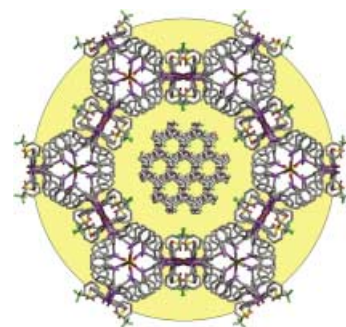


TITELBILD

Das Titelbild zeigt einen ungewöhnlich weiten Kanal (16 Å) in einem stabilen nanoporösen Koordinationsgerüst, das aus verbrückenden Phosphanliganden aufgebaut ist. In der Bildmitte ist ein Kalottenmodell eines Ausschnitts aus der Struktur dargestellt. Das frisch bereitete Material enthält fehlgeordnete Ethanol-Gastmoleküle, die durch andere Solvensmoleküle ausgetauscht werden können. Anschließendes Erhitzen unter Vakuum liefert unter Strukturerhaltung ein Gerüst, das praktisch keine Gastmoleküle enthält. Dank der Verwendung von Phosphan konnten mithilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie Informationen über die löslichen Vorstufen – diskrete Koordinationskäfige – erhalten werden. Nähere Einzelheiten dazu erfahren Sie in der Zuschrift von S. L. James et al. auf S. 790 ff.

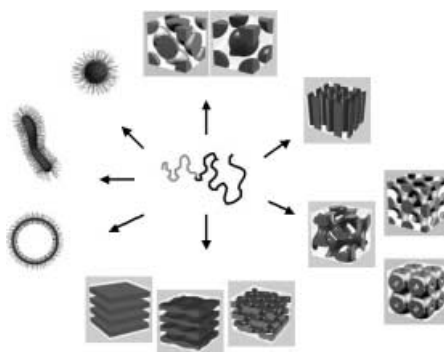


AUFSÄTZE

Inhalt

Eine Vielzahl von Überstrukturen

mit charakteristischen Abmessungen im Bereich von wenigen Nanometern bis mehreren Mikrometern bilden Blockcopolymere durch Selbstorganisation (siehe Bild). Anwendungen in der Materialforschung und der Molekularbiologie werden zurzeit intensiv untersucht. Der Einsatzbereich erstreckt sich dabei von anorganischen Nanopartikeln und mesoporösen Materialien bis hin zu Aufnahme-/Freisetzungssystemen in der Chemo- und Gentherapie.



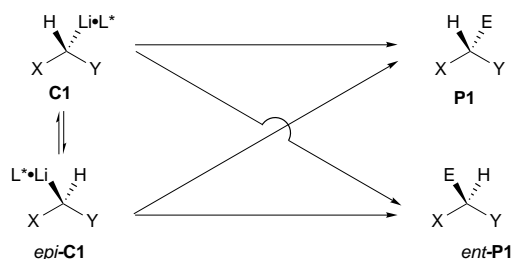
S. Förster,* T. Plantenberg 712–739

Von selbstorganisierenden Polymeren zu Nanohybrid- und Biomaterialien

Stichwörter: Amphiphile • Hybridmaterialien • Nanostrukturen • Polymere • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 688–714

Gold wert für die asymmetrische Synthese sind chirale Organolithium-Reagentien, die in zahlreichen Reaktionen eingesetzt werden können. Es gibt große Unterschiede in der konfigurativen Stabilität der Intermediate und dem stereochemischen Verlauf der elektrophilen Substitution. Wie effizient die Stereoinformation von den lithiierten Intermediaten (**C1** und *epi*-**C1**) auf das Endprodukt (**P1** und *ent*-**P1**) übertragen wird, ist vom Zusammenspiel dieser Faktoren abhängig.



A. Basu,* S. Thayumanavan* . 740–763

Konfigurative Stabilität und Stereoinformationstransfer in Reaktionen Enantiomeren-angereicherter Organolithium-Reagentien

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Elektrophile Substitutionen • Enantioselektivität • Konfigurationsbestimmung • Lithium

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 716–738

Spiele Übersetzungen eine zentrale Rolle für die gegenwärtige und zukünftige Wissenschaft? Der Autor versucht, eine Antwort auf diese Frage zu geben, nachdem er die geschichtliche Bedeutung von Übersetzungen anhand der Einführung der Elementnamen (aus niederländischen Quellen) ins Japanische erläutert hat. Seine Schlussfolgerung ist, dass gerade die derzeitige Dominanz des Englischen einen erhöhten Bedarf an Übersetzungen bedingt, da 1) die Sekundärliteratur eines Landes größtenteils in der Landessprache publiziert wird, 2) Wissenschaftler in vielen nicht englischsprachigen Ländern ihre Arbeiten in der Muttersprache abfassen und diese zum Publizieren ins Englische übersetzen und 3) Forschung an Nichtwissenschaftler, also die breite Öffentlichkeit, weitergegeben werden muss.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 739–742

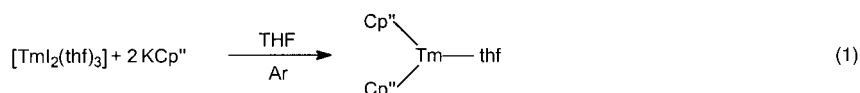
S. L. Montgomery* 765–768

Chemische „Umwandlungen“: von Übersetzungen und dem Periodensystem auf Japanisch

Stichwörter: Periodensystem • Übersetzungen • Wissenschaftsgeschichte

HIGHLIGHTS

Der Zugang zu bislang nicht verfügbaren Organolanthanoid(III)-Komplexen ist mit der kürzlich gelungenen Isolierung der Organothulium(III)-Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Tm}(\text{thf})] \mathbf{1}$ [Gl. (1); $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-1,3-(SiMe}_3)_2$] in greifbare Nähe gerückt. Der Kniff bei der Synthese von **1** ist dabei die geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen und Hilfsliganden. Angesichts der Vielzahl von Sm^{II} -vermittelten Reaktionen darf man hoffen, dass diese neuen Verbindungen das Arsenal der Synthesechemiker an nützlichen Lanthanoidreagentien erweitern werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 743–744

K. Izod* 769–770

Eine neue Ära in der Chemie zweiwertiger Organolanthanoide?

Stichwörter: Cyclopentadienylliganden • Dysprosium • Lanthanoide • Metallocene • Thulium

VIPs

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

Enantioselective Synthesis of the Kedarcidin Chromophore Aglycon in a Differentially Protected Form

A. G. Myers,* P. C. Hogan, ♦
A. R. Hurd

Surface Structure and Crystal Growth in Zeolite Beta C

B. Slater,* R. A. Catlow, Z. Liu,
T. Ohsuna, O. Terasaki,
M. A. Camblor

Semiconductor Nanohelices Templated by Supramolecular Ribbons

E. D. Sone, E. R. Zubarev,
S. I. Stupp*

Phase-Sensitive Supramolecular Chirogenesis in Bisporphyrin Systems

V. V. Borovkov,* T. Harada,
Y. Inoue, R. Kuroda*

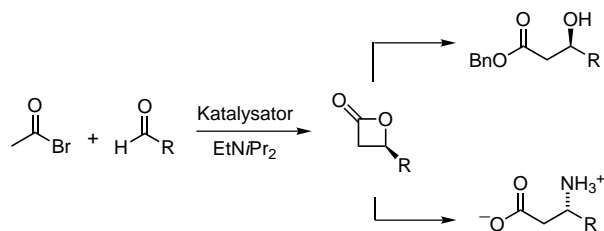
The Stable Pentamethylcyclopentadienyl Cation

J. B. Lambert,* L. Lin,
V. Rassolov

Polymeric Surfactants for the New Millennium: A pH-Responsive, Zwitterionic, Schizophrenic Diblock Copolymer

S. Liu, S. P. Armes*

Aufgrund ihres vielfältigen Funktionalitätsmusters und ihrer hohen Reaktivität haben β -Lactone ein erhebliches Potential für die organische Synthese. Seit kurzem ist es nun möglich, diese wertvollen Synthesebausteine sehr effizient durch katalytische enantioselektive Verfahren, z.B. [2+2]-Cycloadditionen, aus einfachen Vorstufen zugänglich zu machen. Diese Verfahren bieten damit auch leistungsfähige Alternativen für Synthesen optisch aktiver β -Hydroxy- und β -Aminosäuren (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 744–746

C. Schneider* 771–772

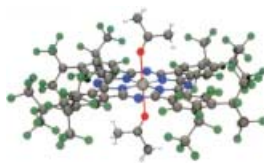
Katalytische enantioselektive Synthesen von β -Lactonen – vielseitige Synthesebausteine in der Organischen Chemie

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Cycloadditionen • Kleinringssysteme • Lactone

ZUSCHRIFTEN

Hohe Antitumor-Aktivität zeigt das erste sterisch gehinderte (nichtplanare), perhalogenierte Zink-Phthalocyanin (Pc), $[F_{64}PcZn(Aceton)_2]$, im Vergleich zu planarem Zinkperfluorophthalocyanin (siehe Struktur: F grün, N blau, O rot, C grau). Die Perfluorisopropyl-Substituenten erhöhen die Löslichkeit, stabilisieren die axialen Liganden (wie die koordinierten Acetonmoleküle in der abgebildeten Struktur), verkleinern die HOMO-LUMO-Lücke, verändern die Redoxpotentiale und verlängern die Lebenszeit des angeregten Triplettzustandes des neuen Komplexes.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 747–750



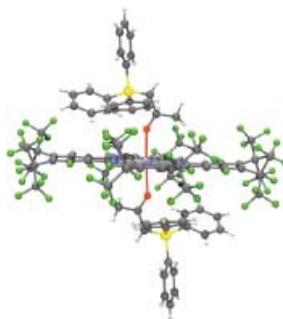
B. A. Bench, A. Beveridge, W. M. Sharman, G. J. Diebold,* J. E. van Lier,* S. M. Gorun* .. 773–776

Introduction of Bulky Perfluoroalkyl Groups at the Periphery of Zinc Perfluorophthalocyanine: Chemical, Structural, Electronic, and Preliminary Photophysical and Biological Effects

Stichwörter: Fluorierte Liganden • Photodynamische Therapie • Phthalocyanine • Zink

Einfach mit Luft und einem durch die Funktionsweise von Enzymen inspirierten Phthalocyanin(Pc)-Komplex $[F_{64}PcCo(Aceton)_2]$, der zu einer neuen Klasse von stabilen homogenen Katalysatoren gehört, können Aryl- und Alkylphosphane bei Raumtemperatur mit Aceton zu Yliden gekuppelt werden (die abgebildete Struktur zeigt die $F_{64}PcCo$ -Einheit mit einem koordinierten Ylid: F grün, N blau, O rot, C grau, P gelb). Die Syntheseroute vermeidet die sonst üblichen halogenierten Intermediate.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 750–754



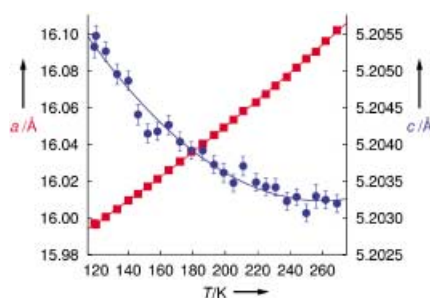
B. A. Bench, W. W. Brennessel, H.-J. Lee, S. M. Gorun* 776–780

Synthesis and Structure of a Biconcave Cobalt Perfluorophthalocyanine and Its Catalysis of Novel Oxidative Carbon–Phosphorus Bonds Formation by Using Air

Stichwörter: Cobalt • Fluorierte Liganden • Homogene Katalyse • Phthalocyanine • Ylide

Eine Helix, die sich beim Abkühlen ausdehnt: Die Kristallstruktur von TrpGly·H₂O besteht aus helicalen Peptid-Nanoröhren, die über den gesamten Kristall ausgedehnt sind. Die thermische Expansion ist in Richtung der Helices negativ (siehe Graph; *a*-Achse rot, *c*-Achse blau). Es wird vermutet, dass dieser Effekt mit einer zunehmenden Ordnung von Wassermolekülen innerhalb der Helices zusammenhängt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 754–756



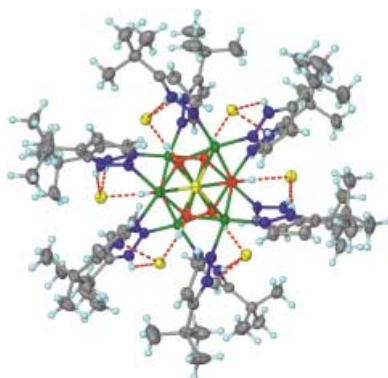
H. Birkedal,* D. Schwarzenbach,
P. Pattison 780–782

Observation of Uniaxial Negative
Thermal Expansion in an Organic Crystal

Stichwörter: Helicale Strukturen •
Kristall-Engineering • Peptide •
Röntgenbeugung • Wasserstoffbrücken

Ein ungewöhnlicher eckenverknüpfter $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-OH})_3\}_2\text{Cu}]^{6+}$ -Cubankern, umgeben von einem Gürtel aus wasserstoffverbrückten Chloridionen, liegt in der Titelverbindung vor. Magnetische Messungen ergeben einen Grundzustand mit $S = 1/2$, was auf eine erhebliche Spinfustration innerhalb des Hep-takupfer-Aggregats schließen lässt.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 756–758

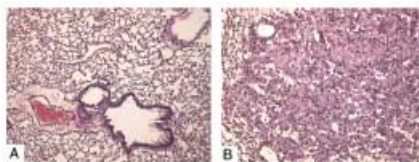
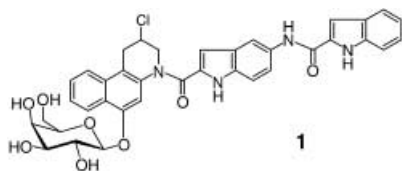


X. Liu, J. A. McAllister,
M. P. de Miranda, B. J. Whitaker,
C. A. Kilner, M. Thornton-Pett,
M. A. Halcrow* 782–784

Supramolecular Templating of the
Double-Cubane $[\{\text{Cu}_3(\text{Hpz}^{\text{tBu}})_6(\mu_3\text{-Cl})-(\mu_3\text{-OH})_3\}_2\text{Cu}]\text{Cl}_6$ ($\text{Hpz}^{\text{tBu}} = 5\text{-tert-Butylpyrazole}$)

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Kupfer • Magnetochemie • N-Liganden •
Wasserstoffbrücken

Ein vielversprechender Ansatz für die Tumorthherapie: Mit dem *seco*-CBI-Q-Galactosid **1** wurde ein neues hochwirksames Prodrug für eine selektive Tumorthherapie unter Verwendung des ADEPT-Ansatzes entwickelt, das sehr gute präklinische Ergebnisse bei der Behandlung eines humanen Lungenkarzinoms im SCID-Maus-Modell zeigt (siehe Bild; Lungengewebe nach (A) und vor Behandlung (B)).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 759–761

L. F. Tietze,* T. Feuerstein, A. Fecher,
F. Haunert, O. Panknin, U. Borchers,
I. Schuberth, F. Alves 785–787

Proof of Principle in the Selective
Treatment of Cancer by Antibody-
Directed Enzyme Prodrug Therapy: The
Development of a Highly Potent Prodrug

Stichwörter: ADEPT • Enzyme •
Glycoside • Monoklonale Antikörper •
Prodrugs • Tumortheraeutika

α -Helicale L- und D-Polyalanine weisen in Form von selbstorganisierten Monoschichten auf Goldoberflächen magnetische Eigenschaften auf. Diese hängen von der Chiralität der Moleküle und der Richtung des Dipolmoments relativ zum Substrat ab. Die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche bei angelegtem Magnetfeld und die Spinselektivität beim Elektronentransport durch die Schichten wurden untersucht.

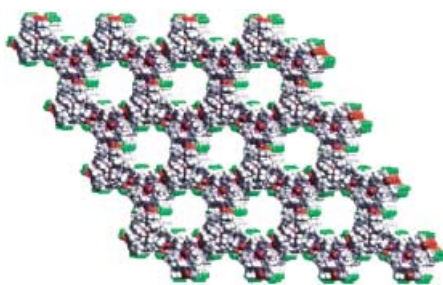
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 761–764

I. Carmeli, V. Skakalova, R. Naaman,*
Z. Vager 787–790

Magnetization of Chiral Monolayers of
Polypeptide: A Possible Source of
Magnetism in Some Biological
Membranes

Stichwörter: Chiralität •
Elektronentransport • Magnetische
Eigenschaften • Monoschichten •
Peptide

Keine Durchdringung: Die Verwendung sperriger Phosphanliganden ermöglicht die Herstellung einer zweidimensionalen nanoporösen Verbindung ohne Durchdringungsstruktur, die hexagonale Kanäle aufweist (siehe Bild). Diese Kanäle sind nach der Synthese mit Solvensmolekülen gefüllt, doch lässt sich das Solvens durch ein anderes austauschen und dieses wiederum durch Erhitzen entfernen, wobei die Struktur erhalten bleibt.



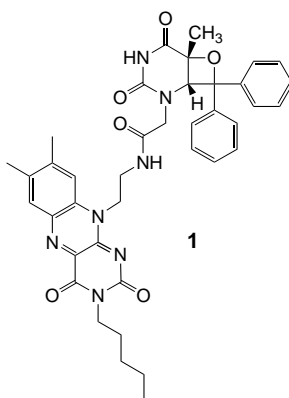
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 764–767

X. Xu, M. Nieuwenhuizen,
S. L. James* 790–793

A Nanoporous Metal–Organic Framework Based on Bulky Phosphane Ligands

Stichwörter: Kristall-Engineering • Nanostrukturen • Phosphanliganden • Polymerisationen • Silber • Wirt-Gast-Systeme

Die Photolyase-katalysierte Reparatur von Pyrimidin(6-4)-Photoaddukten wurde mit dem synthetischen, kovalent verknüpften Flavin-Oxetan **1** modelliert. Für die Reparaturreaktion (Oxetanspaltung) muss das reduzierte Flavin in seiner deprotonierten Form vorliegen. Am Schlüsselschritt der Reparaturreaktion ist ein Elektronentransfer vom Flavin zum Oxetan beteiligt.



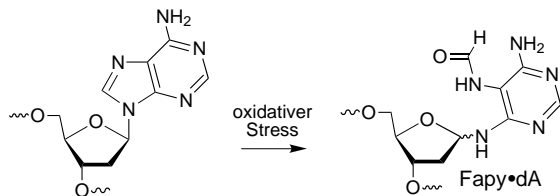
M. K. Cichon, S. Arnold,
T. Carell* 793–796

A (6-4) Photolyase Model: Repair of DNA (6-4) Lesions Requires a Reduced and Deprotonated Flavin

Stichwörter: Bioorganische Chemie • DNA • DNA-Reparatur • Mutagenese • Photolyase

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 767–770

Formamidylpyrimidin-Läsionen (Fapy·dA; siehe Schema) werden bei O₂-Mangel in höheren Ausbeuten produziert als 8-Oxopurin-Läsionen (OA). Beide entstehen über eine Zwischenstufe bei der Einwirkung von oxidativem Stress auf Desoxyadenosin. In-vitro-Experimente zeigen, dass Fapy·dA häufiger als OA Fehlinserktionen von Nucleotiden durch DNA-Polymerase induziert. Dies lässt vermuten, dass Fapy·dA eine wirksamere prämutagene Läsion als OA ist.



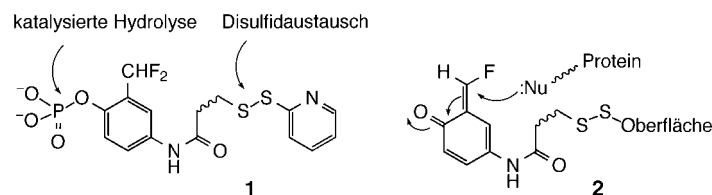
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 771–773

M. O. Delaney, C. J. Wiederholt,
M. M. Greenberg* 797–799

Fapy·dA Induces Nucleotide Misincorporation Translesionally by a DNA Polymerase

Stichwörter: Bioorganische Chemie • DNA • DNA-Polymerase • DNA-Schäden • Mutagenese

Über einen Disulfidaustausch wird der Phosphatester **1** an eine feste Oberfläche gekuppelt. Anschließend können aus einer großen Bibliothek Proteine mit Phosphatmonoesterhydrolyse-Aktivität selektiert werden, wobei der Selektionsdruck auf einen effizienten katalytischen Umsatz gerichtet ist. Die Hydrolyse des Esters führt zur Bildung eines elektrophilen Chinonmethids **2**, das kovalent an das katalytische Protein bindet und es an die Oberfläche kuppelt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 775–777

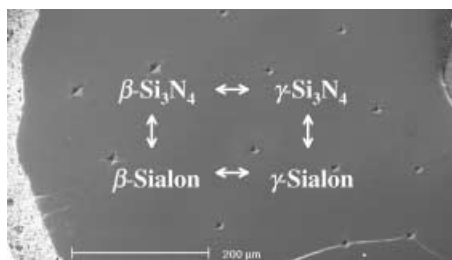
J. R. Betley, S. Cesaro-Tadic,
A. Mekhalafia, J. H. Rickard, H. Denham,
L. J. Partridge, A. Plückthun*,
G. M. Blackburn* 801–803

Direkte Identifizierung von Proteinkatalysatoren mit Phosphatase-Aktivität durch kovalente Bindung an ein Suizid-Substrat

Stichwörter: Biosensoren • Enzymkatalyse • Inhibitoren • Katalytische Antikörper • Phosphatasen

Hervorragende mechanische Eigenschaften

zeichnen γ - Si_2AlON_3 aus, eines der ersten Spinell-Sialone und 4-3-Spinelle. Diese bei 130000 bar/1800°C synthetisierte Phase übertrifft mit einer Härte von 27.5 GPa deutlich die der Niederdruckmodifikationen α - und β -Sialon, die zur Metallbearbeitung und in Strukturkeramiken eingesetzt werden. Das Bild zeigt einige zur Bestimmung der Härte auf einer γ - Si_2AlON_3 -Oberfläche eingebrachte Vickers-Eindrücke und deutet die strukturelle Verwandtschaft zwischen β - und γ -Sialon und den entsprechenden Si_3N_4 -Phasen an.



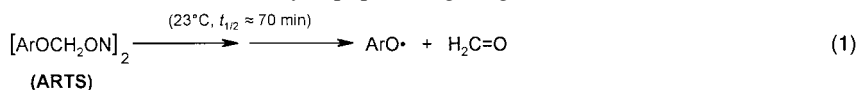
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 789–793

M. Schwarz,* A. Zerr, E. Kroke,*
G. Miehe, I-W. Chen, M. Heck,
B. Thybusch, B. T. Poe,
R. Riedel 804–808

Spinell-Sialone

Stichwörter: Hochdruckchemie •
Keramiken • Oxidnitride • Sialone •
Spinelle

Aryloxydimethylhyponitrite können zur thermischen Erzeugung von Aryloxyradikalen (Aryloxy Radical Thermal Source, ARTS) genutzt werden. Dies ist die erste Möglichkeit, einen definierten Fluss von Aryloxyradikalen (ArO^\bullet) bei Raumtemperatur zu erzeugen [Gl. (1)]. Diese neuartigen Verbindungen können zur quantitativen Untersuchung der Reaktionen von ArO^\bullet mit Biomolekülen verwendet werden, was beispielhaft an der PhO^\bullet -induzierten Oxidation von menschlichem Low-Density-Lipoprotein gezeigt wurde.



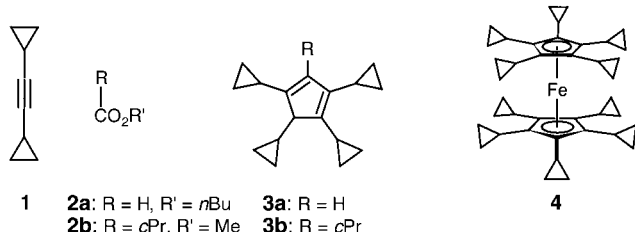
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 804–806

T. Paul,* K. U. Ingold* 808–811

Eine Methode zur thermischen Erzeugung von Aryloxyradikalen bei Raumtemperatur und deren Anwendung zur Untersuchung der Oxidation von Low-Density-Lipoprotein (LDL)

Stichwörter: Azoverbindungen •
Lipoproteine • Oxidationen • Radikale •
Vitamine

In einem Schritt zugänglich sind die Tetra- und Pentacyclopropylcyclopentadiene **3** aus Dicyclopropylacetylen **1** und *n*-Butylformiat **2a** bzw. Cyclopropancarbonsäuremethylester **2b**. Die fünf Cyclopropylsubstituenten in **3b** üben eine erhebliche Donorwirkung auf den Cyclopentadienidring aus, wenn dieser wie in **4** an ein Metallzentrum gebunden ist.



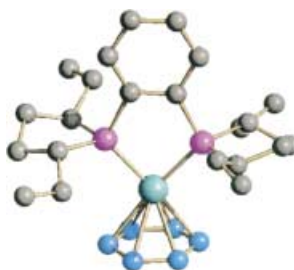
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 786–789

I. Emme, S. Redlich, T. Labahn, J. Magull,
A. de Meijere* 811–814

Tetra- und Pentacyclopropylcyclopentadien – zwei neue Donor-substituierte Liganden für Metallkomplexe

Stichwörter: Carbokationen •
Cyclopentadienylliganden •
Kohlenwasserstoffe • Metallocene •
Substituenteneffekte

Eine Blockierung des Katalysators durch Bildung von Rhodium- η^6 -Aren-Komplexen (gezeigt ist der $[\text{Rh}((R,R)\text{-Et-DuPHOS})(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ -Komplex; Et-DuPHOS = 1,2-Bis(2,5-diethylphospholanyl)benzol) kann die Aktivität asymmetrischer Hydrierungen erheblich reduzieren. Der inhibierende Effekt von Arenderivaten wurde durch kinetische Messungen quantifiziert und durch Kristallstrukturanalysen sowie ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie bestätigt.



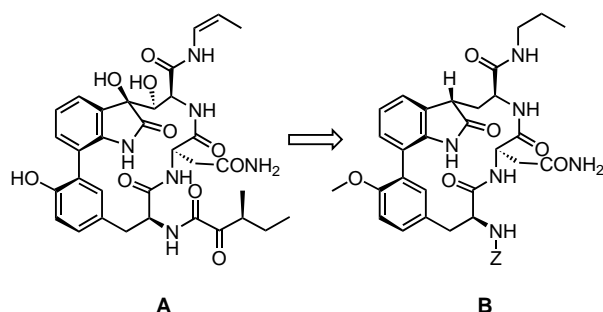
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 777–780

D. Heller,* H.-J. Drexler,
A. Spannenberg, B. Heller, J. You,
W. Baumann* 814–817

Zum inhibierenden Einfluss aromatischer Lösungsmittel auf die Katalysatoraktivität bei asymmetrischen Hydrierungen

Stichwörter: Arenliganden •
Asymmetrische Katalyse •
Hydrierungen • NMR-Spektroskopie •
Rhodium

Basierend auf Informationen aus der Kristallstruktur des Proteasom/TMC-95A-Komplexes wurde TMC-95A **A** in eine Minimalstruktur **B** überführt. Die erhaltenen Hemmwerte des synthetischen Analogons beweisen, dass das vereinfachte Ringsystem als Leitstruktur zur Entwicklung selektiver und hochaffiner reversibler Proteasominhibitoren dienen kann.



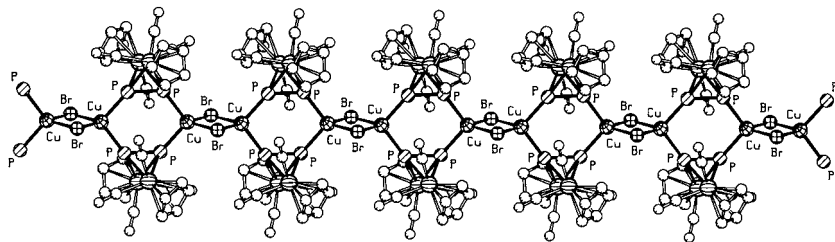
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 780–783

M. Kaiser, M. Groll, C. Renner,
R. Huber, L. Moroder* 817–820

Das Grundgerüst von TMC-95A als
mögliche Leitstruktur für reversible
Proteasominhibitoren

Stichwörter: Inhibitoren • Naturstoffe •
NMR-Spektroskopie • Struktur-
Aktivitäts-Beziehungen • Totalsynthesen

Die verbrückende Koordination von Mo_2P_2 -Komplexen zwischen Metallzentren ist Voraussetzung für die Bildung polymerer 1D-Struktureinheiten. Das Gegenion hat einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerstruktur: Während der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ **1** mit AgNO_3 eine gewellte Polymerkette bildet, wird durch die Umsetzung von **1** mit CuBr das gezeigte lineare Koordinationspolymer erhalten.



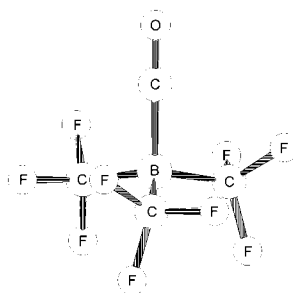
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 783–786

J. Bai, E. Leiner, M. Scheer* .. 820–823

P_2 -Ligandkomplexe als Bausteine zur
Herstellung eindimensionaler Polymere

Stichwörter: Koordinationspolymere •
Kupfer • Molybdän • P-Liganden •
Silber

Durch Hydrolyse einer CF_3 -Gruppe in konzentrierter Schwefelsäure bildet sich aus $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ das neue Borcarbonyl $(\text{CF}_3)_3\text{B}-\text{CO}$ (siehe Molekülstruktur), das unerwartete Eigenschaften aufweist und ein elektrophiles Carbonyl-Kohlenstoffatom trägt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 799–801

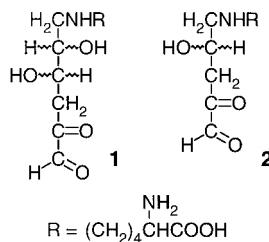
A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner,*
F. Aubke* 823–825

Carbonyltris(trifluormethyl)boran,
 $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, ein ungewöhnliches
Borcarbonyl

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Borane • Carbonylliganden •
IR-Spektroskopie



Die neuen Didesoxyosone **1 und **2**** wurden als Vorstufen der quantitativ bedeutenden In-vivo-Quervernetzungsprodukte Glucosepan und Pentosidin identifiziert. In **1** und **2** ist das N^ϵ -Atom der Lysinseitenkette direkt mit C1 des ursprünglichen Zuckers verknüpft. Die Bildung dieser Verbindungen verläuft über Carbonyl-Shifts entlang des gesamten Kohlenhydratgerüsts.



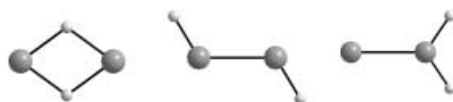
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 801–804

K. M. Biemel, J. Conrad,
M. O. Lederer* 826–828

Unerwartete Carbonyl-Mobilität in
Aminoketosenen: der Schlüssel zu wichtigen
Maillard-Quervernetzungsprodukten

Stichwörter: Heterocyclen •
Kohlenhydrate • Maillard-Reaktion •
Proteinquervernetzung •
Strukturaufklärung

Die fünf binären Spezies Ga- $(\mu\text{-H})_2\text{Ga}$, $\text{In}(\mu\text{-H})_2\text{In}$ (siehe Struktur links), HGaGaH , HInInH (Mitte) und GaGaH_2 (rechts) wurden durch Matrixisolation hergestellt und IR-spektroskopisch sowie durch quantenchemische Rechnungen zweifelsfrei identifiziert. Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften ergaben, dass sich die jeweiligen Isomere durch Photolyse ineinander überführen lassen.



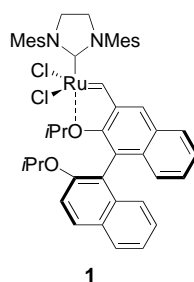
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 796–799

H.-J. Himmel,* L. Manceron,
A. J. Downs, P. Pullumbi 829–832

Charakterisierung und Photochemie der Gallium- und Indiumsubhydride Ga_2H_2 und In_2H_2

Stichwörter: Gallium • Hydride • Indium • Matrixisolation • Photochemie

Ein raumerfüllender Ligand auf Binol-Basis ist das entscheidende Strukturmerkmal des sehr stabilen Rutheniumkomplexes **1** mit unerwartet hoher Metatheseaktivität. Ringschlussmetathesen mit **1** als Katalysator führten bei einer Reihe von Dienen bereits nach wenigen Minuten zu nahezu quantitativen Ausbeuten an Cycloalkenen.



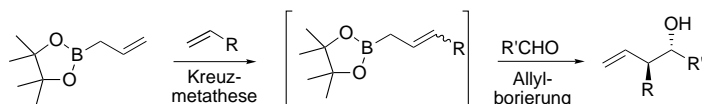
H. Wakamatsu, S. Blechert* .. 832–834

Ein hochaktiver und luftstabiler Rutheniumkomplex für die Olefinmetathese

Stichwörter: Biaryle • Carbenliganden • Metathese • O-Liganden • Ruthenium

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 794–796

Reaktive Reagentien können durch Olefin-Kreuzmetathesen erhalten werden. Ein breites Spektrum funktionalisierter Allylboronate wurde synthetisiert, die mit Aldehyden effizient und ohne vorherige Aufbereitung zu Homoallylalkoholen reagierten (siehe Schema). Olefine mit Allylether-, Halogen-, geschützten Aldehyd- oder sterisch anspruchsvollen Gruppen erwiesen sich als geeignete Substrate für diese Reaktion.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 807–810

S. D. Goldberg, R. H. Grubbs* 835–838

A One-Pot Cross-Metathesis/Allylboration Reaction; A Three-Component Coupling for the Synthesis of Functionalized Homoallylic Alcohols

Stichwörter: Allylierungen • Borane • Chemoselektivität • Kreuzkupplungen • Metathese

Wenn vier Bedingungen erfüllt sind, können Redoxpolymere mithilfe von Ligandenaustausch elektroabgeschieden werden: Der Film muss elektronen- oder lochleitend sein; die Redoxzentren des abgeschiedenen Polymers, die auf Übergangsmetallkomplexen basieren, müssen in ihrer inneren Koordinationssphäre einen labilen Liganden enthalten; das Redoxpolymer muss einen stark koordinierenden, aber noch nicht koordinierten Liganden aufweisen; die Oberflächendichte des adsorbierten Redoxpolymers muss hoch sein. Durch Beachtung dieser Punkte gelang es den Autoren auch, Enzyme co-abzuscheiden und deren Substrate mit den erhaltenen Elektroden zu elektroduzieren/oxidieren.

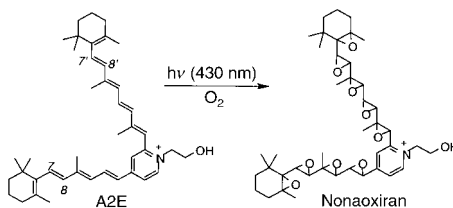
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 810–813

Z. Gao, G. Binyamin, H.-H. Kim,
S. C. Barton, Y. Zhang,
A. Heller* 838–841

Electrodeposition of Redox Polymers and Co-Electrodeposition of Enzymes by Coordinative Crosslinking

Stichwörter: Biosensoren • Chelate • Elektrochemie • Polymerisationen • Redoxchemie

Neun Epoxidringe entstehen nacheinander, wenn A2E mit blauem Licht in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt wird [Gl. (1)]. Mechanistisch gesehen erzeugt A2E Singulett-Sauerstoff und reagiert mit diesem zu den Polyoxiranen. Das Verständnis der Reaktion von A2E mit Sauerstoff ist wichtig, weil blaues Licht die Apoptose von A2E-beladenen Zellen des retinalen Pigmentepithels auslöst, die typisch für die altersabhängige Makuladegeneration ist.



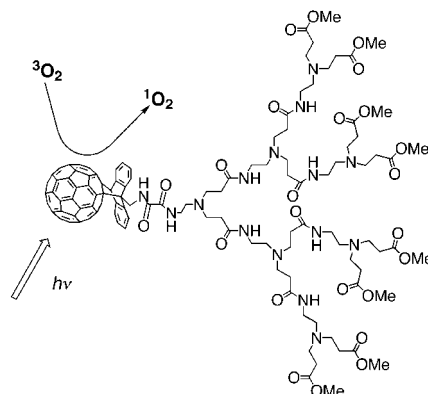
S. Ben-Shabat, Y. Itagaki, S. Jockusch,
J. R. Sparrow,* N. J. Turro,*
(1) K. Nakanishi* 842–845

Formation of a Nonaoxiran from A2E, a Lipofuscin Fluorophore related to Macular Degeneration, and Evidence of Singlet Oxygen Involvement

Stichwörter: Heterocyclen • Makuladegeneration • Peroxide • Photochemie • Singulett-Sauerstoff

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 814–817

Die reversible Diels-Alder-Reaktion von C_{60} mit einem Poly(amidoamin)-substituierten Anthracendendron führt zu dem hier gezeigten Fullerodendrimer. Dieses ist in Wasser gut löslich und lässt sich darin als Photosensibilisator für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff einsetzen.




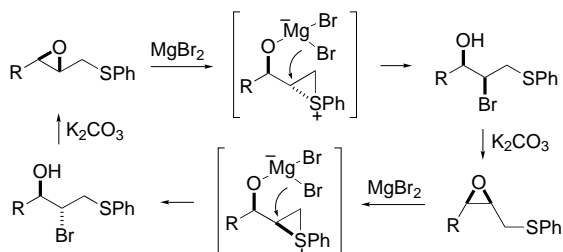
Y. Takaguchi,* T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, T. Wakahara, T. Akasaka,* M. Fujitsuka, O. Ito* 845–847

Reversible Binding of C_{60} to an Anthracene Bearing a Dendritic Poly(amidoamine) Substituent to give a Water-Soluble Fullerodendrimer

Stichwörter: Cycloadditionen • Dendrimere • Fullerene • Photochemie • Singulett-Sauerstoff

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 817–819

 **Eine doppelte Konfigurationsumkehr** und Episulfonium-Intermediate sind das Herzstück einer Methode zur stereospezifischen Umwandlung von *cis*- in *trans*-2,3-Epoxysulfide und umgekehrt (siehe Schema). Diese Methode lässt sich bei der stereoselektiven Epoxidsynthese einsetzen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 819–821

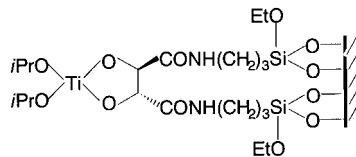
A. Hirai, T. Tonooka, K. Wakatsuki, K. Tanino, M. Miyashita* 847–849

Stereospecific Interconversion between *cis* and *trans* 2,3-Epoxysulfides

Stichwörter: Bromhydrine • Epoxidierungen • Isomerisierungen • Nucleophile Substitutionen • Synthesemethoden

Heterogen katalysierte Sharpless-Epoxidierung:

Ein Weinsäurederivat wurde auf der Oberfläche von SiO_2 und in den Mesoporen von MCM-41 fixiert (siehe Bild). So erhaltene chirale Titan-Katalysatoren sind bezüglich Umsatzzahl und Enantioselektivität genauso effektiv wie entsprechende Komplexe in Lösung, und das Epoxidierungsprodukt wird durch einfache Filtration erhalten.



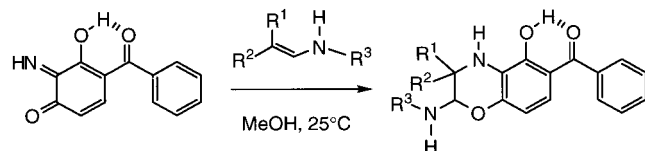
S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li* 849–852

Asymmetric Epoxidation of Allyl Alcohol on Organic–Inorganic Hybrid Chiral Catalysts Grafted onto the Surface of Silica and in the Mesopores of MCM-41

Stichwörter: Alkohole • Allylverbindungen • Asymmetrische Katalyse • Epoxidierungen • Heterogene Katalyse • Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 821–824

Die regiospezifische Cycloaddition eines *o*-Chinonimins und eines hoch reaktiven Enamins, die simultan elektrochemisch erzeugt wurden, kann bei milden Temperaturen und ohne Katalysator durchgeführt werden. Diese Reaktion ist ein äußerst nützliches Werkzeug für die Eintopfsynthese von neuen polyfunktionalisierten 1,4-Benzoxazin-Derivaten (siehe Schema).



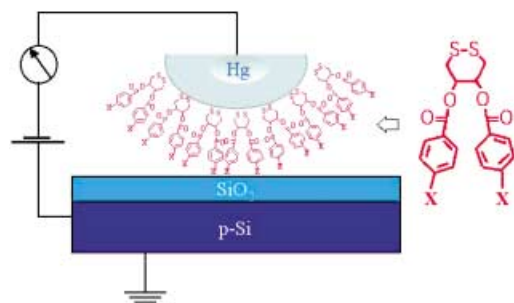
M. Largeron,* A. Neudorffer, M. Vuilhorgne, E. Blattes, M.-B. Fleury 852–855

Regiospecific Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction of Simultaneously Electrogenerated Diene and Dienophile: An Expedient Route to Polyfunctionalized 1,4-Benzoxazine Derivatives

Stichwörter: Chinone • Cofaktoren • Cycloadditionen • Elektrochemie • Stickstoffheterocyclen • Synthesemethoden

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 824–827

Elektronische Bauelemente auf der Basis von Metall/Molekül/Halbleiter-Schnittstellen können bei Raumtemperatur das Verhalten eines negativ differentiellen Widerstands (NDR) zeigen. Die aktive Komponente ist eine selbstorganisierte Monoschicht aus molekularen Dipolen (siehe schematische Darstellung; X = CF₃, CN, H, OMe). Eine systematische Änderung des Dipolmoments dieser Moleküle resultiert in einer ebenfalls systematischen Änderung des NDR, der sich damit erstmals auf molekularer Ebene steuern und abstimmen lässt.



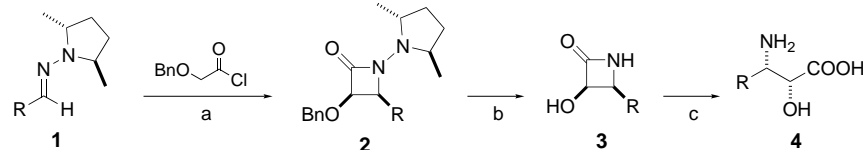
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 827–830

Y. Selzer,* A. Salomon, J. Ghabboun,
D. Cahen * 855–858

Voltage-Driven Changes in Molecular
Dipoles Yield Negative Differential
Resistance at Room Temperature

Stichwörter: Halbleiter • Molekulare
Maschinen • Monoschichten •
Quecksilber • Selbstorganisation •
Umpolung

Die Einschränkungen, die der Einsatz instabiler Imine Staudinger-Cycloadditionen mit Ketenen auferlegt, lassen sich mit Aldehyd-*N,N*-dialkylhydrazonen **1** als stabilen Iminen überwinden. Mit dieser Methode und durch Feinabstimmung des Auxiliars gelang die einfache Synthese von Cycloaddukten **2**, entschützten β -Lactamen **3** und Isoserinen **4** (siehe Schema: a) Et₃N, Toluol, Δ ; b) 1. Magnesiummonoperoxyphthalat, 2. H₂, Pd/C; c) H⁺).



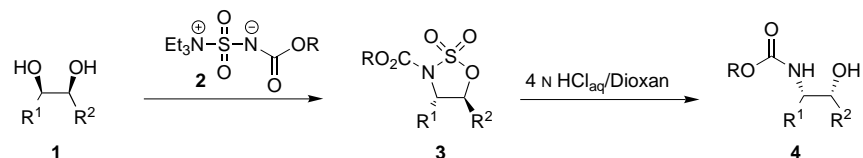
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 831–833

R. Fernández, A. Ferrete,
J. M. Lassaletta,* J. M. Llera,*
E. Martín-Zamora 859–861

N,N-Dialkylhydrazones as the Imine
Component in the Staudinger-Like [2+2]
Cycloaddition to Benzyloxyketene

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen •
Cycloadditionen • Hydrazone •
Lactame • Synthesemethoden

Eine funktionelle Gruppe mit zunehmender Bedeutung in der organischen Synthese ist die häufig vorkommende β -Aminoalkohol-Einheit. Ein neuartiger zweistufiger Ansatz für die regio- und stereospezifische Synthese einer Reihe von 1,2-Aminoalkoholen **4** umfasst den durch das Burgess-Reagens **2** (R = Me) vermittelten Aufbau der chiralen Sulfamidate **3** aus den enantiomerenreinen Diolen **1** und anschließende Behandlung mit wässriger Säure unter milden Bedingungen. Die Entwicklung einiger neuartiger Reagentien vom Burgess-Typ (**2**; R = CH₂Ph, CH₂-*o*-NO₂Ph, CH₂CHCH₂, CH₂CCl₃) erweitert zudem die Anwendungsmöglichkeiten dieser Synthesemethode.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 834–838

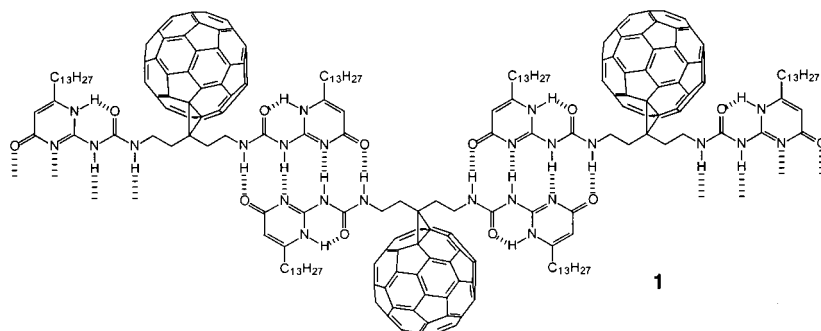
K. C. Nicolaou,* X. Huang, S. A. Snyder,
P. Bheema Rao, M. Bella,
M. V. Reddy 862–866

A Novel Regio- and Stereoselective
Synthesis of Sulfamidates from 1,2-Diols
Using Burgess and Related Reagents:
A Facile Entry into β -Amino Alcohols

Stichwörter: Aminoalkohole •
Asymmetrische Synthesen • Burgess-
Reagentien • Sulfamidate •
Synthesemethoden



Kugeln und Ketten: Bei dem durch Wasserstoffbrücken verknüpften Fulleren-System **1** bleibt die chemische Integrität der Monomereinheiten im hochdynamischen polymeren Zustand vollständig erhalten, auch im Hinblick auf das Redoxverhalten sowie auf UV/Vis-Charakteristika, weshalb **1** Potential zum Aufbau supramolekularer elektronischer Bauelemente hat.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 838–840

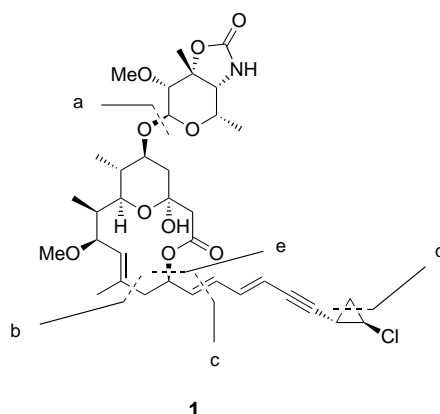
L. Sánchez, M. T. Rispens,
J. C. Hummelen* 866–868

A Supramolecular Array of Fullerenes by
Quadruple Hydrogen Bonding

Stichwörter: Cyclovoltammetrie •
Fullerene • Polymere • Supramolekulare
Chemie • Wasserstoffbrücken



Eine Serie von hoch stereospezifischen Reaktionen wurde für die Totalsynthese von Callipeltosid A **1** ausgeführt, was die Zuordnung der absoluten und relativen Konfiguration ermöglichte. a) Schmidt-Glycosilierung, b) Ru-Alder-En-Kupplung, c) Emmons-Wadsworth-Horner-Olefinierung, d) auxiliarge-steuerte asymmetrische Alkylierung, e) asymmetrische allylische Pd-Alkylierung.



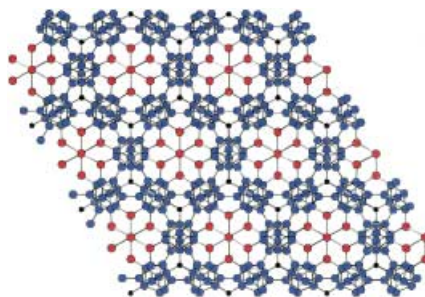
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 841–843

B. M. Trost,* O. Dirat,
J. L. Gunzner 869–871

Callipeltoside A: Assignment of Absolute
and Relative Configuration by Total
Synthesis

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen •
Konfigurationsbestimmung •
Naturstoffe • Totalsynthesen

Synthesen in geschmolzenem Gallium eröffnen den Zugang zu einer neuen Klasse von borreichen quaternären Phasen. Das erste Beispiel, $\text{Tb}_{1.8}\text{C}_2\text{Si}_8(\text{B}_{12})_3$, repräsentiert einen neuen Strukturtyp, in dem B_{12} -Icosaeder, acht ethanähnlich gestaffelt angeordnete Si-Atome sowie C_2 -Einheiten miteinander verknüpft sind (siehe Bild; rot: Si, blau: B, schwarz: C).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 844–846

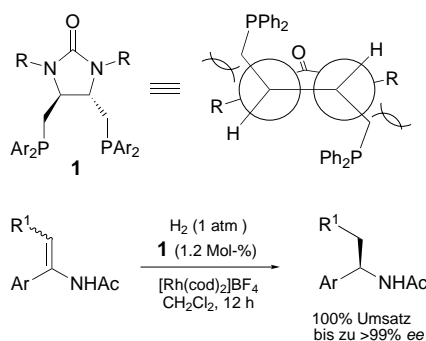
J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti,
M. G. Kanatzidis* 872–874

Gallium Flux Synthesis of
 $\text{Tb}_{3-x}\text{C}_2\text{Si}_8(\text{B}_{12})_3$: A Novel Quaternary
Boron-Rich Phase Containing B_{12}
Icosahedra

Stichwörter: Bor • Gallium •
Hochtemperaturchemie • Lanthanoide •
Silicium



Passende *gauche*-Wechselwirkungen zwischen den N-Substituenten und den Phosphanylmethylgruppen (siehe Bild, oben rechts) in dem neuartigen 1,4-Diphosphanliganden **1** mit einem Imidazolidin-2-on-Rückgrat beeinflussen die Flexibilität des siebengliedrigen Chelatings, der sich bei Koordination an ein Metallatom bildet. Rh-Komplexe von **1** sind daher ausgezeichnete Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Enamiden (unten).



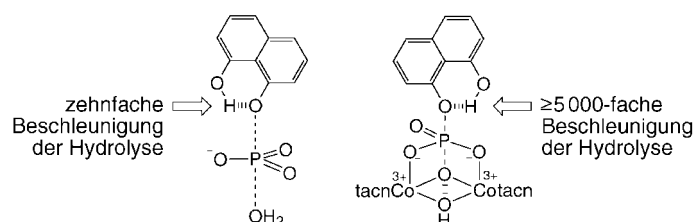
S.-g. Lee,* Y. J. Zhang, C. E. Song, J. K. Lee, J. H. Choi 875–877

Novel 1,4-Diphosphanes with Imidazolidin-2-one Backbones as Chiral Ligands: Highly Enantioselective Rh-Catalyzed Hydrogenation of Enamides

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Hydrierungen • P-Liganden • Rhodium



Eine intramolekulare OH-Gruppe kann die Phosphathydrolyse viel effektiver beschleunigen, wenn sie mit einem Modell für das aktive Zentrum der Metallophosphatasen kombiniert wird (siehe Bild; tacn = 1,4,7-Triazacyclononan).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 849–852

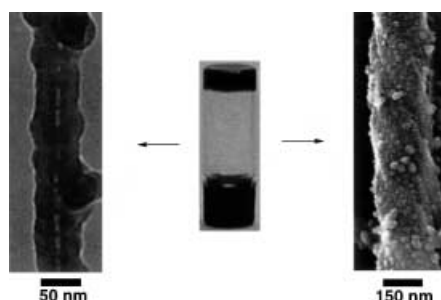
M. Forconi, N. H. Williams* .. 877–880

Mimicking Metallophosphatasen: Revealing a Role for an OH Group with No Libido

Stichwörter: Enzymmodelle • Hydrolysen • Kooperative Effekte • Metalloenzyme



Strukturtranskription: Molekülstapel oder helical gebündelte Fasern von zuckerfunktionalisierten Porphyrinen dienten als Template bei der Polykondensation von Tetraethoxysilan zu einzigartigen hohlen SiO₂-Fasern mit einem inneren Durchmesser von 4 nm (linkes Bild) bzw. helicalen SiO₂-Bündeln (rechtes Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 853–856

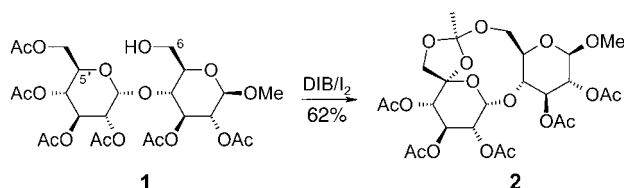
S.-i. Tamaru, M. Takeuchi, M. Sano, S. Shinkai* 881–884

Sol–Gel Transcription of Sugar-Appended Porphyrin Assemblies into Fibrous Silica: Unimolecular Stacks versus Helical Bundles as Templates

Stichwörter: Organogele • Porphyrinoide • Selbstorganisation • Silicate • Sol-Gel-Prozesse



Ein neungliedriger Übergangszustand charakterisiert die regioselective Abspaltung des Protons an C₅, die zum Orthoacetat **2** als Produkt führt. Das Alkoxyradikal-Intermediat entsteht aus dem Glc- α 1 \rightarrow 4-Glc-Derivat **1** mit (Diacetoxylod)benzol (DIB) und Iod. Eine ähnliche 1,8-Wasserstoffabspaltung tritt ein, wenn das Alkoxyradikal-Intermediat unter reduzierenden Bedingungen erzeugt wird.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 856–858

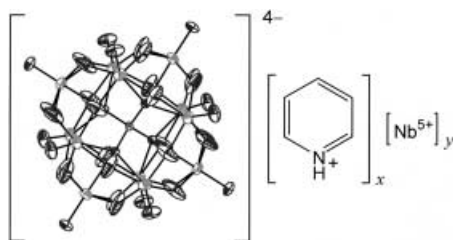
C. G. Francisco, A. J. Herrera, A. R. Kennedy, D. Melián, E. Suárez* 884–886

Intramolecular 1,8-Hydrogen Abstraction Between Glucopyranose Units in a Disaccharide Model Promoted by Alkoxy Radicals

Stichwörter: Glycoside • Kohlenhydrate • Konformationsanalyse • Radikalreaktionen • Wasserstofftransfer



Das Geheimnis des Erfolgs ist die Anwesenheit eines Amins, hier Pyridin: Ein Niob/Pyridiniumsalz von Molybdo(vanado)phosphorsäure (siehe Formel) ergibt einen besonders produktiven Katalysator, der bei der Umsetzung von Propan zu Acrylsäure und von *n*-Butan zu Maleinsäure ausgezeichnete Ausbeuten gewährleistet. Er ist sowohl unter Kohlenwasserstoffreichen als auch -armen Reaktionsbedingungen aktiv.



M. E. Davis,* C. J. Dillon, J. H. Holles, J. Labinger 886–888

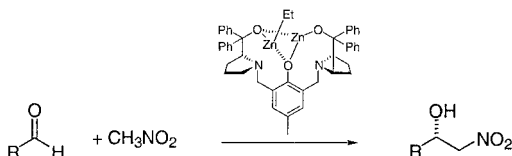
A New Catalyst for the Selective Oxidation of Butane and Propane

Stichwörter: Alkane • Carbonylverbindungen • Heterogene Katalyse • Oxidationen • Polyoxometallate

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 858–860



Nachholbedarf besteht bei der katalytischen enantioselektiven Nitroaldolreaktion, wenn man die Entwicklung der asymmetrischen Aldolreaktion als Messlatte nimmt. Ein neuartiger zweikerniger Zinkkatalysator wurde nun entwickelt, der bei der Reaktion von Nitromethan mit mehreren Aldehyden 78–93 % *ee* bei Ausbeuten von 58–90 % gewährleistet (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 861–863

B. M. Trost,* V. S. C. Yeh 889–891

A Dinuclear Zn Catalyst for the Asymmetric Nitroaldol (Henry) Reaction

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Chirale Liganden • Nitroaldolreaktionen • Zink



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

Zahlreiche neue Konzepte und damit verbunden eine umfangreiche Terminologie hat die Entwicklung der Kombinatorischen Chemie hervorgebracht. Außerdem haben diese Forschungen Wissenschaftler aus vielen Disziplinen zusammengeführt, z. B. Katalytiker und Analytiker, Bioinformatiker und Medizinalchemiker sowie Syntheschemiker aller Couleur. In dem hier in deutscher Übersetzung vorliegenden Glossar einer Arbeitsgruppe der International Union of Pure and Applied Chemistry sind rund 140 Begriffe der Kombinatorischen Chemie definiert worden. Möge das Glossar helfen, fehlerhafte Kommunikation zu vermeiden.

S. Bräse*

Glossar von Begriffen der Kombinatorischen Chemie

Stichwörter: IUPAC-Übersetzung • Kombinatorische Chemie



BÜCHER

Encyclopedia of Analytical Chemistry

Robert A. Meyers

U. Karst 907

Synthesis of Inorganic Materials

Ulrich Schubert, Nicola Hüsing

T. G. Richmond 908

Advanced Organic Chemistry

Francis A. Carey, Richard J. Sundberg

H. Zipse 908

Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis

Gabriele Centi, Fabrizio Cavani, Ferruccio Trifirò

R. A. Sheldon 909

<http://www.chemweb.com/>

Chemisches Web

F. Köhler 911

SERVICE

- | | | | |
|---|---------|---------------------|-----|
| • VIPs | 693 | • Stellenanzeigen | A35 |
| • Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 707–709 | • Stichwortregister | 912 |
| | | • Autorenregister | 913 |
| • Wer? Was? Wo? | A29 | • Vorschau | 914 |

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

Heft 4, 2002 wurde am 14. Februar online veröffentlicht.

Quality counts...

ANGEWANDTE CHEMIE
INTERNATIONAL EDITION
2001 40/2

Wiley-VCH
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany
Phone +49 (0) 6201–606-458
Fax +49 (0) 6201–606-328
e-mail: angewandte@wiley-vch.de
www.angewandte.com

WILEY-VCH