

Nachruf

Claude Hélène (1938–2003) — 2042 Nucleinsäuren in Biologie und Chemie

C. Giovannangeli, J.-S. Sun, J.-M. Lehn

Bücher

Liebig und seine Schüler — 2043–2044 Georg Schwedt

rezensiert von A. Rocke

Catalysts for Fine Chemical Synthesis — 2044 Stanley M. Roberts, Geraldine Pognant

rezensiert von S. Doye

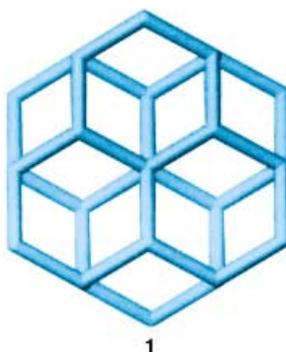
Highlights

Adamantanologe Kohlenwasserstoffe

H. Hopf* — 2046–2048

Diamanten aus Erdöl?

Die Könige der Edelsteine und diamantanoide Kohlenwasserstoffe haben etwas gemeinsam: Die glasklaren Kristalle des [121312]Hexamantan (**1**) zeichnen sich wie Diamanten durch einen ausgeprägten Glanz aus. Fasst man **1** als Edelstein auf, so kann man ihn als einen nanodimensionalen Diamanten betrachten, der es auf 10^{-20} Karat bringt (1 Karat = 0.2 g).



Kurzaufsätze

Ammoniaksynthese

R. Schlögl* — 2050–2055

Katalytische Ammoniaksynthese – eine „unendliche Geschichte“?

Besser geht's nicht? Die technische Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch hat einen derartigen Reifegrad erreicht, dass in der Energiebilanz als wesentliche Verluste nur noch die Herstellung der hochreinen Ausgangsstoffe auftritt. Die Entwicklung neuer Katalysatoren wird zunehmend effektiv durch ein tieferes Grundlagenverständnis und immer weniger durch den Mittasch-Ansatz von „Versuch und Irrtum“ vorangetrieben.

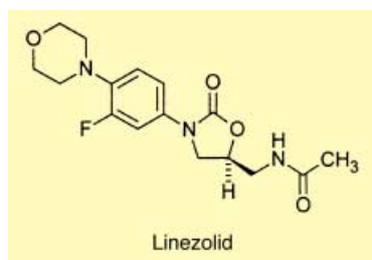


Aufsätze

Wirkstoff-Design

M. R. Barbachyn,*
C. W. Ford — 2056–2070

Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Oxazolidinonen: Grundlage der Entwicklung von Linezolid



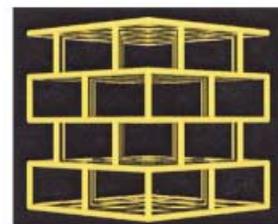
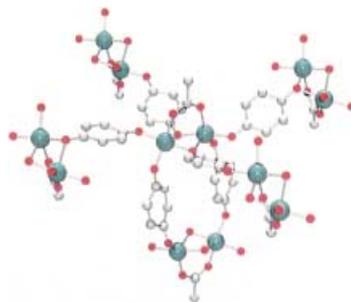
Infektionen mit Gram-positiven Bakterien einschließlich mehrfachresistenten Stämmen können heute mit Oxazolidinonpräparaten wirkungsvoll behandelt werden. Der Aufsatz beschreibt, wie das enge Zusammenspiel von Chemie und Biologie innerhalb eines pharmazeutischen Forschungsprojekts von den Anfängen in den 80er Jahren hin zur Entwicklung von Linezolid führte, dem ersten marktreifen Antibiotikum dieser Wirkstoffklasse.

Zuschriften

Metall-Organometall-Netzwerk

M. Oh,* G. B. Carpenter,
D. A. Sweigart* ————— 2072–2074

A Novel 3D Brick-Wall Coordination Network Based on Nodes with Square-Pyramidal Connectivity



Molekulares Mauerwerk: Metallorganische $[(\eta^4\text{-Benzochinon})\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ -Liganden (O, rot) verbrücken die quadratisch-pyramidal koordinierten Kupfer(II)-Zentren (blau) dimerer Kupfer(II)-acetat-Ein-

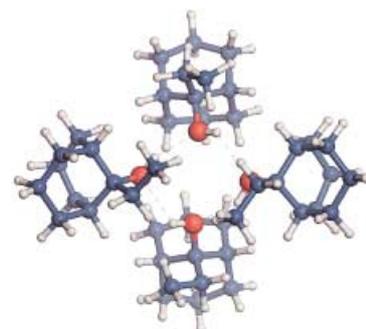
heiten. Dabei entsteht ein Metall-Organometall-Koordinationspolymer mit bislang beispielloser dreidimensionaler Mauer-Architektur.

Röntgen-Pulverdiffraktometrie

M. Brunelli,* J. P. Wright,
G. B. M. Vaughan, A. J. Mora,
A. N. Fitch ————— 2075–2078

Solving Larger Molecular Crystal Structures from Powder Diffraction Data by Exploiting Anisotropic Thermal Expansion

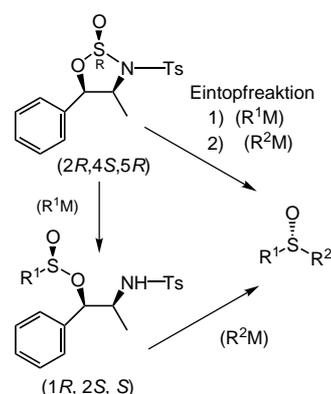
Kristallklar! Die routinemäßige Strukturanalyse anhand von Pulverbeugungsdaten mit einer Qualität, die an die von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen heranreicht, ist möglich, wenn man sich die anisotrope thermische Ausdehnung molekularer Feststoffe zunutze macht: Bei gleich bleibender Intensität verschieben sich die relativen Positionen stark überlappender Bragg-Reflexe bei Änderung der Temperatur. Die Methode wurde anhand von 9-Ethylbicyclo[3.3.1]nona-9-ol demonstriert (siehe Bild; O rot, C blau, H grau).



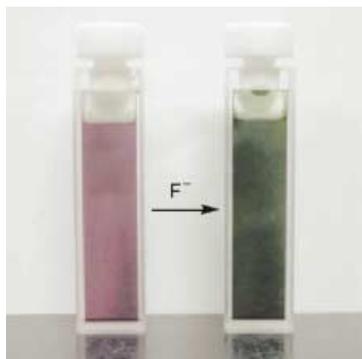
Enantiomerenreine Sulfoxide

Z. Han, D. Krishnamurthy, P. Grover,
H. S. Wilkinson, Q. K. Fang, X. Su,
Z.-H. Lu, D. Magiera,
C. H. Senanayake* ————— 2078–2081

A Highly Selective and Practical Method for Enantiopure Sulfoxides Utilizing Activated and Functionally Differentiated *N*-Sulfonyl-1,2,3-oxathiazolidine-2-oxide Derivatives



Eine stereoselektive Methode zur Herstellung enantiomerenreiner Sulfoxide mit Norephedrintosylat als chiraalem Auxiliar kann sowohl stufenweise als auch im Eintopfverfahren angewendet werden (siehe Schema). Das Auxiliar lässt sich aus der Reaktionsmischung zur Wiederverwendung isolieren.

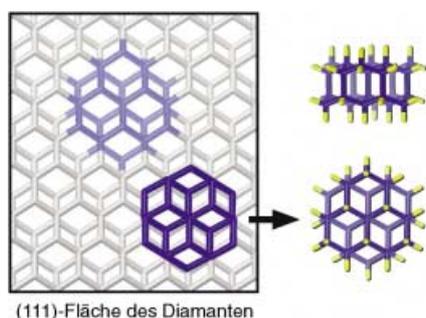


Störung des Energietransfer-Pfads und der π -Konjugation zwischen den Chromophoren in einem Triarylboran-Porphyrin-Konjugat nach Bindung eines Fluoridions an das Borzentrum sind vermutlich die Ursache für das Auftreten dreier Emissionsbanden (bei 356, 670 und 692 nm). Dieses System eignet sich zum Fluoridnachweis: Die Farbe ändert sich nach Bindung von Fluorid von Violett nach Grün (siehe Bild), die Fluoreszenz geht ins Bläuliche über.

Fluoreszenz-Chemosensor

Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi,* S. Shinkai,* S. Yamaguchi, K. Tamao ————— 2082–2086

A Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with Three Emission Changes: Fluoride Ion Sensing by a Triarylborane–Porphyrin Conjugate



Glänzt wie Diamant: Cyclohexamantan ($C_{26}H_{30}$), ein großes Diamant-ähnliches Molekül mit sechs *peri*-kondensierten Adamantan-Käfigen, wurde aus Erdöl isoliert und seine Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (siehe Bild). Aus mechanistischen Gründen konnte Cyclohexamantan bisher nicht synthetisiert werden, seine experimentell bestimmten Eigenschaften werden nun diskutiert.

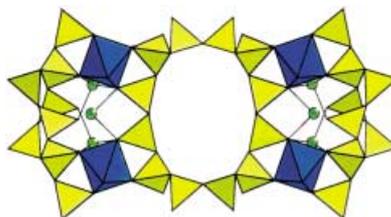
Struktur von Cyclohexamantan



J. E. P. Dahl,* J. M. Moldovan, T. M. Peakman, J. C. Clardy, E. Lobkovsky, M. M. Olmstead, P. W. May, T. J. Davis, J. W. Steeds, K. E. Peters, A. Pepper, A. Ekuan, R. M. K. Carlson — 2086–2090

Isolation and Structural Proof of the Large Diamond Molecule, Cyclohexamantane ($C_{26}H_{30}$)

Neue Kanäle: Alkalimetall-Kupfer-Silicate mit Doppelschichten aus Silicat-Tetraedern bilden zwölfgliedrige Kanäle analog denjenigen in LTL-Zeolithen. Die Umgebung in diesen Kanälen ist neutral, folglich werden nur ungeladene Spezies wie MOH und H_2O eingelagert.

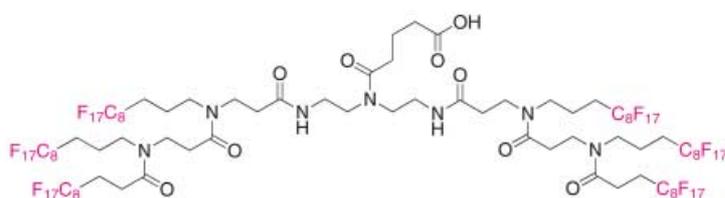


Nanoporöse Silicatstrukturen



X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson* ————— 2090–2093

Nanoporous Copper Silicates with One-Dimensional 12-Ring Channel Systems



Der fluorhaltige Träger Hfb (siehe Formel) ermöglicht die Oligosaccharid-Synthese mit hoher Ausbeute. Hierbei können die Intermediate durch einfache Extraktion mit fluororganischen Lösungsmitteln gereinigt und der Reaktionsverlauf durch

Spektroskopie sowie Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Hfb lässt sich einfach an die anomere Hydroxygruppe eines Kohlenhydrats binden, nahezu vollständig entfernen und wiederverwerten.

Oligosaccharid-Synthesen

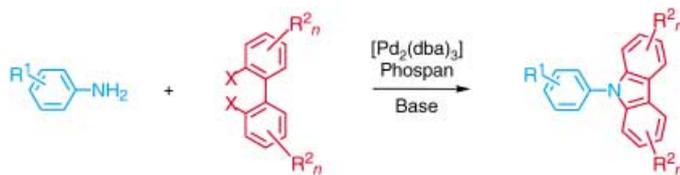
T. Miura, K. Goto, D. Hosaka, T. Inazu* ————— 2093–2097

Oligosaccharide Synthesis on a Fluorous Support

Pd-katalysierte Carbazolsynthese

K. Nozaki,* K. Takahashi, K. Nakano,
T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki,
S. Yamaguchi, K. Tamao — 2097–2099

The Double *N*-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties



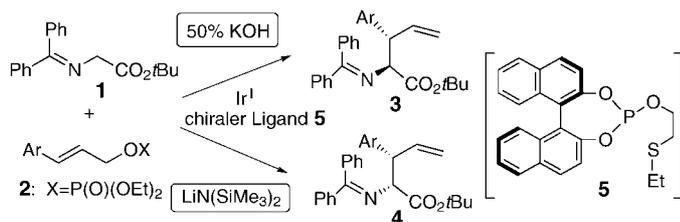
Leistungsfähige Methode: Eine Reihe sterisch überfrachteter Carbazole wurde ausgehend von Anilin- und Biphenylderivaten hergestellt (siehe Schema). Werden 2,2'-Diaminobiphenyle als Anilinsubstrate

eingesetzt, gelingt die Synthese von 2,2'-Dicarbazolyl-1,1'-biarylen, die Excimer- (oder Exciplex-)emission mit starker Solvensabhängigkeit zeigen.

Enantioselective Allylierung

T. Kanayama, K. Yoshida, H. Miyabe,
Y. Takemoto* — 2100–2102

Enantio- und Diastereoselective Ir-Catalyzed Allylic Substitutions for Asymmetric Synthesis of Amino Acid Derivatives



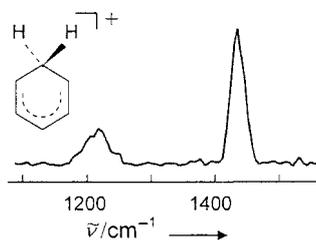
Einfach nur die Base austauschen, und man erhält entweder 3 oder 4 als Produkt der enantioselectiven allylischen Substitution von 1 mit 2, die durch einen Ir-

Komplex des chiralen Phosphits 5 katalysiert wird. Lineare Nebenprodukte fallen bei dieser Reaktion nur in geringsten Mengen an.

Struktur von protoniertem Benzol

W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino,
M. E. Crestoni,* S. Fornarini, J. Lemaire,
P. Maitre* — 2103–2105

Infrared Fingerprint of Protonated Benzene in the Gas Phase

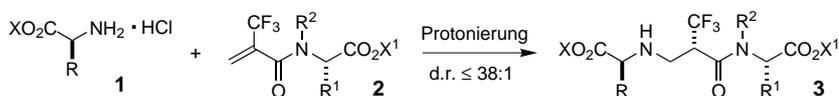


Ein σ -, kein π -Komplex ist das Arenium-Intermediat schlechthin: das protonierte Benzol. Bei der IR-Laser-induzierten Multiphotonendissoziation von $C_6H_7^+$ -Ionen (durch Protonierung von Benzol in der Gasphase erhalten) erfolgt Wellenlängenabhängige Abspaltung von H_2 . Die Peaks im Spektrum stimmen mit den für den σ -Komplex berechneten Bandenlagen überein.

Fluorierte Peptidmimetika

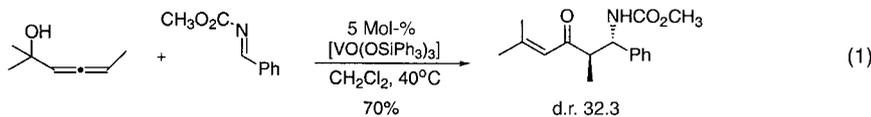
M. Sani, L. Bruché, G. Chiva, S. Fustero,*
J. Piera, A. Volonterio,*
M. Zanda* — 2106–2109

Highly Stereoselective Tandem Aza-Michael Addition–Enolate Protonation to Form Partially Modified Retropeptide Mimetics Incorporating a Trifluoroalanine Surrogate



Die Feinabstimmung entscheidender Reaktionsparameter wie Lösungsmittel und Base führte zu einer drastischen Verbesserung der Diastereoselektivität ($\approx 1:1$ bis $38:1$) in einer Reaktionsfolge aus Aza-Michael-Addition und Enolat-Protonierung. So ergab die Reaktion der

α -Aminoester-Nucleophile 1 mit den *N*-(α -Trifluormethyl)acryloyl- α -aminoester-Acceptoren 2 eine Anzahl partiell modifizierter Retropeptid-Mimetika 3 mit guter bis hervorragender Stereokontrolle (R , R^1 , R^2 , X , X^1 = Alkyl).



Ein atomökonomischer Weg zu vielseitigen Synthesebausteinen: Vanadiumenolate, die in situ durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung von Allenolvanadylestern entstehen, addieren leicht an aromatische

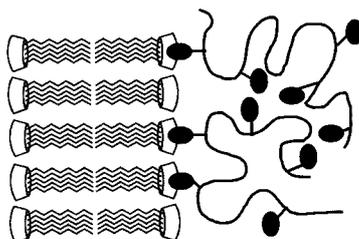
Imine unter Bildung β -Amino- α,β -ungesättigter Enone [Gl. (1)]. Für die meisten 1,3-disubstituierten Allene wird gute *anti*-Selektivität beobachtet.

Vanadium-katalysierte C-C-Kupplung

B. M. Trost,* C. Jonasson — 2109–2112

Vanadium-Catalyzed *anti*-Selective Additions of Allenols to Imines

Polyelektrolyte mit kleinen hydrophoben Substituenten werden durch Vesikel aus Cyclodextrinmolekülen gebunden. Maßgeblich hierfür ist der Einschluss der hydrophoben Substituenten der Polymere in die Cyclodextrinhohlräume an der Vesikeloberfläche (siehe Bild). Die molekulare Erkennung ist das Ergebnis eines empfindlichen Gleichgewichts von multiplen Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Vesikeln und intra-

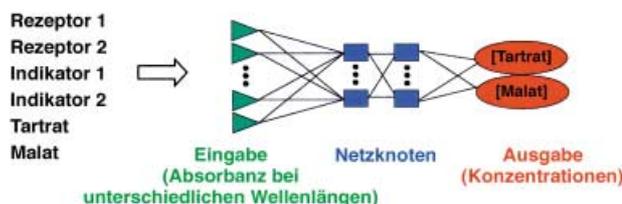


molekularen Wechselwirkungen bei den Polymeren.

Polymererkennung durch Vesikel

B. J. Ravoo,* J.-C. Jacquier, G. Wenz — 2112–2116

Molecular Recognition of Polymers by Cyclodextrin Vesicles



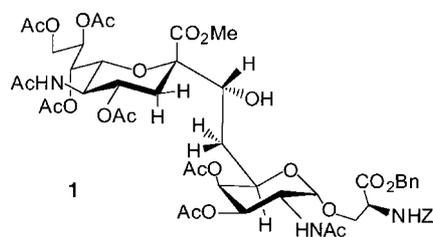
Ein hochselektives Erkennungsensemble wurde getestet, das aus mehreren synthetischen Rezeptoren in Lösung besteht. Die zwei Wirtverbindungen zeigen unterschiedliches Ansprechverhalten für Tartrat und Malat sowie für zwei Indikatoren. In

Gegenwart beider Wirte und Indikatoren in Lösung gelang die gleichzeitige Bestimmung der beiden Analyte durch Mustererkennung mithilfe neuronaler Netze (siehe Schema).

Mehrkomponenten-Sensoren

S. L. Wiskur, P. N. Floriano, E. V. Anslyn,* J. T. McDevitt* — 2116–2118

A Multicomponent Sensing Ensemble in Solution: Differentiation between Structurally Similar Analytes



Die Hydrolysebeständigkeit der glycosidischen Bindung zu Sialinsäure im C-Glycosid-Analogen **1** von sTn ist die Schlüsseleigenschaft dieses neuartigen Glyconjugates. Die Synthese des potenziellen Tumor- und HIV-Therapeutikums geht von Diisopropylidengalactopyranose aus und erfordert einen enzymatischen sowie siebzehn chemische Schritte.

C-Glycoside

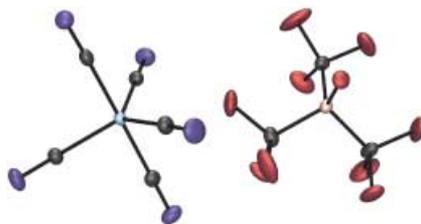
B. Kuberan, S. A. Sikkander, H. Tomiyama, R. J. Linhardt* — 2119–2121

Synthesis of a C-Glycoside Analogue of sTn: An HIV- and Tumor-Associated Antigen

Kationische Carbonylkomplexe

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner,*
C. W. Lehmann,* F. Aubke* 2123–2125

$[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$: ein stabiles Salz eines homoleptischen trigonal-bipyramidalen Metallcarbonyl-Kations

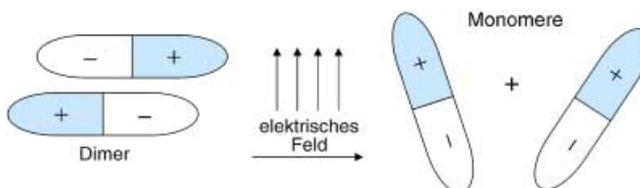


Unter Einwirkung des supersauren Systems $(\text{CF}_3)_3\text{BCO} + \text{HF}$ gelingt die Synthese des Komplexes $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ (siehe Struktur; blau O, schwarz C, cyan Co, rot F, hellbraun B) in einer Eintopfreaktion ausgehend von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Als Oxidationsmittel kommt in situ gebildetes $\text{H}_2\text{F}^+_{\text{solv}}$ in Betracht.

Dimerisierungsgleichgewichte

R. Wortmann,* U. Rösch,
M. Redi-Abshiro,
F. Würthner* 2126–2129

Große elektrische Feldeffekte auf die dipolare Aggregation von Merocyaninfarbstoffen



Monomer oder Dimer? Ein ungewöhnlich starker elektrischer Feldeffekt beeinflusst das Aggregationsgleichgewicht von hoch dipolaren Merocyaninfarbstoffen. Durch elektrooptische Absorptionsmessungen

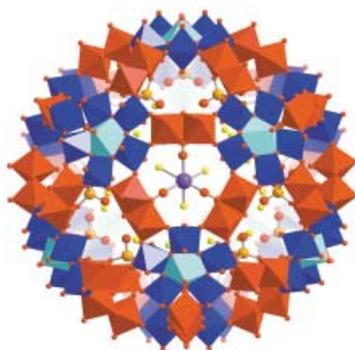
konnte nachgewiesen werden, dass das externe elektrische Feld eine Zunahme der Monomerenkonzentration auf Kosten der Dimerkonzentration bewirkt (siehe Schema).



Wasser in Polyoxometallat-Containern

A. Müller,* E. Krickemeyer, H. Bögge,
M. Schmidtman, B. Botar,
M. O. Talismanova 2131–2136

Drawing Small Cations into Highly Charged Porous Nanocontainers Reveals „Water“ Assembly and Related Interaction Problems



Nanowassertropfen: Polyoxometallat-Container/Cluster können Schalen von Wassermolekülen enthalten. An den Oberflächen der Cluster befinden sich Poren, die im offenen Zustand Zutritt zum Clusterinneren gewähren (siehe Bild: Vier der zwanzig Poren sind erkennbar sowie eines der sechs eingeschlossenen Na^+ -Ionen in Violett; S = orange, O = rot, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ = gelb). Clustereigenschaften wie die Ladung und Art der inneren Oberflächen beeinflussen die eingeschlossenen Spezies.



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



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.

Heft 16/2003 wurde am 23. April online veröffentlicht.

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

22/2003 15. Mai Erscheinungstermin: 6. Juni
23/2003 22. Mai Erscheinungstermin: 16. Juni

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung:

Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65

Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

Service

Stichwortregister 2138

Autorenregister 2139

Stellenanzeigen 2137

Vorschau 2143

3rd PPG SIPSY Symposium

New Frontiers in Asymmetric Synthesis



PPG-Sipsy

SEPTEMBER
3 & 4
2003

ANGERS
FRANCE
Congress Center



ZI LA CROIX CADEAU – BP 79
49242 AVRILLE Cedex France
Tel.: +33 (0) 2 41 96 61 31 or 61 58
Fax: +33 (0) 2 41 42 76 55
Web site: www.ppg-sipsy.com
Please contact David Béchard:
E-mail: bechard@ppg.com

SCIENTIFIC PROGRAM

(subject to change)

Pr. H. Kagan (Paris-Sud University - France)
“Some Aspects of Asymmetric Catalysis”

Pr. K. Mikami (Tokyo Institute of Technology - Japan)
“Cationic Pd Complexes with Chiral P, P or P, N Ligands for Asymmetric Catalysis”

Pr. E.P. Kundig (Geneva University - Switzerland)
“Asymmetric Cycloaddition Reactions Catalyzed by Iron- and Ruthenium-Lewis Acid Catalysts”

Pr. J. Jurczak (Warsaw University - Poland)
“Enantioselective Hetero Diels-Adler Reactions”

Pr. E. Jacobsen (Harvard University - USA)
“Enantioselective Cycloaddition Reactions of Unactivated Carbonyls Compounds”

Pr. H.U. Blaser (Solvias - Switzerland)
“Developing Enantioselective Catalytic Processes: Approaches and results”

Pr. C. Mioskowski (Strasbourg University – France)
“High throughput screening by immunoanalysis for the selection of enantioselective catalysts. Kinetic resolution of racemic amines with a new N-acetylation reagent”

The search for new chiral catalysts and the adaptation of classical organic reactions to their asymmetric versions have clearly become a reality.

With emphasis on these chiral technologies, PPG-Sipsy is pleased to announce the third conference on asymmetric catalysis, which will be held on September 3-4, 2003, at the Congress Center of Angers, France.

Our goal for the conference is to review new developments in the field of asymmetric catalysis, foster relationships between academic and industrial chemists, and promote the development of new catalysts for asymmetric synthesis.