

## Nachruf

Harry Georg Drickamer  
(1918–2002) 874

Elektronische Phänomene in  
kondensierten Phasen bei hohem Druck

F. Hensel

## Autoren

H. Kessler erhält Philip-Morris-  
Preis 875

T. Fukuyama und P. Wipf für Heterocyclen-  
Chemie ausgezeichnet 875

H. Wiezer neues Mitglied im Kuratorium  
der *Angewandten* 875

## Bücher

Peptides: Chemistry and Biology 876

Norbert Sewald, Hans-Dieter Jakubke

rezensiert von B. Merrifield

Naturwissenschaften um 1800:  
Wissenschaftskultur in Jena-  
Weimar 876

Olaf Breidbach, Paul Ziche

rezensiert von A. Mäcker

Titanium and Zirconium in Organic  
Synthesis 877

Ilan Mark

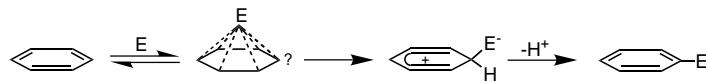
rezensiert von R. Mahrwald

## Highlights

### Aromatische Substitution

D. Lenoir\* 880–883

Neue Ergebnisse zur elektrophilen Substitution von Arenen: Ist der  $\pi$ -Komplex eine wesentliche Zwischenstufe und was ist seine Natur?



**Aromatische Substitution im Detail:** Wie weist man nach, dass der intermediäre Charge-Transfer(CT)-Komplex (siehe Schema) eine wesentliche Zwischenstufe in der elektrophilen Substitution von

Arenen ist und welche Struktur, Natur und Bedeutung hat diese Zwischenstufe? Auf diese Fragen und mehr wird vor dem Hintergrund neuer experimenteller Befunde eingegangen.

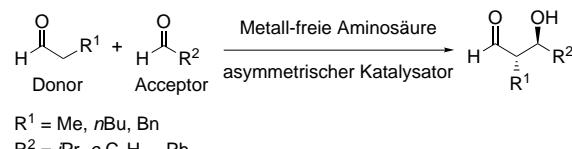
### Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Arene ·  
Aromatische Substitutionen · Elektrophile  
Additionen · Reaktionsmechanismen

### Synthese chiraler Aldole

B. Alcaide,\* P. Almendros\* 884–886

Direkte katalytische asymmetrische  
gekreuzte Aldolreaktion von Aldehyden



$\text{R}^1 = \text{Me}, n\text{Bu}, \text{Bn}$

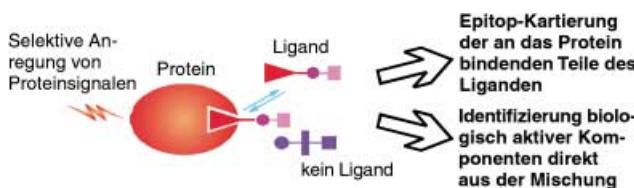
$\text{R}^2 = i\text{Pr}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph}$

### Stichwörter:

Aldolreaktionen · Asymmetrische  
Katalyse · Asymmetrische Synthesen · C-C-  
Kupplungen · Enantioselektivität

**Die ökonomisch attraktivste Strategie** zur Synthese chiraler Verbindungen beruht auf der Verwendung katalytischer Mengen eines chiralen Induktionsmittels ohne weitere Aktivierung des Edukts. Der Weg

hin zur kürzlich beschriebenen Umsetzung dieses Prinzips für die wichtige katalytische asymmetrische gekreuzte Aldolreaktion (siehe Schema) wird skizziert.

**Aufsätze**

**Moderne Entwicklungen** bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von Bindungsprozessen haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erhalten und machen die Identifizierung der Bin-

dungsepitope von Liganden und Proteinen, auch ohne Kristallstrukturanalyse, möglich, wie im Schema angedeutet ist. Hierdurch wird das rationale Design neuer Wirkstoffe wesentlich vereinfacht.

**NMR-Spektroskopie mit Proteinen**

B. Meyer,\* T. Peters\* 890–918

NMR-Techniken zum Screening und zur Identifizierung der Bindung von Liganden an Proteinrezeptoren

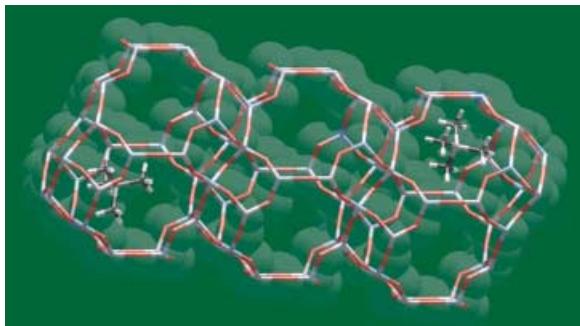
**Stichwörter:**

NMR-Spektroskopie · Proteine · Protein-Ligand-Wechselwirkungen · Screening · Wirkstoffdesign

**Zuschriften****Olefinierungs-Katalysator**

W. Song, J. F. Haw\* 920–922

Improved Methanol-to-Olefin Catalyst with Nanocages Functionalized through Ship-in-a-Bottle Synthesis from PH<sub>3</sub>



**Treibgut mit aktivem Phosphat:** Tetramethylphosphoniumkationen können in den Hohlräumen des Katalysators HSAP0-34 (siehe Bild) aus PH<sub>3</sub> und Methanol in einem Buddelschiff-Ansatz hergestellt werden. Nach der Calcination bleiben in

einigen Hohlräumen Phosphatreste zurück, wodurch ein Katalysator entsteht, der Methanol in Alkene umwandelt und eine verbesserte Ethylen-Selektivität aufweist.

**Stichwörter:**

Heterogene Katalyse · Kohlenwasserstoffe · Mikroporöse Materialien · Nanostrukturen · NMR-Spektroskopie

**Die Natur macht es vor:** Zur Nachahmung der Flügel des abgebildeten Morpho-Schmetterlings wurde ein neuartiges superhydrophobes Material („Lotus-Effekt“) mit farbgebenden Strukturen entwickelt. Hierbei machte man sich die einzigartigen strukturellen Eigenschaften eines inversen Opalfilmes zunutze, der durch Selbstorganisation von Polystyrolkügelchen und Silicat-Nanopartikeln erhalten wurde.

**Nanostrukturelle Oberflächeneffekte**

Z.-Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima, O. Sato\* 922–925

Structural Color and the Lotus Effect

**Stichwörter:**

Benetzbarkeit · Kolloide · Nanostrukturen · Selbstorganisation · Strukturelle Farbgebung



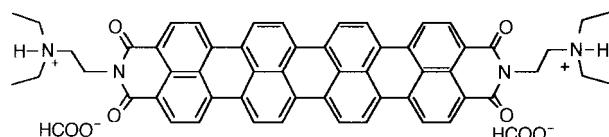
## Flüssigkristall-Moleküldesign

S.-W. Tam-Chang,\* W. Seo, I. K. Iverson,  
S. M. Casey \_\_\_\_\_ 925–928

Ionic Quaterrylenebis(dicarboximide): A Novel Mesogen and Long-Wavelength Polarizing Material

### Stichwörter:

Aggregation · Dünne Filme · Flüssigkristalle · Polarisierung · Supramolekulare Chemie



### Wo rohe (Scher)kräfte sinnvoll walten:

Durch Moleküldesign wurden dem hier gezeigten Quaterrylenbis(dicarboximid) lytrop-flüssigkristalline Eigenschaften verliehen. In dünnen Filmen der Verbindung richten sich flüssigkristalline

Domänen unter dem Einfluss von Scherkräften aus, und es werden hochgradig anisotrope Filme erhalten, die zur Polarisierung von Licht mit Wellenlängen über 600 nm geeignet sind.

## Pentalenkoordination in Fullerenen

M. M. Olmstead, H. M. Lee,  
J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marcu,  
H. C. Dorn,\* A. L. Balch\* \_\_\_\_\_ 928–931

$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ : Folded Pentalene Coordination in an Endohedral Fullerene that Does Not Obey the Isolated Pentagon Rule

### Stichwörter:

Fullerene · Isomere · Scandium · Stickstoff · Strukturaufklärung

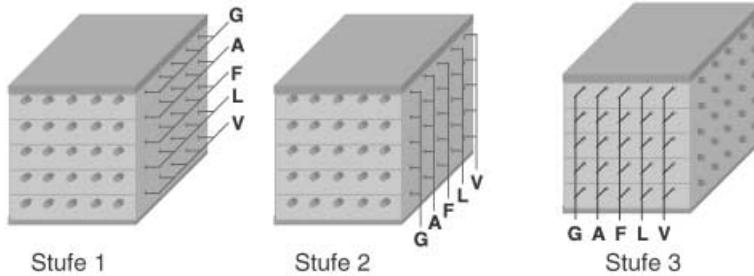


**Regelverletzung:** Eine kristallographische Strukturuntersuchung ergab, dass der Fullerenkäfig von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68} \cdot [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ , so wie ursprünglich anhand von Dichtefunktionalrechnungen vorausgesagt wurde, als  $D_3$ -symmetrisches Isomer vorliegt (siehe Bild). Die Scandiumatome befinden sich über den Zentren dreier Pentaleneinheiten innerhalb des Kohlenstoffkäfigs, der die Regel der isolierten Fünfecke verletzen muss. oep = Octaethylporphyrinat.

## Multiparallele Organische Synthese

S. A. Kozmin,\* Y. Wang \_\_\_\_\_ 931–933

A Three-Dimensional Array for Multi-parallel Synthesis



### Stichwörter:

Kombinatorische Chemie · Multiparallelsynthesen · Peptide · Synthesemethoden

Eine einfache und allgemein anwendbare Methode für die organische Multiparallelsynthese beruht auf der Zugabe von

Reaktanten zu einer dreidimensionalen Matrix miteinander verknüpfter Reaktionskammern (siehe oben).



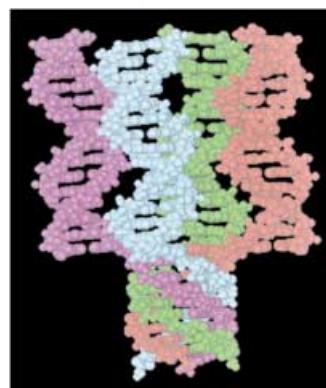
## DNA-Struktur

S. Sakamoto,  
K. Yamaguchi\* \_\_\_\_\_ 933–936

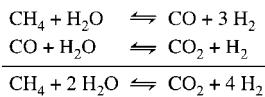
Hyperstranded DNA Architectures Observed by Cold-Spray Ionization Mass Spectrometry

### Stichwörter:

DNA-Strukturen · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken



Nachweis und Charakterisierung instabiler und komplexer DNA-Spezies, Hyperstrang-DNA-Spezies wie die gabelförmige Struktur replizierender DNA (siehe Bild) eingeschlossen, wird durch die Kaltspray-Ionisations-Massenspektrometrie möglich.



**Schneller zum Ziel:** Screening-Experimente in einem Miniautoklaven zeigen die unterschiedliche Wirkung von katalytisch aktiven Zusätzen wie Raney-Nickel und basischen Alkalimetallverbindungen

Ausgehend von Germanium(I)-bromid, das durch präparative Cokondensation zugänglich ist, konnte die erste polyedrische Ge-Clusterverbindung,  $[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$  (siehe Bild), hergestellt werden, in der die mittlere Oxidationsstufe aller Ge-Atome im Clusterkern zwischen 0 und +1 liegt.

auf die Umsetzung von Methan in überkritischem Wasser. Hierbei eröffnet sich die Möglichkeit, Methan mit Wasser in einem Prozessschritt in Wasserstoff und Kohlendioxid umzuwandeln, ohne den technisch derzeit notwendigen Zwischen schritt über Kohlenmonoxid zu gehen (siehe Schema).

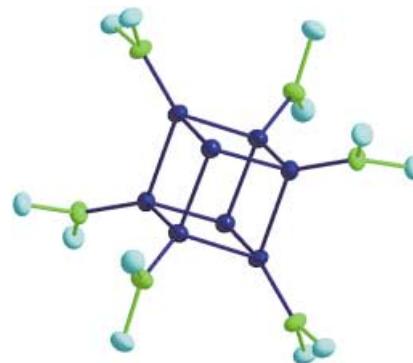
## Reaktionen in überkritischem Wasser

A. Kruse,\* E. Dinjus 937–939

Wasserstoff aus Methan und überkritischem Wasser

### Stichwörter:

Hochdruckchemie · Methan · Reforming · Überkritische Flüssigkeiten · Wasserstoff



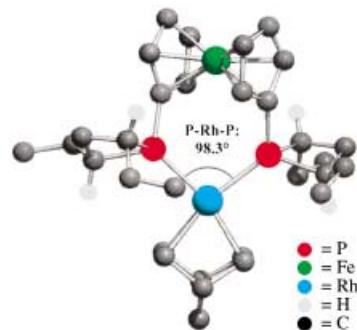
## Clusterverbindung mit $\text{Ge}^0$ -Atomen

A. Schnepf,\* R. Köppe 940–942

$[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ : eine ligandenstabilisierte Ge-Clusterverbindung mit formal nullwertigen Ge-Atomen

### Stichwörter:

Bindungstheorie · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Disproportionierungen · Germanium



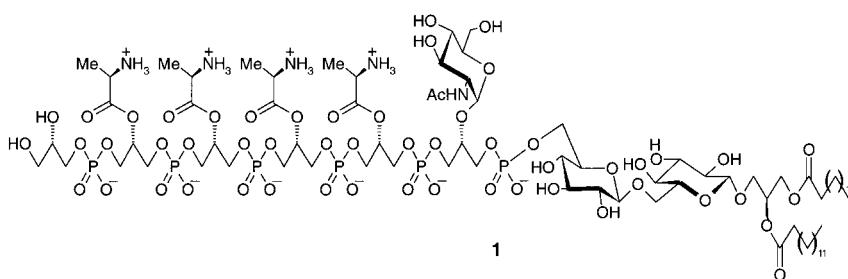
## Asymmetrische Hydrierungen

J. You, H.-J. Drexler, S. Zhang, C. Fischer, D. Heller\* 942–945

Herstellung und asymmetrische Hydrierung  $\beta$ -arylstituerter  $\beta$ -Acylaminoacrylate

### Stichwörter:

Aminosäuren · Asymmetrische Katalyse · Hydrierungen · P-Liganden · Rhodium



## Synthese einer Lipoteichonsäure

A. Stadelmaier, S. Morath, T. Hartung, R. R. Schmidt\* 945–949

Synthese der ersten aktiven Lipoteichonsäure



**Der Natur ein Schnippchen geschlagen:** Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Lipoteichonsäuren (LTS) konnte ihre biologische Aktivität bislang nicht nachgewiesen werden. Die chemische Synthese der aus *Staphylococcus aureus* isolierten LTS-Variante **1**, die hydrolytisch labile D-Alaninreste im erforderlichen Verhältnis

zu den anderen Substituenten enthält, ergab ein Produkt mit derselben Aktivität wie der Naturstoff, der durch eine neuartige Isolierungsmethode gewonnen wurde. Somit konnte die biologische Aktivität einer Lipoteichonsäure erstmals nachgewiesen werden.

### Stichwörter:

Biologische Aktivität · Glycolipide · Lipoteichonsäuren · Naturstoffe · Synthesemethoden

## Ein stabiles Spirobisradikalkation

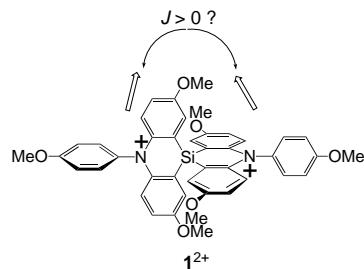
A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka\* — 951–954

A Spiro-Fused Triarylaminium Radical Cation with a Triplet Ground State

### Stichwörter:

EPR-Spektroskopie · Magnetische Eigenschaften · Radikalionen · Spiroverbindungen

**Das Spirobisradikalkation  $\mathbf{1}^{2+}$**  wurde hergestellt, um die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Radikalzentren zu untersuchen. Es handelt sich hierbei um ein stabiles Triplettdiradikal – dies ergaben das ESR-Spektrum, Messungen der magnetischen Suszeptibilität (die für eine ferromagnetische Wechselwirkung, d.h.  $J > 0$ , zwischen den Radikalzentren sprechen) und quantenchemische Rechnungen.



## Redoxschaltbarer Lithiumfänger

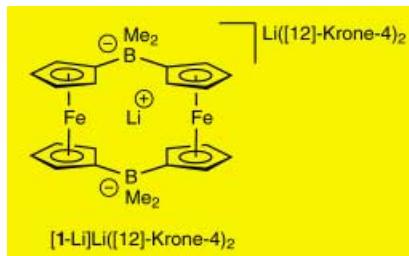
M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner\* — 954–957

[1.1]Diborataferrocenophane: A Highly Efficient  $\text{Li}^+$  Scavenger

### Stichwörter:

Bor · Elektrochemie · Lithium · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Sandwichkomplexe

**Ein nacktes Lithiumkation** wird durch das [1.1]Diborataferrocenophan-Dianion  $\mathbf{[1]}^{2-}$  effizient komplexiert und durch elektrochemische Oxidation der Ferrocen-Einheit wieder freigesetzt. Mit der Synthese und Charakterisierung des Komplexes  $\mathbf{[1]} \cdot \text{Li} \cdot \text{Li}([\text{12-Krone-4}])_2$  gelang der erste experimentelle Nachweis eines theoretisch vorhergesagten Ferrocen- $\cdots \text{Li}^+$ -Komplexes, in dem das  $\text{Li}^+$ -Ion lateral an das Eisenatom gebunden ist.



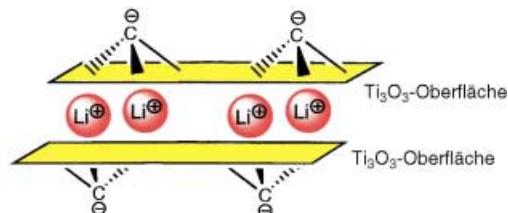
## Intercalierung in Oxometallocubane

J. Gracia, A. Martín, M. Mena,\*  
M. d. C. Morales-Varela, J.-M. Poblet,  
C. Santamaría — 957–960

Intercalation of Alkali Metal Cations into Layered Organotitanium Oxides

### Stichwörter:

Alkalimetalle · Cyclopentadienylliganden · Dichtefunktionalrechnungen · Oxoliganden · Titan



**Deprotonierung** des Komplexes  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})_3(\mu_3\text{-CH})\}]$  mit Alkalimetallalkylen und -amiden erwies sich als zuverlässige Methode zur Intercalierung von Alkalimetallionen zwischen metallor-

ganische Titanoxidschichten (siehe Bild). Der Intercalierungsprozess und die erhaltenen Strukturen wurden anhand von DFT-Rechnungen analysiert.

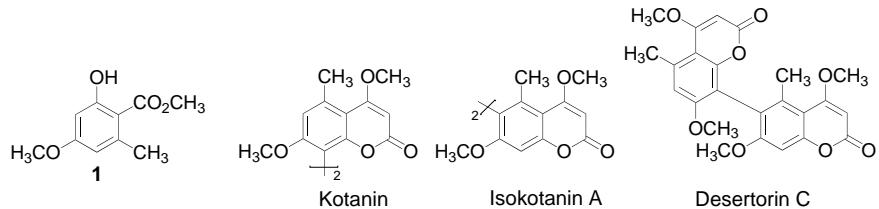
## Unselektivität als Vorteil

D. Drochner, W. Hüttel, M. Nieger,  
M. Müller\* — 961–963

Unselective Phenolic Coupling of Methyl 2-Hydroxy-4-methoxy-6-methylbenzoate—a Valuable Tool for the Total Synthesis of Natural Product Families

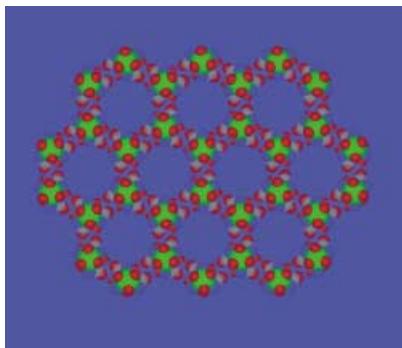
### Stichwörter:

Atropisomerie · Biaryle · Biomimetische Synthesen · Molekulare Vielfalt · Totalsynthesen



**Ein monomeres Orsellinat (1) genügt**, um eine hocheffiziente Totalsynthese der dimeren Cumarine Kotanin, Isokotanin A und Desertorin C durchzuführen. Dies

liegt am unselektiven Verlauf seiner oxidativen phenolischen Kupplung, die drei regiosomere Biaryle als Vorstufen der Dimere liefert.



**Wasserrohre!** Große Poren, die durch Anordnung von 48-gliedrigen Ringen entstehen, charakterisieren die isostrukturellen Lanthanoid-Übergangsmetall-Koordinationspolymere  $\{[\text{Ln}(\text{dipic})_3\text{Mn}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}\}_{\infty}$  ( $\text{H}_2\text{dipic}$  = Pyridin-2,6-dicarbonsäure;  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $n = 2$  (hier gezeigt);  $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $n = 3.5$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}$ ,  $n = 3$ ). In den Röhren befinden sich nicht koordinierende Wassermoleküle, die unter Erhalt der Gerüststruktur entfernt werden können.

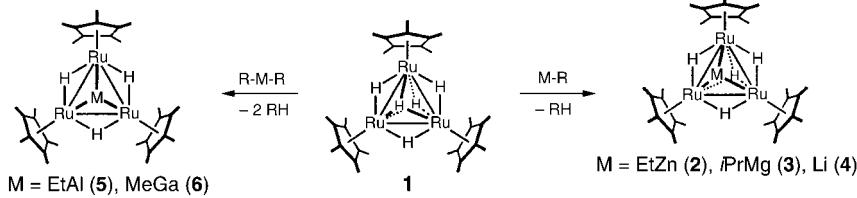
## Heterometall-Koordinationspolymere

B. Zhao, P. Cheng,\* Y. Dai, C. Cheng,  
D.-Z. Liao,\* S.-P. Yan, Z.-H. Jiang,  
G.-L. Wang \_\_\_\_\_ **964–966**

A Nanotubular 3D Coordination Polymer Based on a 3d–4f Heterometallic Assembly

### Stichwörter:

Koordinationspolymere · Lanthanoide · Selbstorganisation · Übergangsmetalle · Zeolithanaloga



**Cluster mit Kappen:** Die Reaktion des Pentahydriids **1** mit einer äquimolaren Menge an Diethylzink ergibt, unter Eliminierung von Ethan, den Cluster **2** mit dreifach überbrückendem Metallliganden; mit anderen metallorganischen Reagen-

tien wie  $\text{Mg}i\text{Pr}_2$ ,  $\text{MeLi}$ ,  $\text{AlEt}_3$  und  $\text{GaMe}_3$  entstehen die analogen Komplexe **3–6** (siehe Schema). Mit Cyclovoltammetrie wurde der Effekt der Metallliganden auf die Reaktivität des Clusters untersucht.

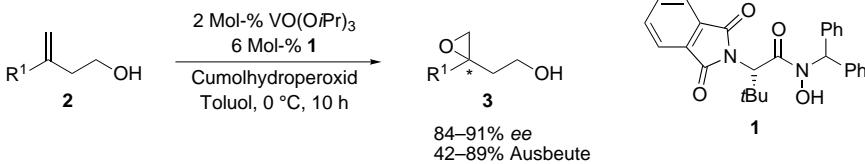
## Metall-Polyhydrid-Cluster

M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka,  
H. Suzuki\* \_\_\_\_\_ **967–970**

Trinuclear Ruthenium Polyhydride Complexes with a Triply Bridging Ligand:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-M})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$  ( $\text{M} = \text{Li}$ ,  $\text{Mg}i\text{Pr}$ , and  $\text{ZnEt}$ ) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-M})(\mu\text{-H})_3$  ( $\text{M} = \text{AlEt}$  and  $\text{GaMe}$ )

### Stichwörter:

Clusterverbindungen · Cyclovoltammetrie · Dreikernige Komplexe · Hydridliganden · Ruthenium



**Vanadiumtriisopropoxidoxid und eine Hydroxamsäure**, die sich von einer  $\alpha$ -Aminosäure ableitet (z. B. **1**), bilden den Katalysator für die hier vorgestellte asymmetrische Epoxidierung homoallylischer Alkohole. 3-Substituierte Alkohole **2**

wurden mit guten *ee*-Werten in die entsprechenden Epoxyalkohole **3** überführt. Darüber hinaus wird eine kurze Totalsynthese von  $(-)\alpha$ - und  $(-)\text{8-}epi\text{-}\alpha$ -Bisabolol beschrieben.

## Epoxidierung

N. Makita, Y. Hoshino,  
H. Yamamoto\* \_\_\_\_\_ **971–973**

Asymmetric Epoxidation of Homoallylic Alcohols and Application in a Concise Total Synthesis of  $(-)\alpha$ -Bisabolol and  $(-)\text{8-}epi\text{-}\alpha$ -Bisabolol

### Stichwörter:

Bisabolol · Epoxidierungen · Homoallylalkohole · Hydroxamsäuren · Vanadium



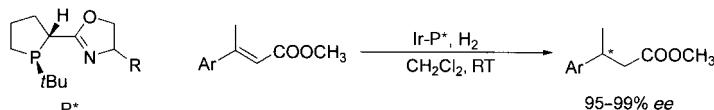
## Asymmetrische Hydrierungen

W. Tang, W. Wang,  
X. Zhang\* ————— 973–976

Phospholane–Oxazoline Ligands for Ir-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation

### Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Hydrierungen · Iridium · Ligandendesign · N,P-Liganden



Eine neue Klasse chiraler Phospholan-Oxazolin-Liganden ( $P^*$ ) ermöglicht hohe Enantioselektivitäten in der Ir-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von

Methylstilbenderivaten und (*E*)- $\beta$ -Methylzimtsäureestern (siehe Schema; z. B. R = Ph, Ar = *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).



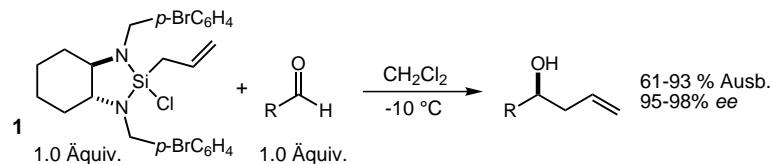
## Allylierung von Aldehyden

K. Kubota, J. L. Leighton\* ————— 976–978

A Highly Practical and Enantioselective Reagent for the Allylation of Aldehydes

### Stichwörter:

Aldehyde · Allylierungen · Asymmetrische Synthesen · Chirale Auxiliare · Homoallylalkohole



**Spannung am Siliciumatom ist der Schlüssel zum Erfolg** des Reagens 1, denn diese Spannung, hervorgerufen durch den Diazasilacyclopentanring, bestimmt seine Reaktivität. Dieses allgemein einsetzbare

Reagens für die hoch enantioselektive Allylierung von Aldehyden ist ein leicht verfügbarer, luftstabilier Feststoff, der ohne wesentliche Zersetzung lagerbar ist.



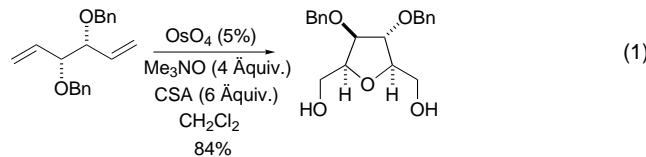
## Cyclisierung zu Tetrahydrofuranen

T. J. Donohoe,\*  
S. Butterworth ————— 978–981

A General Oxidative Cyclization of 1,5-Dienes Using Catalytic Osmium Tetroxide

### Stichwörter:

Cyclisierungen · Heterocyclen · Osmium · Oxidationen · Synthesemethoden



**Dihydroxylierung von 1,5-Dienen unter sauren Bedingungen** bewirkt eine oxidative Cyclisierung, die in einem Schritt stereochemisch definierte Tetrahydrofurane liefert [Gl. (1)]. Diese effiziente

Methode ist auf zahlreiche Diene anwendbar und liefert selektiv die 2,5-*cis*-Diastereomere. Bn = Benzyl, CSA = Camphersulfonsäure.



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



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonderer 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)).



## **Autoren-Nachrichten** in der *Angewandten Chemie*?

Diese Rubrik soll Leser und Autoren einander ein wenig näher bringen. Dabei stehen Nachrichten im Vordergrund, die von internationaler Bedeutung sind, z. B. Berufungen und Preisverleihungen über Ländergrenzen hinweg. Diese werden stets mit Hinweisen auf aktuelle Arbeiten der Autoren in unserer Zeitschriftenfamilie versehen.

## **Service**

**Stichwortregister** ..... 982

**Autorenregister** ..... 983

**Vorschau** ..... 985

## **Berichtigung**

Im Tagungsbericht „Zum 50. Geburtstag der Organocuprate“ von Norbert Krause in Heft 4, 2003, wurde der Beitrag von Gernot Boche falsch zitiert. Anstelle „.... sondern es wurde darüber hinaus auch gezeigt, dass Michael-Additionen von Organocupraten über *Solvans-separierte* Ionenpaare verlaufen“ muss es heißen „.... , dass Michael-Additionen von Organocupraten über *Kontakt-Ionenpaare* verlaufen“ (siehe auch Boche et al., *Chem. Eur. J.* 2002, 6, 3060–3068). Der Autor entschuldigt sich für diesen Fehler.

# 40 Jahre Chemiegeschichte



Grundlage für eine **Entdeckungsreise** durch alle wichtigen Entwicklungen der Chemie und ihrer Nachbardisziplinen



**Autoren** und **Stichwörter** aller in der **Angewandten Chemie** erschienenen Aufsätze der letzten vier Jahrzehnte



**jetzt zum Sonderpreis von € 19.80**  
(incl. Versandkosten)

Richten Sie Ihre Bestellung nur an:  
Redaktion *Angewandte Chemie*  
Postfach 10 11 61  
69451 Weinheim  
Telefon: (+49) 6201-606-265  
Telefax: (+49) 6201-606-331  
E-mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)