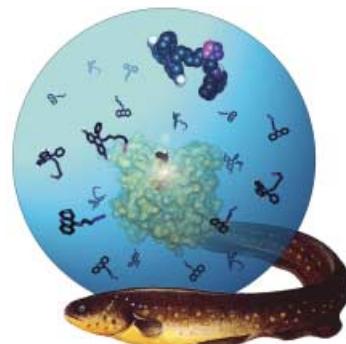


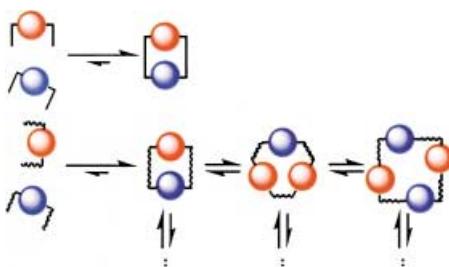
Das Titelbild zeigt den Zitteraal *Electrophorus electricus* – eine reichhaltige, kommerziell genutzte Quelle für Acetylcholinesterase. In einem Experiment, das K. B. Sharpless und M. G. Finn et al. auf S. 1095 ff. beschreiben, wurde mithilfe dieses Enzyms aus einer Reihe von Synthesebausteinen mit Azid- und Alkin-Einheiten (in Lösung schwimmend dargestellt) ein in femtomolaren Konzentrationen wirksamer Inhibitor erhalten. Die Templatreaktion, durch die der Inhibitor gebildet wird – eine 1,3-dipolare Cycloaddition –, findet an der hell hervorgehobenen Stelle im Enzym (Bildmitte) statt.



AUFSATZ

Inhalt

Supramolekulare Chemie auf kovalenter Ebene! Die dynamische kovalente Chemie bietet ausgezeichnete und vielversprechende Perspektiven für präparativ tätige Chemiker. Thermodynamisch kontrollierte Synthesen unter Knüpfung kovalenter Bindungen können entweder – falls das Monomer starr und prädisponiert ist – zur Selbstorganisation einer einzigen molekularen Architektur führen (siehe Schema, oben) oder – falls dem Monomer eine gewisse Flexibilität übertragen wurde – zum Aufbau anpassungsfähiger Bibliotheken (unten).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 898–952

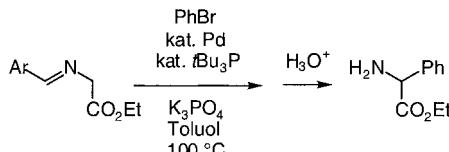
S. J. Rowan,* S. J. Cantrill,
G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders,
J. F. Stoddart 938–993

Dynamische kovalente Chemie

Stichwörter: Catenane ·
Kombinatorische Bibliotheken ·
Makrocyclen · Polymere · Rotaxane ·
Supramolekulare Chemie

HIGHLIGHTS

Feintuning für Feinchemikalien: Kürzlich wurden zwei komplementäre Pd-katalysierte Methoden zur Arylierung von Estern und ihrer Derivate entwickelt, wobei eine sorgfältige Auswahl von Ligand und Base für das Gelingen entscheidend war; das Schema zeigt eine Variante der einen Methode, die zu Aminosäureestern führt. Einmal mehr wird deutlich, wie das Repertoire der Palladium-Katalyse immer noch erweitert werden kann.



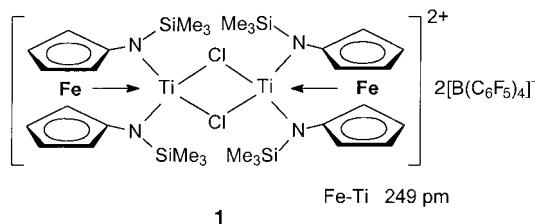
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 953–956

G. C. Lloyd-Jones* 995–998

Neue Methoden zur Palladium-katalysierten α -Arylierung von Estern

Stichwörter: Aminosäuren ·
Arylierungen · Ester · Homogene
Katalyse · Palladium ·
Synthesemethoden

Die Suche nach Katalysatoren für die Olefinpolymerisation hat Komplexe mit 1,1'-Ferrocendi(amido)-Chelatliganden in den Brennpunkt rücken lassen. Die Stabilisierung kationischer Titanzentren durch einen solchen Liganden kann zur Bildung einer dativen $\text{Fe} \rightarrow \text{Ti}$ -Heterodimetall-Bindung führen, wie sie im Kation von **1** vorliegt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 956–958

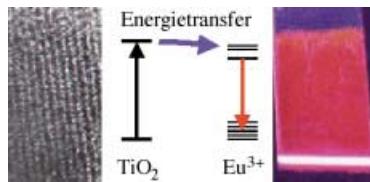
M. Herberhold* 998–1000

1,1'-Ferrocendi(amido)-Chelatliganden in
Titan- und Zirconiumkomplexen

Stichwörter: Amidoliganden · Chelate ·
Ferrocene · Metall-Metall-
Wechselwirkungen · Sandwichkomplexe

Die wohldefinierte Anordnung von Poren und Wänden aus Nanokristalliten in einem mesoporösen Titanoxid-Dünnfilm kann mit hohen Konzentrationen (bis zu 8 Mol-%) von Eu³⁺ unter Bildung eines rot photolumineszierenden Materials dotiert werden (siehe Bild). Die Photolumineszenz stammt von einem Energie- transfer von den Bandlückenzuständen der Titanoxid-Nanokristallite in die Kristallfeldzustände der Europium-Ionen; eine Photolumineszenz-Konzentrationslöschung wird aufgrund der großen Oberfläche und nanokristallinen Struktur des Materials verhindert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 959–962



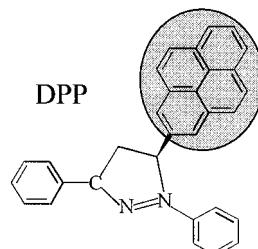
K. L. Frindell, M. H. Bartl, A. Popitsch, G. D. Stucky* 1001–1004

Sensitized Luminescence of Trivalent Europium by Three-Dimensionally Arranged Anatase Nanocrystals in Mesostructured Titania Thin Films

Stichwörter: Europium • Lumineszenz • Mesoporöse Materialien • Nanokristalle • Titan

Zwischen nahem UV und Grün lässt sich die Emission von Nanopartikeln von 1,3-Diphenyl-5-pyrenyl-2-pyrazolin (DPP; siehe Bild) abstimmen, wobei die Farbe des Lichts durch die Anregungs- wellenlänge und durch die Partikelgröße beeinflusst wird. In Lösung beobachtet man dagegen nur die Emissionscharakteristiken des Pyren-, im Kristallverband die des Pyrazolin-Chromophors.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 962–965



H. Fu, B. H. Loo, D. Xiao, R. Xie, X. Ji, J. Yao,* B. Zhang, L. Zhang . 1004–1007

Multiple Emissions from 1,3-Diphenyl-5-pyrenyl-2-pyrazoline Nanoparticles: Evolution from Molecular to Nanoscale to Bulk Materials

Stichwörter: Fluoreszenz • Ladungstransfer • Nanostrukturen • Photochemie

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.

Surface Structure and Crystal Growth in Zeolite Beta C

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

Semiconductor Nanohelices Templatized 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*

Cyclo[8]pyrrole: A Simple-to-Make Expanded Porphyrin with No *meso* Bridges

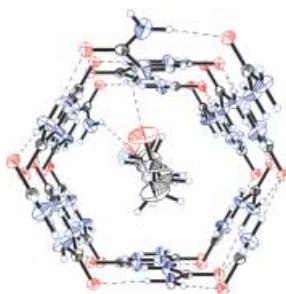
D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler*

Cyclotetrasilene Ion: A Reversible Redox System of Cyclotetrasilanyl Cation, Radical, and Anion

T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi*

Brasilianer- und Dauphineer-Zwillinge bei Kristallen von Einschlusverbindungen aus 2,12-Tridecandion und Harnstoff (siehe Bild) wurden durch kombinierte Anwendung von optischer Mikroskopie, Kristallographie und Synchrotron-Topographie mit weißer Röntgenstrahlung (SXRT) nachgewiesen und erstmals strukturell analysiert.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 965–969

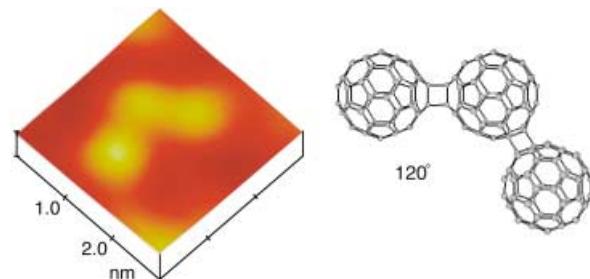


M. D. Hollingsworth,* M. E. Brown,
M. Dudley, H. Chung, M. L. Peterson,
A. C. Hillier 1007–1011

Template Effects, Asymmetry, and
Twining in Helical Inclusion Compounds

Stichwörter: Chiralität ·
Einschlusverbindungen · Helicale
Strukturen · Polymorphie ·
Röntgenbeugung

Isomere Fullerentrimeren wurden mechanochemisch hergestellt und Langmuir-Filme von ihnen auf Au(111)-Oberflächen durch Rastertunnelmikroskopie (RTM) untersucht. Jedes der Isomeren zeichnet sich durch eine andere Oberflächenmorphologie aus. Die beobachtete Verteilung der Isomeren ist im Einklang mit MO-Rechnungen zu ihrer Stabilität. Durch RTM können die einzelnen Isomeren unterschieden werden (Beispiel siehe Bild), was mit spektroskopischen Methoden schwierig ist.



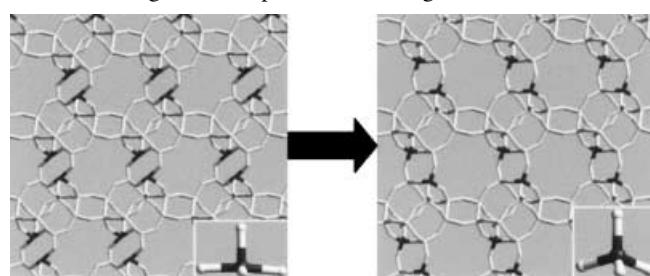
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 969–972

M. Kunitake,* S. Uemura, O. Ito,
K. Fujiwara, Y. Murata,
K. Komatsu* 1011–1014

Structural Analysis of C₆₀ Trimers by
Direct Observation with Scanning
Tunneling Microscopy

Stichwörter: Festkörperreaktionen ·
Fullerene · Nanotechnologie ·
Oligomere · Rastertunnelmikroskopie

Computer-Calcinierung: Die Phasenumwandlung zweier fluorhaltiger anorganischer Substanzen in ihre entsprechenden mikroporösen Strukturen durch Calcinierung (siehe Abbildung) ist vorhersagbar. Hierfür wurden Gitterenergie-minimierungs-Rechnungen durchgeführt, die in nur einem Schritt Dehydrierung, Defluorierung und Templateeliminierung simulieren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 972–975

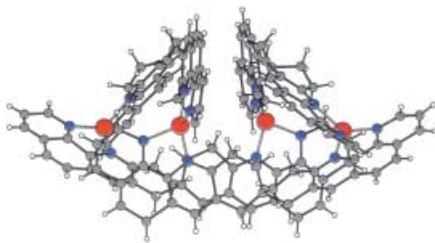
S. Girard, A. Tuel, C. Mellot-Draznieks,
G. Férey* 1014–1017

Computational Prediction of the Phase
Transformation of Two As-Synthesized
Oxyfluorinated Compounds into the
Zeotype CHA Forms

Stichwörter: Aluminium · Calcinierung ·
Computerchemie · Mikroporöse
Materialien · Zeolithe

Anthracen im Körbchen: Zwei stabile Vierkernkomplexe entstehen bei der durch Koordination gesteuerten Organisation eines ditopen Liganden mit Kupfersalzen. Im röntgenographisch charakterisierten Hauptprodukt (siehe Bild) sind die Ebenen der Phenanthrolin-Untereinheiten zueinander parallel, und sowohl NMR-spektroskopisch als auch cyclovoltammetrisch ließ sich der Einschluss eines Anthracenmoleküls nachweisen. Das Nebenprodukt hat eine abgeflachte Struktur und wechselwirkt nicht nachweisbar mit dem Anthracengast.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 975–979



R. Ziessel,* L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, H. Nierengarten .. 1017–1021

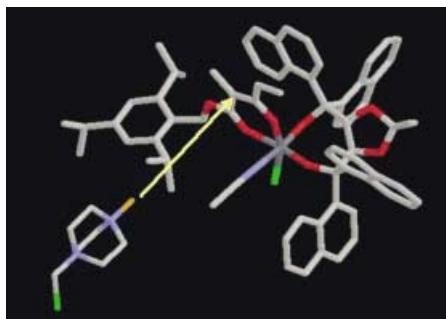
Assembly of a Face-to-Face Tetranuclear Copper(i) Complex as a Host for an Anthracene Guest

Stichwörter: Elektrochemie • Kupfer • N-Liganden • Wirt-Gast-Systeme



Parallel zum Face-on-Naphthylrest des TADDOLs (siehe Bild; Ti dunkelgrau, O rot, Cl grün, F orange, N blauviolett) ausgerichtet ist die Enolatgruppe bei der Ti-katalysierten enantioselektiven Fluorierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 1-Chlormethyl-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo[2.2.2]octanetriethylendiamin (F-TEDA, im Bild unten links). Sowohl dieser stereochemische Verlauf als auch Details des Mechanismus konnten durch kombinierte quantenmechanische/molekulärmechanische Berechnungen ermittelt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 979–982



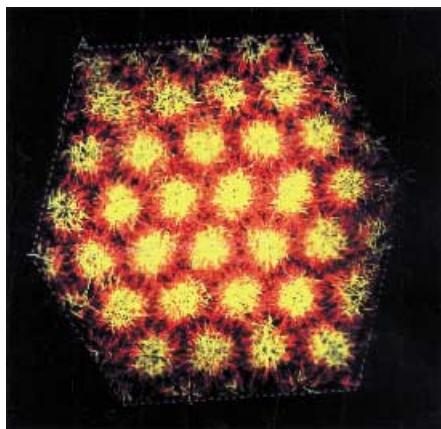
S. Piana, I. Devillers, A. Togni,* U. Rothlisberger* 1021–1024

The Mechanism of Catalytic Enantioselective Fluorination: Computational and Experimental Studies

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Elektronentransfer • Fluorierungen • TADDOL • Titan

Eine schnelle Abschätzung der Phasenstrukturen amphiphiler Moleküle wird durch eine neue Simulationsmethode ermöglicht, die das Aggregationsverhalten solcher Verbindungen ausgezeichnet wiedergibt. Am Beispiel von Dodecyldimethylaminoxid wird gezeigt, wie micellare, hexagonale (siehe Bild für Isodichteprofil) und lamellare Tensid-Überstrukturen berechnet werden können.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 983–986

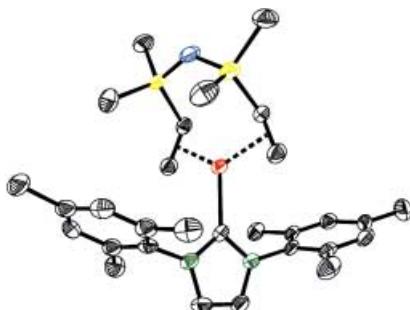


E. Ryjkina, H. Kuhn,* H. Rehage, F. Müller, J. Peggau 1025–1028

Moleküldynamik-Computersimulation des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside

Stichwörter: Amphiphile • Computerchemie • Kolloide • Micellen • Molecular Modeling

Industrielle Reaktion verbessert: Der erste Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplex wurde isoliert und charakterisiert (siehe Abbildung; Pd orange, N grün, S gelb, O blau). Der Komplex zeigt eine unerwartet hohe Katalysatorproduktivität und Selektivität bei industriell wichtigen Telomerisierungen (die Dimerisierung von 1,3-Dienen in Gegenwart eines Nucleophils, in diesem Fall eines Alkohols).



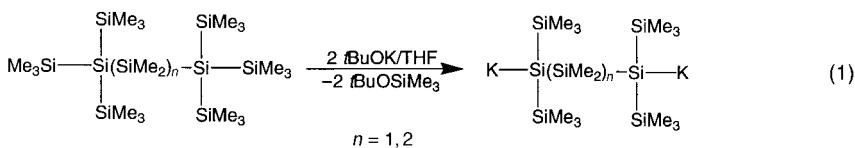
R. Jackstell, M. Gómez Andreu,
A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf,
H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger,
O. Briel, R. Karch,
M. Beller* 1028–1031

Ein hocheffizienter Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen: die erste Synthese eines Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplexes

Stichwörter: Carbenliganden ·
Homogene Katalyse · Palladium ·
Telomerisierungen

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 986–989

Mehrfach metallierte Oligosilane: Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid entstehen aus verbrückten Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-Verbindungen 1,3- und 1,4-Dikaliumsilane [Gl. (1)]. Durch Umsetzung des letzteren mit Zirconocen- oder Hafnocendichlorid erhält man die entsprechenden Metalla-cyclopentasilane.



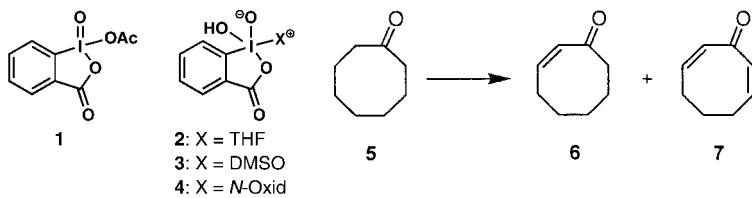
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 989–992

C. Kayser, G. Kickelbick,
C. Marschner* 1031–1034

Einfache Synthese von Oligosilyl-*α,ω*-dikaliumverbindungen

Stichwörter: Dianionen · Silane ·
Si-Liganden · Silylanionen

Die Reaktivität von IBX kann durch Komplexierung mit unterschiedlichen Liganden (z. B. **1–4**) verändert werden. Ein neuartiger Komplex, IBX·MPO, ist ein bemerkenswert effektives Oxidationsmittel, welches bei Raumtemperatur die Dehydrierung von Carbonylverbindungen ermöglicht, z. B. ausgehend von Cyclooctanon **5** die Herstellung der Cyclooctenone **6** und **7**. IBX = Iodoxybenzoësäure; MPO = 4-Methoxypyridin-N-oxid.



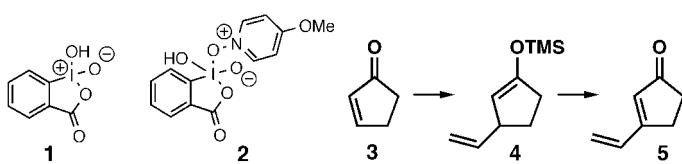
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 993–996

K. C. Nicolaou,* T. Montagnon,
P. S. Baran 1035–1038

Modulation of the Reactivity Profile of IBX by Ligand Complexation: Ambient Temperature Dehydrogenation of Aldehydes and Ketones to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

Stichwörter: Dehydrierungen · Enone ·
Hypervalente Verbindungen · Iod ·
Oxidationen · Synthesemethoden

Eine einfache Methode, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen herzustellen, ist die Oxidation von Trimethylsilyl(TMS)-enolettern mit IBX **1** oder IBX·MPO **2**. Trimethylsilylenolether (z. B. **4**), die sich *in situ* durch Addition einer organometallischen Verbindung an ein Enon bilden, werden mit **1** oder **2** zum funktionalisierten Enon dehydriert (z. B. **3→5**). IBX = Iodoxybenzoësäure; MPO = 4-Methoxypyridin-N-oxid.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 996–1000

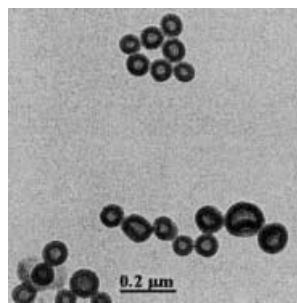
K. C. Nicolaou,* D. L. F. Gray,
T. Montagnon, S. T. Harrison 1038–1042

Oxidation of Silyl Enol Ethers by Using IBX and IBX·N-Oxide Complexes: A Mild and Selective Reaction for the Synthesis of Enones

Stichwörter: Dehydrierungen · Enole ·
Hypervalente Verbindungen · Iod ·
Oxidationen · Synthesemethoden

Durch Längenvariation der hydrophilen Blöcke in Polystyrol-Diblockcopolymeren aus Polystyrol-*b*-poly(acrylsäure) (PS-*b*-PAA) und Polystyrol-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P(4-VP)) können Vesikel hergestellt werden (siehe transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme), in denen die PAA- und P(4-VP)-Ketten vorzugsweise auf der Vesikelinnenseite und -außenseite segregieren.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1001–1004

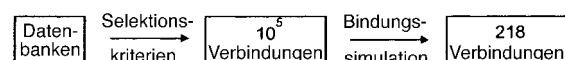


L. Luo, A. Eisenberg * 1043–1046

One-Step Preparation of Block Copolymer Vesicles with Preferentially Segregated Acidic and Basic Corona Chains

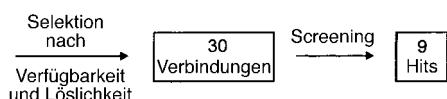
Stichwörter: Blockcopolymere · Elektronenmikroskopie · Kolloide · Krümmungsstabilisierung · Vesikel

Wie erfasst man die Selektivität einer synthetischen Wirtverbindung? Durch Computersimulationen ließ sich eine große Zahl von Liganden auf ihre Bindungsstärke in einem Wirt-Gast-System überprüfen, was nach experimenteller Kontrolle (Screening) eine Trefferquote von 30% ergab (siehe schematische Darstellung).



M. R. de Jong, R. M. A. Knegtel, P. D. J. Grootenhuis, J. Huskens,* D. N. Reinhoudt * 1046–1050

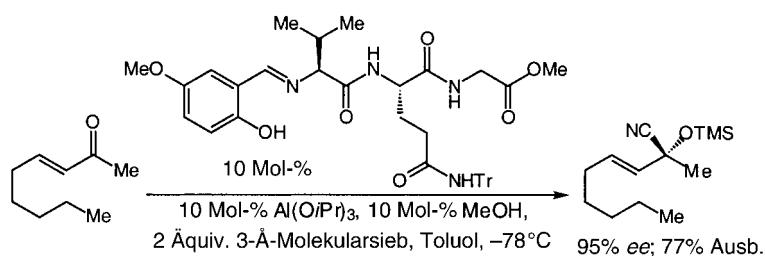
A Method To Identify and Screen Libraries of Guests That Complex to a Synthetic Host



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1004–1008

Stichwörter: Computerchemie · Cyclodextrine · Fluoreszenzspektroskopie · Screening · Wirt-Gast-Systeme

Von Peptiden abgeleitete chirale Liganden fördern die Al-katalysierte enantioselektive Addition von Trimethylsilylcyanid an aromatische und aliphatische, cyclische und acyclische Ketone (Beispiel siehe Schema). Sie sind einfach herzustellen, werden leicht wiedergewonnen und lassen sich ohne Aktivitäts- oder Selektivitätsverlust erneut einsetzen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1009–1012

H. Deng, M. P. Isler, M. L. Snapper,* A. H. Hoveyda * 1051–1054

Aluminum-Catalyzed Asymmetric Addition of TMSCN to Aromatic and Aliphatic Ketones Promoted by an Easily Accessible and Recyclable Peptide Ligand

Stichwörter: Additionen · Aluminium · Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Cyanhydrine

Direkte asymmetrische Aldolreaktionen am weniger substituierten Kohlenstoffatom unmodifizierter unsymmetrischer Ketone gelingen in Gegenwart des kommerziell erhältlichen Aldolase-I-Antikörpers 84G3 [Gl. (1)]. Bei allen Reaktionen war der Enantiomerenüberschuss größer als 94 %. Indem entweder die Aldol- oder die Retro-Aldolreaktion genutzt wird, sind beide Enantiomere zugänglich.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1012–1014

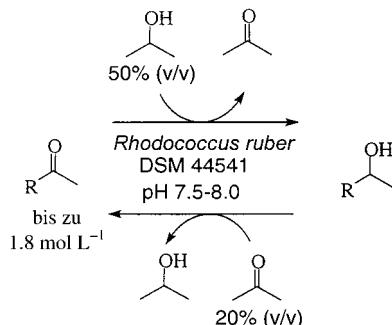
V. Maggiotti, M. Resmini, V. Gouverneur * 1054–1056

Unprecedented Regiocontrol Using An Aldolase I Antibody

Stichwörter: Aldolreaktionen · Asymmetrische Katalyse · Katalytische Antikörper · Regioselektivität

Chemie mit Zellen: Ketone (oder sekundäre Alkohole) können mithilfe einer neuartigen sekundären Alkohol-Dehydrogenase aus *Rhodococcus ruber* DSM 44541 bei einer Substratkonzentration von bis zu 1.8 mol L^{-1} biokatalytisch asymmetrisch reduziert (bzw. oxidiert) werden (siehe Schema). Zudem ist das Enzym bei hohen Cosubstratkonzentrationen (2-Propanol (50% v/v) oder Aceton (20% v/v) bei Reduktion bzw. Oxidation) außergewöhnlich stabil.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1014–1017

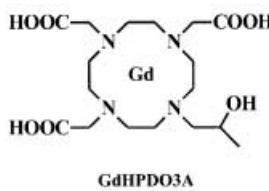
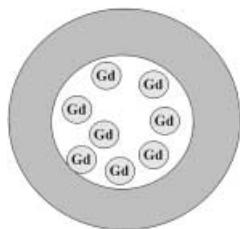


W. Stampfer, B. Kosjek, C. Moitzi,
W. Kroutil,* K. Faber 1056–1059

Biocatalytic Asymmetric Hydrogen Transfer

Stichwörter: Alkohole • Biokatalyse • Enzymkatalyse • Oxidoreduktasen • Wasserstofftransfer

Eine bemerkenswerte Relaxationsverstärkung von Wasserprotonen wurde in Lösungen nachgewiesen, die mit GdHPDO3A beladenes Apoferritin (siehe Abbildung) enthalten. Der Einschluss des Komplexes im Apoferritin (innerer Durchmesser: 7.5 nm, äußerer Durchmesser: 12.5 nm) erhöht die Anzahl dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und austauschbaren Protonen im Hohlraum des Proteins.



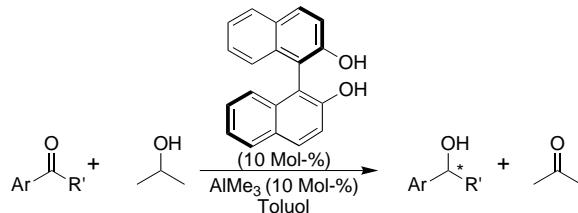
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1017–1019

S. Aime,* L. Frullano,
S. Geninatti Crich 1059–1061

Compartmentalization of a Gadolinium Complex in the Apoferritin Cavity: A Route To Obtain High Relaxivity Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging

Stichwörter: Apoferritin • Kontrastmittel • Lanthanoide • Magnetresonanzbildgebung • Relaxivität

Praktisch und effizient: Vorgestellt wird ein neuartiges Aluminium-Katalysatorsystem für die asymmetrische Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Reduktion aromatischer Ketone. Chirale sekundäre aromatische Alkohole lassen sich in guten Ausbeuten und mit bis zu 83% ee erhalten, wobei iPrOH als achirale Hydridquelle und BINOL-artige Verbindungen als chiraler Ligand dienen (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1020–1022

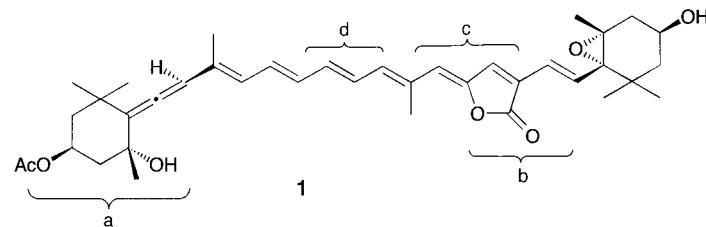
E. J. Campbell, H. Zhou,
S. T. Nguyen* 1062–1064

The Asymmetric Meerwein–Schmidt–Ponndorf–Verley Reduction of Prochiral Ketones with iPrOH Catalyzed by Al Catalysts

Stichwörter: Aluminium • Asymmetrische Synthesen • Homogene Katalyse • Ketone • Reduktionen



Die konvergente, hoch stereoselektive Totalsynthese des Nor-Carotinoids Peridinin **1** beruhte auf folgenden Schlüsselschritten: a) asymmetrische Sharpless-Epoxidierung, b) Reaktion mit einem Silyluran-Wittig-Reagens und Oxidation mit $^1\text{O}_2$, c) Pd-katalysiertes Dreistufen-Eintopfverfahren für die Herstellung des Ylid-Butenolid-Segments und d) modifizierte Julia-Olefinition.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1023–1026

N. Furuichi, H. Hara, T. Osaki, H. Mori, S. Katsumura * 1065–1068

Highly Efficient Stereocontrolled Total Synthesis of the Polyfunctional Carotenoid Peridinin



Eine tiefe Falle für Löcher ist nach zeitaufgelöster Transienten-Absorptionspektroskopie und Kinetikmodellierung 7-Desazaguanin (Z) beim Lochtransport in DNA von einer Guanin(G)- zu einer Z-Base über ein oder zwei dazwischen liegende Adenin-Thymin-Basenpaare. Die Gibbs-Energie des Lochtransports von G zu Z beträgt -0.19 eV und ist somit erheblich größer als für GG- oder GGG-Stellen. Damit verhindert Z effektiv die Ladungswanderung in DNA.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1026–1028

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Carotinoide · Diastereoselektivität · Synthesemethoden · Totalsynthesen

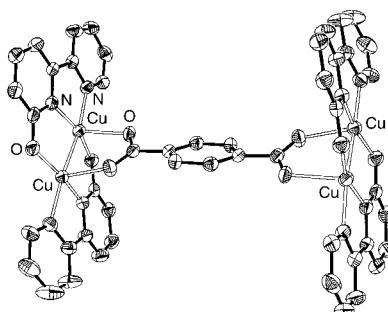
F. D. Lewis,* J. Liu, X. Liu, X. Zuo, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski * 1068–1070

Dynamics and Energetics of Hole Trapping in DNA by 7-Deazaguanine

Stichwörter: DNA-Konjugate · Elektronentransfer · Photooxidationen · Pikosekunden-Spektroskopie

X.-M. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen * 1071–1073

Hydroxylation of N-Heterocycle Ligands Observed in Two Unusual Mixed-Valence Cu^I/Cu^{II} Complexes



Belege für den Gillard-Mechanismus der Bildung „kovalenter Hydrate“ bieten die Strukturen zweier gemischtvalenter Cu^I/Cu^{II}-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin- (siehe Bild) oder 1,10-Phenanthrolinliganden, bei denen eine Hydroxygruppe an ein Kohlenstoffatom neben einem Stickstoffatom gebunden ist. Diese Komplexe wurden durch Hydrothermalsynthese aus Cu(NO₃)₂, dem jeweiligen N,N-Liganden und Terephthalsäure erhalten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1029–1031

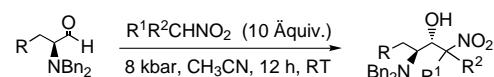
Stichwörter: Gemischtvalente Verbindungen · Hydroxylierungen · Kupfer · N-Liganden · Reaktionsmechanismen

Y. Misumi, K. Matsumoto * . 1073–1075

Diastereoselective Asymmetric Nitro-Aldol Reaction of α -Amino Aldehydes under High Pressure without Catalyst

Stichwörter: Additionen · Aminoalkohole · Asymmetrische Synthesen · Diastereoselektivität · Hochdruckchemie · Synthesemethoden

Nur hohen Druck, aber keinen Katalysator benötigt die Nitro-Aldol-Reaktion von (*S*)-*N,N*-Dibenzylphenylalaninal und anderen α -Aminoaldehyden mit Nitroalkanen. Mit der Reaktion können exzellente Stereoselektivitäten erzielt werden (siehe Schema; R¹, R² = Me, H; R = Ph, Me, iPr, iBu).

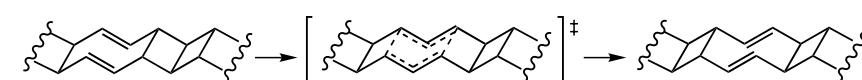


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1031–1033

Y. Misumi, K. Matsumoto * . 1073–1075



Eine neue (wenngleich noch hypothetische) Verbindungsklasse wird beschrieben – die „Sigmatrop-Verschiebomere.“ Dabei handelt es sich um Polymere mit lokalen „Defekten“ in Form von Einfach- oder Doppelbindungen, die durch sigmatrope Umlagerungen im Polymergerüst fortschreiten (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1033–1036

D. J. Tantillo, R. Hoffmann * 1075–1078

Sigmatropic Shiftamers: Fluxionality in Broken Ladderane Polymers

Stichwörter: Cope-Umlagerung · Ladderane · Polymere · Übergangszustände · Umlagerungen

Einheitliche Porengröße und eine hoch geordnete Struktur bleiben erhalten, wenn mesoporöse Aluminosilicate mit dem Zeolith ZSM-5 beschichtet werden (siehe Transmissionselektronenmikroskop-Bild). Die als ZCMesoAS bezeichneten Produkte sind unter Hydrothermalbedingungen außerordentlich stabil und infolge der nanokristallinen Zeolithoberfläche der Porenwände stark sauer. Die hier vorgestellten neuartigen Eigenschaften der ZCMesoASs lassen auf Anwendungen als saure Katalysatoren hoffen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1036–1040



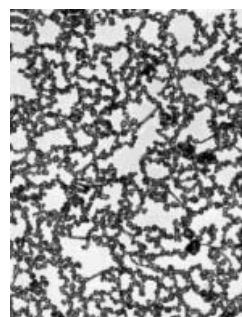
D. Trong On, S. Kaliaguine* 1078–1082

Ultradurable and Highly Acidic, Zeolite-Coated Mesoporous Aluminosilicates

Stichwörter: Festkörperreaktionen · Mesoporöse Materialien · Nanostrukturen · Zeolithe

Die Konzentration der Elektrolytlösung ermöglicht über diffusionskontrollierte Aggregation die Steuerung der Feineinstellung von Fraktalmustern und beeinflusst außerdem drastisch das Kristallwachstum von aufgerauten Ag/Au-Kern-Schale-Nanopartikeln. Bei niedrigen Konzentrationen findet man mehr Freiflächen innerhalb des fein verästelten Fraktalmusters als bei höheren Konzentrationen; die über Nadelkristalle verknüpften Nanopartikel richten sich praktisch einzeln nacheinander aus (siehe transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1040–1044

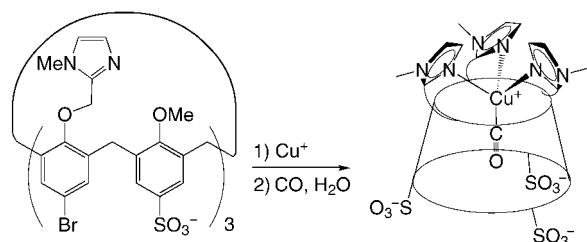


Y. Jin, S. Dong* 1082–1086

Diffusion-Limited, Aggregation-Based, Mesoscopic Assembly of Roughened Core-Shell Bimetallic Nanoparticles into Fractal Networks at the Air-Water Interface

Stichwörter: Aggregation · Elektronenmikroskopie · Fraktale · Nanopartikel

Deutliche Stabilisierung erfährt ein Kupfer(I)-Zentrum im gezeigten Trisulfonatocalix[6]aren-Komplex, der die Bezeichnung „biomimetisch“ wirklich verdient, da er wasserlöslich ist und eine freie Bindungsstelle für z. B. CO aufweist. Damit imitiert er die erste Koordinationssphäre von Kupferenzymen und die hydrophobe Mikroumgebung des aktiven Zentrums.



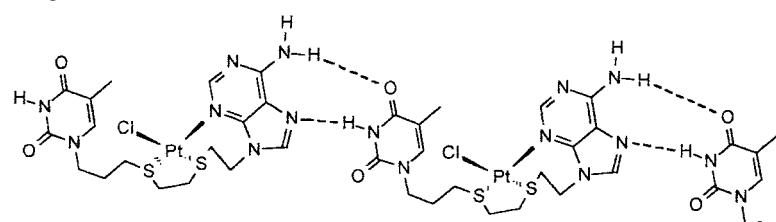
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1044–1046

Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud* 1086–1088

The First Water-Soluble Copper(I) Calix[6]arene Complex Presenting a Hydrophobic Ligand Binding Pocket: A Remarkable Model for Active Sites in Metalloenzymes

Stichwörter: Calixarene · Enzymmodelle · Kupfer · Solvenseffekte · Wirt-Gast-Systeme

Hoogsteen-Paarbildung zwischen den Thymin(T)- und koordinierten Adenin(A)-Resten des Pt-Komplexes eines Dithioether-Liganden, an den diese Reste gebunden sind, führt im festen Zustand zur Bildung unendlich ausgedehnter Ketten (siehe Bild). Bei den Ketten wurden auch π-π-Stapel-Wechselwirkungen festgestellt.



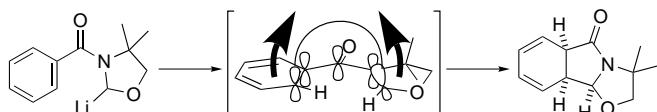
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1047–1049

C. Price, B. R. Horrocks, A. Mayeux, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton* 1089–1091

Self-Complementary Metal Complexes Containing a DNA Base Pair

Stichwörter: Kettensstrukturen · Nucleobasen · Selbstorganisation · S-Liganden · Wasserstoffbrücken

Aromatisitätsverlust erfolgt bei einer disrotatorischen 6π -Elektrocyclisierung, die nach Lithiierung von *N*-Benzoyloxazolidinen stattfindet (siehe Schema). Dem stereochemischen Verlauf der Cyclisierung nach handelt es sich um einen neuen Typ von elektrocyclischem Ringschluss. Die tricyclischen *cis*-Produkte epimerisieren in wässrig-saurer Lösung zu den stabileren *trans*-Diastereomeren.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1049–1051

J. Clayden,* S. Purewal, M. Helliwell, S. J. Mantell 1091–1093

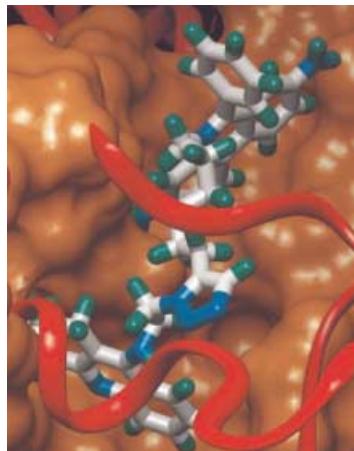
Dearomatizing Disrotatory Electrocyclic Ring Closure of Lithiated *N*-Benzoyloxazolidines

Stichwörter: Amide · Cyclisierungen · Lithiierungen · Pericyclische Reaktionen · Stereoselektivität



Maßgeschneiderte Chemie in einer Protein-Vorlage

Bei einer Reihe von Aziden und Alkinen, Reaktanten für eine 1,3-dipolare Cycloaddition, wird vom Enzym Acetylcholinesterase bevorzugt ein Paar von Reaktionspartnern umgesetzt, von denen beide an benachbarten Stellen in der Proteinstruktur binden (siehe Bild). Das dabei gebildete 1,2,3-Triazol ist der stärkste bisher entwickelte nichtkovalent gebundene Inhibitor für dieses Enzym.



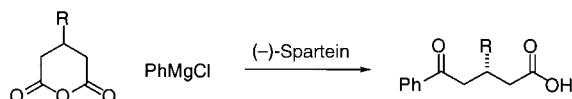
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1053–1057

W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radić, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn,* K. B. Sharpless * 1095–1098

Click Chemistry In Situ: Acetylcholinesterase as a Reaction Vessel for the Selective Assembly of a Femtomolar Inhibitor from an Array of Building Blocks



Wo andere chirale Liganden scheiterten, konnte (−)-Spartein erfolgreich zur Komplexierung von Grignard-Reagentien verwendet werden, mit denen die Desymmetrisierung einer Reihe von Anhydriden mit guter Enantioselektivität gelang (bis zu 92 % ee; siehe Schema). Durch (−)-Spartein chiral modifizierte Organolithiumreagentien sind in der asymmetrischen Synthese gut etabliert, doch entsprechende (−)-Spartein-kontrollierte Reaktionen mit Grignard-Reagentien sind noch selten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1057–1059

Stichwörter: Cycloadditionen · Heterocyclen · Hydrolasen · Inhibitoren · Kombinatorische Chemie

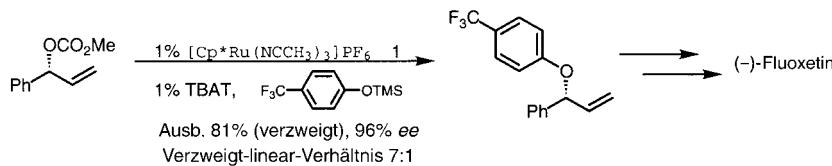
R. Shintani, G. C. Fu * 1099–1101

Highly Enantioselective Desymmetrization of Anhydrides by Carbon Nucleophiles: Reactions of Grignard Reagents in the Presence of (−)-Sparteine

Stichwörter: Anhydride · Asymmetrische Synthesen · Desymmetrisierungen · Grignard-Reaktionen



Gute Regioselektivitäten und Chiralitätsübertragungen werden für arylsubstituierte Allyleinheiten bei allylischen Alkylierungen mit einer Vielzahl von Nucleophilen unter Verwendung des hochaktiven Ruthenium-Katalysators **1** erzielt. Diese Methode ermöglicht die Synthese von Antidepressiva wie (−)-Fluoxetin aus (*S*)-Ephedrin (siehe Schema; Cp* = η^5 -C₅Me₅, TBAT = Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorsilicat).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1059–1061

B. M. Trost,* P. L. Fraisse, Z. T. Ball 1101–1103

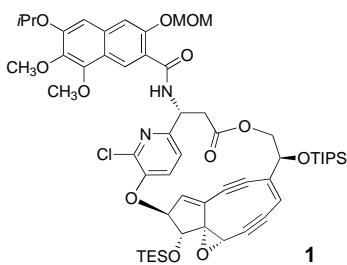
A Stereospecific Ruthenium-Catalyzed Allylic Alkylation

Stichwörter: Alkylierungen · Allylverbindungen · Chiralitätstransfer · Homogene Katalyse · Regioselektivität · Ruthenium



Vier in Grammmengen hergestellte Komponenten wurden verknüpft bei der konvergenten (längste lineare Sequenz: 25 Stufen), enantioselektiven Synthese des komplementär geschützten Aglycons des Kedarcidin-Chromophors (**1**). Einer der Schlüsselschritte war eine trans-anulare anionisch induzierte Cyclisierung zum Bicyclo[7.3.0]dodeca-diendiin-Gerüst in Gegenwart eines überbrückten Makrolactons. MOM = Methoxymethyl, TIPS = Triisopropylsilyl, TES = Triethylsilyl.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1062–1067



A. G. Myers,* P. C. Hogan, A. R. Hurd,
S. D. Goldberg 1104–1109

Enantioselective Synthesis of Kedarcidin Chromophore Aglycon in Differentially Protected Form

Stichwörter: Aglycone • Antibiotika •
Asymmetrische Synthesen •
Cyclisierungen • Endiine



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder
vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Voodoo Science

Robert L. Park

N. J. Turro 1111

Electrochemistry of Nanomaterials

Gary Hodes

L. Peter 1113

Quaternary Ammonium Salts

R. Allen Jones

B. Lygo 1114

Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data

Jerzy Cioslowski

D. Schröder 1115

Molecularly Imprinted Polymers

Börje Sellergren

K. Severin 1116

Chemiluminescence at the Turn of the Millennium

Steffen Albrecht, Thomas Zimmermann, Herbert Brandl

J. Lu, M. Kai 1116



WEB SITES

<http://pir.georgetown.edu/>

Protein-Ressourcen

D. Hofmann 1119

• VIPs	919	• Stichwortregister	1120
• Inhalt der Schwester- Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	931–933	• Autorenregister	1121
• Stellenangebote	A39	• Vorschau	1122

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

Dieser Ausgabe ist als Supple-
ment ein Register aller Auf-
sätze der Jahre 1962 bis 2001
beigegeben.