

## 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
Energierevolution Brennstoffzelle ————— 741	Martin Pehnet	rezensiert von M. Waidhas

## Highlights

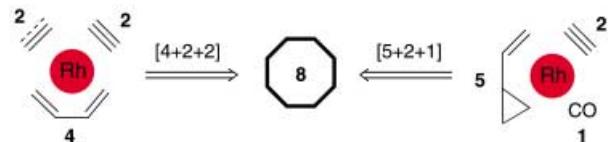
### Mittlere Ringe und Cycloadditionen

M. Murakami\* ————— 742–744

Neue katalytische Dreikomponenten-Cycloadditionen zur Synthese achtgliedriger 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 achtgliedrige 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 achtgliedrige Carbocyclen in einem einzigen Schritt erhalten.

## Essays

### Wissenschaftsgeschichte

L. Jaenicke,  
F. W. Lichtenhaller\* ————— 746–750

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

**Stichwörter:**

Emil Fischer · Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft · Wissenschaftsgeschichte



## Aufsätze

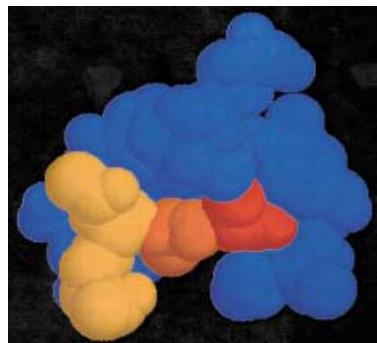
### Antibiotika-Biosynthese

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

Der Aufbau von Vancomycin: so macht es die Natur

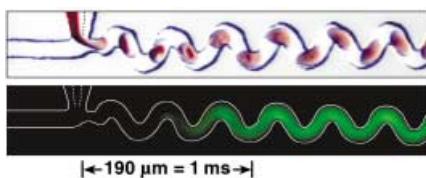
**Stichwörter:**

Antibiotika · Biosynthese · Glycopeptide · Naturstoffe



Aller 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.

## Zuschriften



**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.

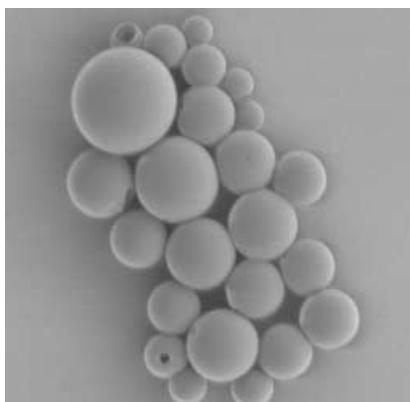
### Hochdurchsatzmessungen

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-Diblockcopolymern 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, offenketiges  $\gamma$ -Dipeptid-derivat** (siehe Bild; Nap = Naphthyl) mit nur drei Amidbindungen kann das 14-meric 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

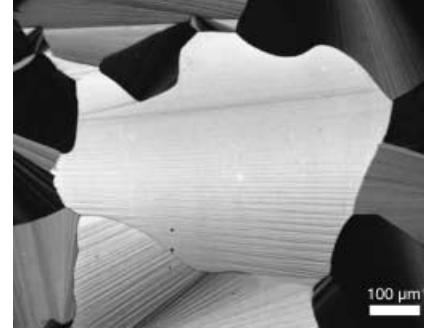
D. Seebach,\* L. Schaeffer, M. Brenner,  
D. Hoyer **800–802**

Design and Synthesis of  $\gamma$ -Dipeptide Derivatives with Submicromolar Affinities for Human Somatostatin Receptors

#### Stichwörter:

Hormone · Peptide · Peptidmimetika · Somatostatin

**Nachbildung von Textur und Anisotropie des Templaats** durch Elektropolymerisation von 3,4-Ethyldioxithiophen (EDOT) innerhalb eines hexagonalen lyotropen Flüssigkristalls führte zur Bildung von doppelbrechenden leitfähigen Polymerfilmen (siehe Bild). Durch Verwendung eines selbstorganisierten Templaats zur Steuerung der Molekülorientierung könnten 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



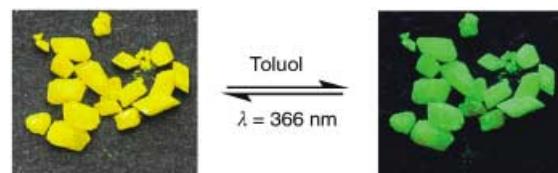
## Festkörper-Chemosensor für Toluol

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

Einkristalle des disubstituierten Anthracens 9,10-(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>8</sub> detektieren selektiv und reversibel Toluol durch Festkörper-Fluoreszenz-Emission

### Stichwörter:

Arene · Chromophore · Fluoreszenzspektroskopie · Lumineszenz · Phosphane



**Nicht durch  $\pi$ -Stapelung**, sondern durch C—H··· $\pi$ -Ringzentrum-Wechselwirkung wird die Fluoreszenz-Emission hervorgerufen, die erstmals bei einem heteromolekularen Excimer-Komplex beobachtet wurde. Bei diesem ist Toluol senkrecht zu

einem Ph<sub>2</sub>P(S)-disubstituierten Anthracen-Chromophor ausgerichtet, und die selektive Erkennung von Toluol (siehe Bild) ist auf dieser Grundlage möglich; Benzol wird z. B. nicht erkannt.

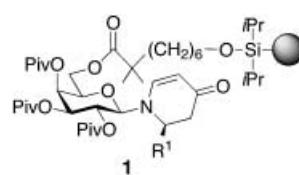
## Chirale Piperidinderivate

G. Zech, H. Kunz\* ————— 811–814

Stereoselektive Festphasensynthese von chiralen Piperidinderivaten an einem immobilisierten Galactoseauxiliar

### Stichwörter:

Chirale Auxiliare · Festphasensynthesen · Kohlenhydrate · Konjugierte Additionen · Stickstoffheterocyclen



Die fluoridlabile 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, Diastereomerieverhältnissen und Reinheiten erhalten (Piv = Pivaloyl = tBuCO).

## Einzähnige P-Liganden

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

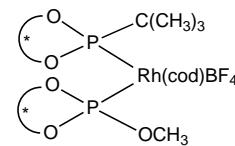
Ein neuartiges Prinzip in der kombinatorischen asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse: Mischungen von chiralen einzähnigen P-Liganden

### 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.



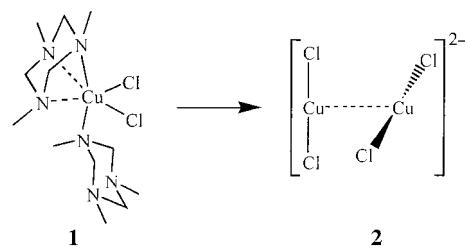
## Cu-Cu-Wechselwirkungen

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

Reaktionen von Triazacyclohexanen mit CuCl<sub>2</sub>: ein Dimer aus zwei [CuCl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen mit Cu-Cu-Wechselwirkung

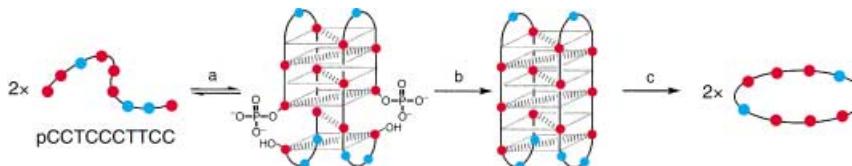
### Stichwörter:

Heterocyclen · Kupfer · N-Liganden · Oxidationen · Strukturaufklärung



**Kontakte anderer Art:** ausschließlich cu-prophile Wechselwirkungen wurden im [Cu<sup>1</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dimer **2** nachgewiesen, das

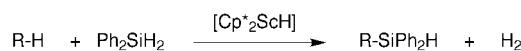
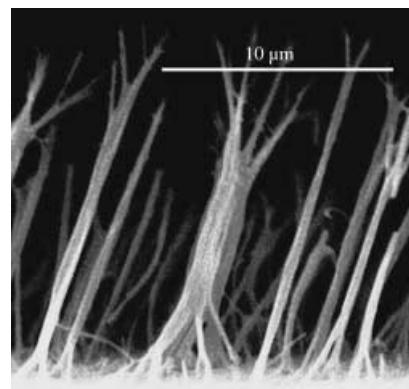
durch interne Reduktion des oktaedrischen Cu<sup>II</sup>-Komplexes mit annähernd unbesetzten *cis*-Positionen, **1**, entstand.



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

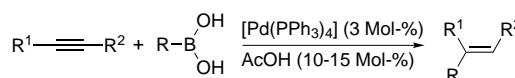
Phosphatrest aktiviert wird, bilden sich Phosphodiesterbindungen zwischen den Termini der linearen Sequenzen, und so mit zwei ringförmige Oligodesoxynukleotide (b), die bei Denaturierung „dissoziiieren“ (c).

**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.



**C-H-Aktivierung mit Scandium:** Die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{ScCH}_3]$  (**1**,  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) mit  $\text{MesSiH}_3$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ) führte über eine ungewöhnliche  $\sigma$ -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  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  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 este katalytische Methanfunktionalisierung durch  $\sigma$ -Bindungs-Metathese.



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

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

## 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

## 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 · Templatssynthesen



## Katalytische Methanaktivierung

A. D. Sadow, T. D. Tilley\* ————— 827–829

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

## Stichwörter:

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



## 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

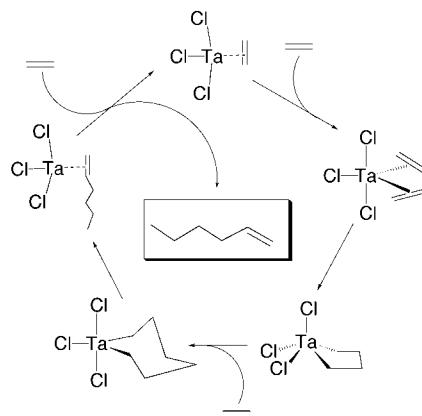
Z.-X. Yu, K. N. Houk\* ————— 832–835

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 · Ethylentrimmerisierung · Tantal

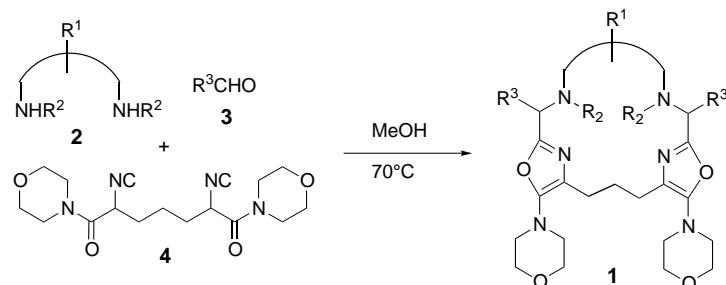
Denn nur dann kann eine relativ schnelle, durch agostische Wechselwirkung unterstützte Wasserstoffverschiebung die Produktbildung unterstützen. Das ist die Antwort auf die Frage im Titel, und sie folgt aus einer theoretischen Analyse des gezeigten Katalysezyklus sowie seiner Alternativen für die Dimerisierung,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



## Funktionelle Cyclophane

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

A One-Pot Four-Component ( $\text{ABC}_2$ ) Synthesis of Macrocycles



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

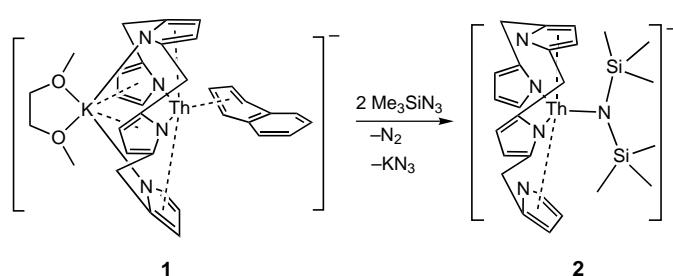
MeOH bei Raumtemperatur mit anschließender Zugabe von Diisocyanacetamid **4** und Erhitzen unter Rückfluss macht das symmetrische Cyclophan **1** in guten Ausbeuten zugänglich.



## Thorium-Naphthalin-Komplexe

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

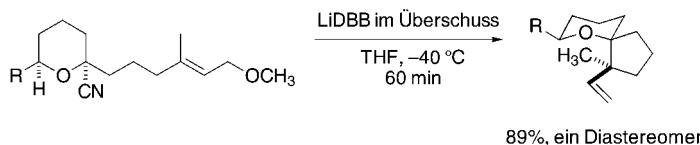
The First Thorium Arene Complex:  
A Divalent Synthon



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

Ein hochreaktiver Thorium-Naphthalin-Komplex, **1**-[Li(dme)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, wurde durch Reduktion einer Th<sup>IV</sup>-Vorstufe mit Li(Naph-

thalin) synthetisiert. Der Komplex, der als Th<sup>II</sup>-Synthon aufgefasst wird, reagiert mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> zu dem Thoriumsilazanat **2**.



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

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

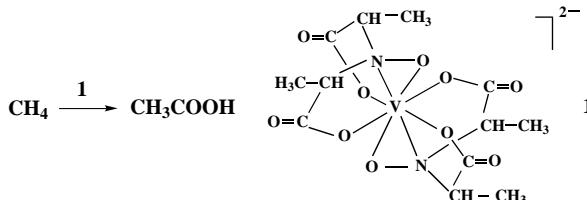
## Tetrahydropyran-Spiroverbindungen

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<sup>IV</sup>- und V<sup>V</sup>-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).

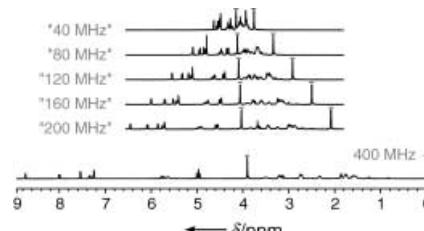
## Carboxylierung von Methan

P. M. Reis, J. A. L. Silva, A. F. Palavra, J. J. R. Fraústo da Silva,\* T. Kitamura, Y. Fujiwara, A. J. L. Pombiro\* ————— 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.

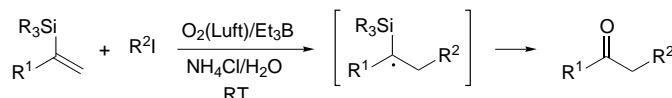
## Niedrigfeld-NMR-Spektroskopie

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. R<sub>3</sub>Si = MePh<sub>2</sub>Si, Me<sub>2</sub>PhSi; R<sup>1</sup> = Me, Ph, CO<sub>2</sub>Me, SiMe<sub>2</sub>Ph; R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>COR' (R' = OBn, NEt<sub>2</sub>, OnBu, Ph), C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>.

## 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



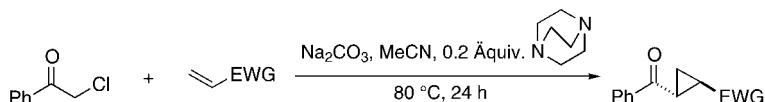
## Organokatalytische Cyclopropanierung

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 werden.



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)).

## 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** **856**

**Autorenregister** **857**

**Inhalt der Schwesternzeitschriften 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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten falsch angegeben. Der korrekte Wert für Verbindung 4 ist  $\delta = 94.9$  und nicht  $\delta = -8.4$  ppm