}_2\text{Mes}]$ (**2**), der zur Aktivierung der C-H-Bindungen von Benzol und Methan in der Lage ist. Aus **1** oder

2 ist der Komplex $[\text{Cp}^*\text{ScH}]$ zugänglich, der in Gegenwart eines Überschusses an Ph_2SiH_2 die Dehydrosilylierung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bewirkt, darunter Methan (siehe Schema; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5, \text{CH}=\text{CMe}_2$) – die erste katalytische Methanfunktionalisierung durch σ -Bindungs-Metathese.

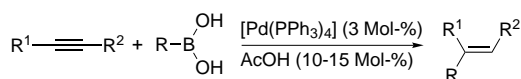
Katalytische Methanaktivierung

A. D. Sadow, T. D. Tilley* — 827–829

Catalytic Functionalization of Hydrocarbons by σ -Bond-Metathesis Chemistry: Dehydrosilylation of Methane with a Scandium Catalyst

Stichwörter:

C-H-Aktivierung · Homogene Katalyse · Methan · Scandium · Silane



Gelingt auch ohne Base: Ausgezeichnete Ausbeuten werden bei der Addition von Organoboronsäuren an Alkine unter milden Reaktionsbedingungen in Gegenwart

von Palladiumkatalysatoren erhalten (siehe Schema). Anders als die Suzuki-Kreuzkupplungen verläuft diese Reaktion in saurer Lösung.

Palladium-katalysierte Additionen

C. H. Oh,* H. H. Jung, K. S. Kim, N. Kim — 829–832

The Palladium-Catalyzed Addition of Organoboronic Acids to Alkynes

Stichwörter:

Additionen · Alkine · Homogene Katalyse · Organoboronsäure · Palladium



Von Ethen zu 1-Hexen

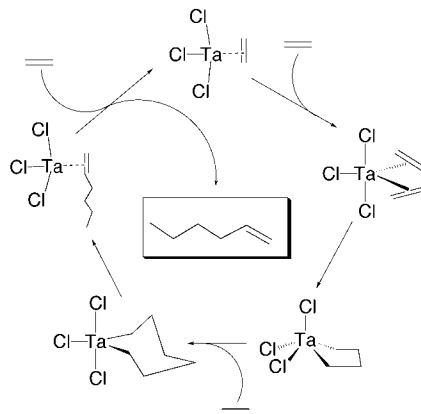
Z.-X. Yu, K. N. Houk* **832–835**

Why Trimerization? Computational Elucidation of the Origin of Selective Trimerization of Ethene Catalyzed by $[\text{TaCl}_3(\text{CH}_3)_2]$ and An Agostic-Assisted Hydride Transfer Mechanism

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Agostische Wechselwirkungen · Alkene · Ethyltrimerisierung · Tantal

Denn nur dann kann eine relativ schnelle, durch agostische Wechselwirkung unterstützte Wasserstoffverschiebung die Produktbildung unterstützen. Das ist die Antwort auf die Frage im Titel, und sie folgt aus einer theoretischen Analyse des gezeigten Katalysezyklus sowie seiner Alternativen für die Dimerisierung, Tetramerisierung und höhere Oligomerisierung.



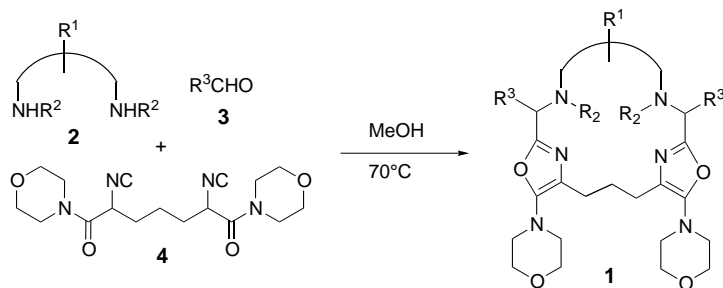
Funktionelle Cyclophane

P. Janvier, M. Bois-Choussy, H. Bienaymé, J. Zhu* **835–838**

A One-Pot Four-Component (ABC_2) Synthesis of Macrocycles

Stichwörter:

Cyclophane · Isocyanid-Liganden · Makrocyclen · Mehrkomponenten-Reaktionen · O-Liganden



Die Knüpfung von sechs Bindungen gelingt in einer Eintopf-Reaktion unter gleichzeitiger Bildung von zwei Oxazolgruppen als Teil eines neuen Makrocyclus. Einfaches Mischen eines Diamins 2 und eines Aldehyds 3 (im Molverhältnis 1:2) in

MeOH bei Raumtemperatur mit anschließender Zugabe von Diisocyanacetamid 4 und Erhitzen unter Rückfluss macht das symmetrische Cyclophane 1 in guten Ausbeuten zugänglich.



Thorium-Naphthalin-Komplexe

I. Korobkov, S. Gambarotta,* G. P. A. Yap **838–842**

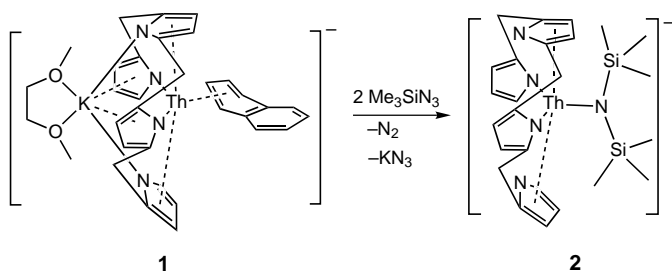
The First Thorium Arene Complex: A Divalent Synthone

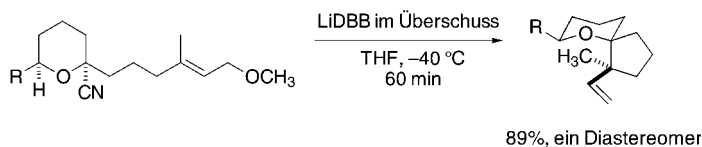
Stichwörter:

Actinoide · Arenliganden · Makrocyclische Liganden · N-Liganden · Thorium

Ein hochreaktiver Thorium-Naphthalin-Komplex, 1- $[\text{Li}(\text{dme})_3]$, wurde durch Reduktion einer Th^{IV} -Vorstufe mit $\text{Li}(\text{Naph-}$

thalin) synthetisiert. Der Komplex, der als Th^{II} -Synthon aufgefasst wird, reagiert mit Me_3SiN_3 zu dem Thoriumsilazanat 2.





Eine neue Ringbildungsreaktion wurde entwickelt; hierbei dienen Nitrile als Synthone für 1,1-Dianionen, die mit Biselektrophilen umgesetzt werden. Die Cyclisierungen verlaufen mit hoher Diastereo-

selektivität und ermöglichen dabei die selektive Bildung zweier benachbarter Stereozentren (siehe Schema; LiBDD = Lithium(di-*tert*-butylbiphenylid)).

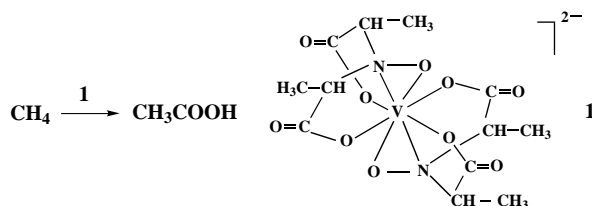
Tetrahydropyran-Spiroverbindungen

S. D. Rychnovsky,*
L. R. Takaoka 842–844

Spiroannulation by Alkylation and Reductive Cyclization of Nitriles

Stichwörter:

Anellierungen · Cyclisierungen · Diastereoselektivität · Reduktionen · Spiroverbindungen



Seine biologische Rolle ist noch unklar, dennoch zeichnen sich für den natürlich vorkommenden Vanadiumkomplex Amavadin (1) bereits industrielle Anwendungen ab: Amavadin (und ebenso andere V^{IV} - und V^{V} -Komplexe mit N,O- und O,O-

Liganden) können die direkte Umwandlung von Methan in Essigsäure katalysieren – die Reaktion verläuft in Abwesenheit von CO unter sehr milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten (siehe Schema).

Carboxylierung von Methan

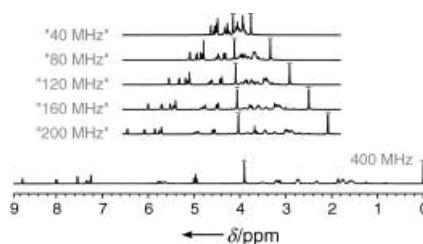
P. M. Reis, J. A. L. Silva, A. F. Palavra,
J. J. R. Fraústo da Silva,*
T. Kitamura, Y. Fujiwara,
A. J. L. Pombeiro* 845–847

Single-Pot Conversion of Methane into Acetic Acid in the Absence of CO and with Vanadium Catalysts Such As Amavadin

Stichwörter:

Carboxylierungen · C-H-Aktivierung · Methan · Vanadium

Die Nachahmung eines Niedrigfeld-NMR-Spektrometers – eine auf den ersten Blick vielleicht eigenartige Idee – könnte in vielen Labors eine große Hilfe sein. Denn häufig sind so „altmodische“ Spektrometer nicht mehr verfügbar, um beispielsweise die mittlere Evolution der chemischen Verschiebung während der Aufnahme eines NMR-Signals zu verlangsamen und so die Stärke der Spin-Spin-Kopplung und die Wirkungen chemischen Austauschs zu beeinflussen. Die gezeig-



ten Chininspektren wurden mit der hier vorgestellten NMR-Technik erhalten.

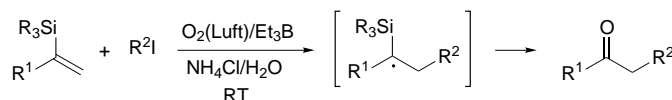
Niedrigfeld-NMR-Spektroskopie

G. A. Morris,* N. P. Jerome,
L.-Y. Lian 847–849

Real-Time Chemical-Shift Scaling in High-Resolution NMR Spectroscopy

Stichwörter:

Chemischer Austausch · NMR-Spektroskopie · Skalieren · Strukturaufklärung



Luft und Wasser werden für eine intermolekulare Tandemreaktion aus Radikalladdition und Oxidation benötigt, mit der sich Alkenylsilane in eine Vielzahl von Ketonen überführen lassen. 2-Silyl-1-alkene reagieren mit unterschiedlichen kohlenstoffzentrierten Radikalen in guten Ausbeuten zu Carbonylverbindungen

(siehe Schema). Dabei handelt es sich um eine neuartige oxidative Umformung von Organosiliciumverbindungen mit molekularem Sauerstoff als Oxidans. $\text{R}_3\text{Si} = \text{MePh}_2\text{Si}$, Me_2PhSi ; $\text{R}^1 = \text{Me}$, Ph , CO_2Me , SiMe_2Ph ; $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{COR}'$ ($\text{R}' = \text{OBn}$, NEt_2 , OnBu , Ph), C_6F_{13} .

C-C-Kupplungen

J. Kondo, H. Shinokubo,*
K. Oshima* 849–851

From Alkenylsilanes to Ketones with Air as the Oxidant

Stichwörter:

C-C-Kupplungen · Oxidationen · Radikalreaktionen · Tandemreaktionen · Vinylsilane



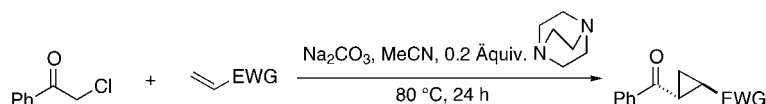
Organokatalytische Cyclopropanierung

C. D. Papageorgiou, S. V. Ley,
M. J. Gaunt* 852–855

Organic-Catalyst-Mediated
Cyclopropanation Reaction

Stichwörter:

Asymmetrische Synthesen · Cyclo-
propanierungen · Diastereoselektivität ·
Organokatalyse · Ylide



Cyclopropanierung mit Ammoniumyliden
überführt elektronenarme Alkene in einem
katalytischen Prozess in guten Ausbeuten
in *trans*-Cyclopropane (siehe Schema;
EWG = Elektronen ziehende Gruppe). Die

Reaktion lässt sich auch in einer hoch-
enantioselektiven Version durchführen,
wenn stöchiometrische Mengen eines
chiralen tertiären Amins eingesetzt wer-
den.



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).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift
Angewandte Chemie in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister 856

Autorenregister 857

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 858–859

Vorschau 861

Berichtigung

In der Zuschrift von T. Mizuta, T. Nakazono und K. Miyoshi in Heft 20, 2002, S. 4053–4054, wurde die chemische Verschiebung in den
³¹P-NMR-Daten falsch angegeben. Der korrekte Wert für Verbindung 4 ist δ = 94.9 und nicht δ = – 8.4 ppm