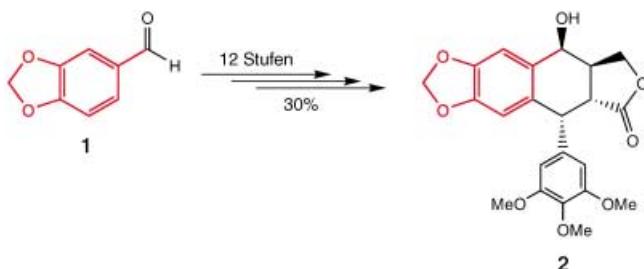
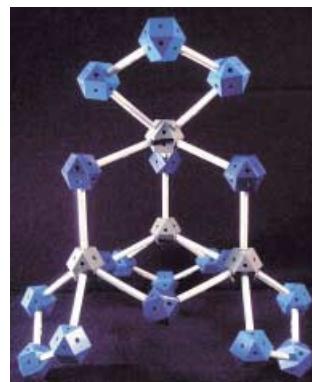


Zuschriften

Es gibt sie doch, aber anders: binäre Peroxoverbindungen des Phosphors. Während das von Schenk 1937 beschriebene Peroxid P_2O_6 nach wie vor nur als Vermutung existiert, wurde durch Reaktion von Ozon mit Phosphor(III)-oxid bei tiefen Temperaturen mit dem Tetraozonid P_4O_{18} (siehe Struktur) erstmals eine definierte Peroxoverbindung des binären Systems Phosphor/Sauerstoff hergestellt. Diese bisher sauerstoffreichste Verbindung des Phosphors könnte als Quelle für Singulettssauerstoff unter sehr milden Bedingungen eingesetzt werden.



In nur zwölf Stufen lässt sich ausgehend von Piperonal (1) eine enantioselektive Totalsynthese von (–)-Epipodophyllotoxin (2) realisieren. Das erste Stereozentrum wird auxiliarkontrolliert aufgebaut, und die nachfolgende Epoxidierung und radi-

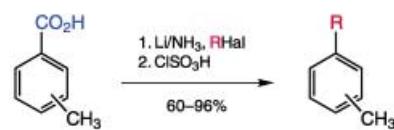
kalische Cyclisierung verlaufen mit ausgezeichneten Diastereoselektivitäten. Die Zielverbindung konnte in einer Gesamtausbeute von 30% mit 97% ee isoliert werden.

Epipodophyllotoxin-Totalsynthese

U. Engelhardt, A. Sarkar,
T. Linker* 2591–2593

Effiziente enantioselektive Totalsynthese von (–)-Epipodophyllotoxin

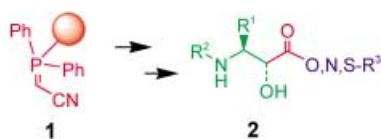
Methyl-substituierte Arene werden in nur zwei Stufen hochregioselektiv durch formalen Austausch einer Carbonsäurefunktion gegen einen Alkylsubstituenten synthetisiert. Das von Methylbenzoësäuren ausgehende Verfahren zeichnet sich durch kostengünstige Reagenzien und gute bis sehr gute Ausbeuten aus.



Regioselektive Aren-Alkylierung

K. Vorndran, T. Linker* 2593–2595

Einfache zweistufige *ipso*-Substitution aromatischer Carbonsäuren durch Alkylhalogenide



Glatt gelinkt: Das polymergebundene Phosphoran 1 ist ein C-Nucleophil, das

unter milden Reaktionsbedingungen acyliert werden kann. In einer Reaktionssequenz, die die oxidative Spaltung polymergebundener Phosphorane einschließt, sind auf diese Weise vielseitig substituierte α -Ketocarbonyl- und α -Hydroxy-carbonylverbindungen 2 zugänglich.

Polymerunterstützte Synthesen

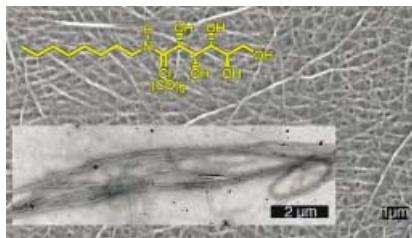
S. Weik, J. Rademann* 2595–2598

Ein Phosphoran als polymergebundenes Acylanionenäquivalent: Linkerreagenzien für schonende und vielseitige C-C-Kupplungen

Metallorganische Gelbildner

G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz* **2599–2602**

Ein Metallcarben-Kohlenhydrat-Amphiphil als niedermolekularer metallorganischer Gelbildner

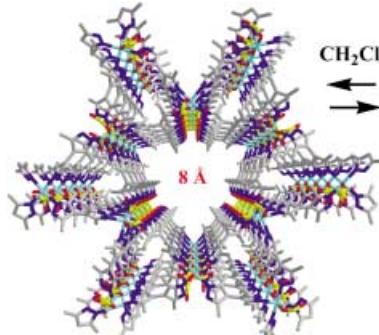


Faserförmige Aggregate von einigen μm Länge bildet der gezeigte Aminocarben-Chromkomplex durch Selbstorganisation unter Beteiligung nichtkovaler Wechselwirkungen. Die Faserbildung bewirkt eine effiziente Immobilisierung organischer Lösungsmittel in Form von Gelen. Über die Kohlenhydrat-Kopfgruppe sollte sich dabei supramolekulare Chiralität in den Aggregaten induzieren lassen.

Mikroporöse Koordinationspolymere

E. B. Rusanov, V. V. Ponomarova, V. V. Komarchuk, H. Stoeckli-Evans, E. Fernandez-Ibañez, F. Stoeckli, J. Sieler, K. V. Domasevitch* **2603–2605**

A Topology Paradigm for Metal-Organic Zeolites

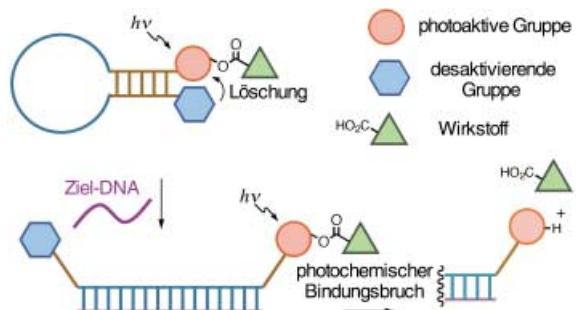


Zeolithe mit organischem Anteil: Koordinationspolymere aus Metalldithionaten und organischen Liganden bilden thermisch stabile mikroporöse Netzwerke, die topologisch mit hexagonalen Wolframbronzen vergleichbar sind. Diese Zeolith-analoge mit organischem Anteil adsorbieren Moleküle wie Dichlormethan reversibel (siehe Bild).

Photochemische Wirkstofffreisetzung

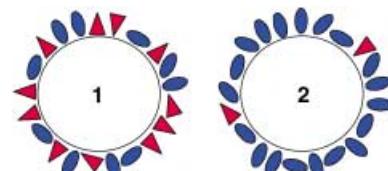
A. Okamoto, K. Tanabe, T. Inasaki, I. Saito* **2606–2608**

Phototriggered Drug Release from Functionalized Oligonucleotides by a Molecular Beacon Strategy



Mehr als nur ein Lichtschalter: Die photoinduzierte Freisetzung von Molekülen kann durch eine Signalmolekül-Strategie mit photoaktiven Oligonukleotid-Sonden

erzielt werden. Entscheidend hierbei sind intramolekulare Triplet-Löschungsprozesse (siehe Bild).

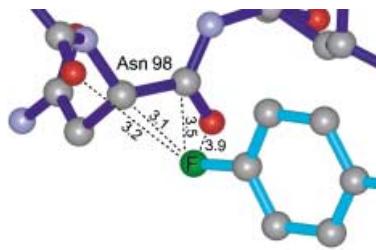


Kohlenhydrat-Erkennung

A. Basu, D. Kahne* **2608–2610**

Overcoming Degeneracy in Carbohydrate Recognition

Über-natürliche Urteilsfähigkeit: Tenta-Gel-Perlen mit künstlichen Liganden auf Kohlenhydrat-Basis (**2**) sind deutlich selektiver bei der Unterscheidung von Proteinen als solche mit natürlichen Kohlenhydrat-Liganden (**1**). **2** bindet Fluorescein-markierte Proteine (blau) weitaus besser als analoge Proteine mit Tetramethylrhodamin-Markierung (rot).

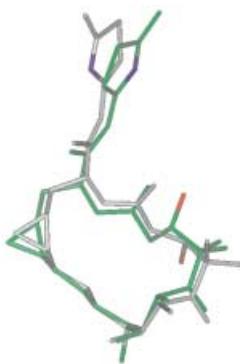


Die hohe Fluorophilie der $\text{H}-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ -Einheit von Asn 98 im aktiven Zentrum von Thrombin zeigt sich bei der röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung eines Komplexes mit einem künstlichen Inhibitor (siehe Bild, Abstände in Å). Auch in den Röntgenstrukturanalysen zahlreicher kleiner Moleküle werden an $\text{H}-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ -Carbonyleinheiten kleine $\text{C}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}_\alpha$ - und $\text{C}-\text{F} \cdots \text{C}=\text{O}$ -Abstände gefunden.

Aktive Zentren von Enzymen

J. A. Olsen, D. W. Banner,* P. Seiler, U. Obst Sander, A. D'Arcy, M. Stihle, K. Müller,* F. Diederich* — **2611–2615**

A Fluorine Scan of Thrombin Inhibitors to Map the Fluorophilicity/Fluorophobicity of an Enzyme Active Site: Evidence for $\text{C}-\text{F} \cdots \text{C}=\text{O}$ Interactions

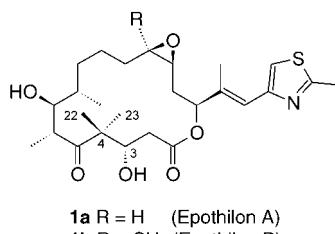


Tubulingebundenes Epothilone A (grün; siehe Bild) unterscheidet sich in seiner Struktur an wichtigen Stellen von freiem Epothilone A (grau; ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse). Die neuen Strukturdaten liefern zusammen mit den Ergebnissen von Modifizierungsexperimenten eine konsistente Beschreibung der funktionsentscheidenden Regionen der Verbindung.

Struktur gebundener Epothilone

T. Carloniagno,* M. J. J. Blommers,* J. Meiler, W. Jahnke, T. Schupp, F. Petersen, D. Schinzer, K.-H. Altmann, C. Griesinger* — **2615–2619**

The High-Resolution Solution Structure of Epothilone A Bound to Tubulin: An Understanding of the Structure–Activity Relationships for a Powerful Class of Antitumor Agents



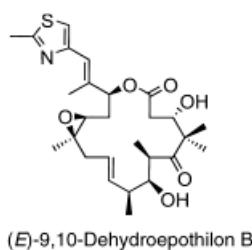
Die C-C-Torsionswinkel in HC-CCH₃-Einheiten können durch ein neuartiges NMR-

Experiment bestimmt werden. Grundlage der Messmethode, die am Beispiel eines Gemisches aus ¹³C-markiertem Epothilone (1) und Tubulin veranschaulicht wird, ist eine Kreuzkorrelation von Dipol-Dipol-Relaxationsgeschwindigkeiten in CH-CH-Gruppen. Die neue Pulssequenz kann prinzipiell auf jede HC-CCH₃-Einheit angewendet werden, etwa auch auf Aminosäure-Seitenketten in Proteinen.

Torsionswinkel von Epothilonen

T. Carloniagno,* V. M. Sánchez, M. J. J. Blommers, C. Griesinger* — **2619–2621**

Derivation of Dihedral Angles from CH-CH Dipolar-Dipolar Cross-Correlated Relaxation Rates: A C-C Torsion Involving a Quaternary Carbon Atom in Epothilone A Bound to Tubulin



Der kleine Unterschied: Das wirksamste bisher bekannte Epothilonderivat wurde durch Einführung einer *E*-konfigurierten Doppelbindung zwischen C9 und C10 in der Epothilone-B-Serie erhalten (siehe Bild). Molecular-Modeling-Studien, NMR-spektroskopische Analysen und chemische Befunde erklären diesen außergewöhnlichen Potenzierungseffekt.

Antitumor-Krebstherapeutika

F. Yoshimura, A. Rivkin, A. E. Gabarda, T.-C. Chou, H. Dong, G. Sukenick, F. F. Morel, R. E. Taylor, S. J. Danishefsky* — **2622–2625**

Synthesis and Conformational Analysis of (E)-9,10-Dehydroepothilone B: A Suggestive Link between the Chemistry and Biology of Epothilones

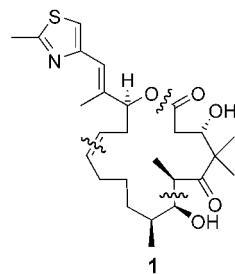


Totalsynthese an der Festphase

R. I. Storer, T. Takemoto, P. S. Jackson,
S. V. Ley* — **2625 – 2629**

A Total Synthesis of Epothilones
Using Solid-Supported Reagents and
Scavengers

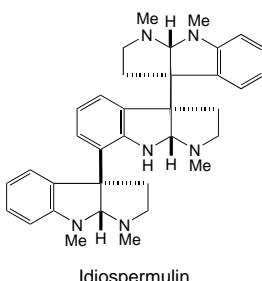
Immobilisierte Reagentien und Abfangreagentien erleichtern die vielstufigen Umwandlungen und die Reinigungsstufen in der Totalsynthese von Epothilon C (**1**), die auch eine formale Synthese von Epothilon A einschließt.



Totalsynthese von Alkaloiden

L. E. Overman,*
E. A. Peterson — **2629 – 2632**

Enantioselective Total Synthesis of the
Cyclotryptamine Alkaloid Idiospermulin



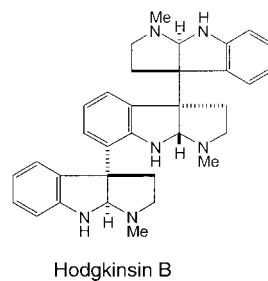
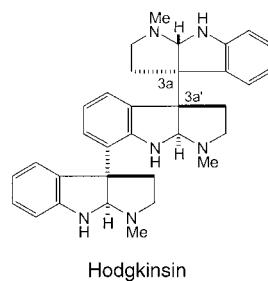
Die größte Herausforderung bei der Synthese von Trispyrrolidinoindolin-Alkaloiden wie Idiospermulin bilden die stereogenen quartären Kohlenstoffzentren (siehe Bild). Durch Kombination des Lithium-Enolats von geschütztem Dihydroisoindigo mit einem Tartrat-Elektrophil werden die beiden benachbarten quartären Stereozentren dieser Verbindung in einem Reaktionsschritt eingeführt. Das dritte quartäre Stereozentrum wird durch eine katalytische asymmetrische Heck-Reaktion erhalten.



Totalsynthese von Alkaloiden

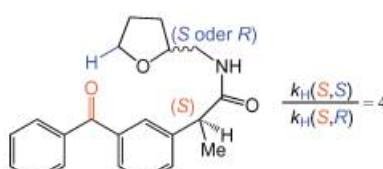
J. J. Kodanko,
L. E. Overman* — **2632 – 2635**

Enantioselective Total Syntheses of the
Cyclotryptamine Alkaloids Hodgkinsine
and Hodgkinsine B



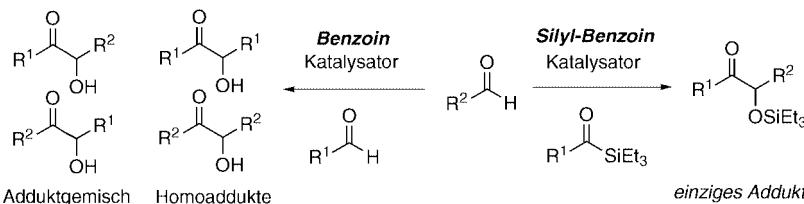
Die Totalsynthese von Hodgkinsine und Hodgkinsine B ist mit nur zehn Stufen ausgesprochen kurz. Das auffälligste Merkmal ist die späte Stereodifferenzierung der *meso*-3a,3a'-Bispyrrolidinoindo-

lin-Einheit in einer katalytischen asymmetrischen Reaktion. Durch enantioselektive Totalsynthese von Hodgkinsine B wurde die relative und absolute Konfiguration dieses Alkaloids bestätigt.



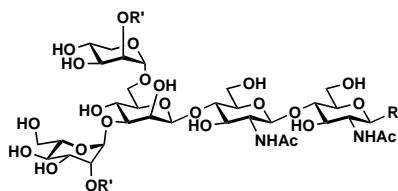
Photoinduzierte Wasserstoff-Abspaltungen verlaufen in Diastereomeren aus (*S*)-

Ketoprofen- und (*S*)- oder (*R*)-Tetrahydrofurylamin-Einheiten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Zeitaufgelöste Analyse des Keton-Triplettzustands bestätigt das: Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante ($k_H = 3.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) für das *S,S*-Diastereomer ist viermal so groß wie die für das *S,R*-Diastereomer ($k_H = 7.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$).

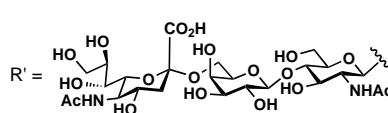


Selektive Kupplung: Komplexe Gemische von Kupplungsprodukten, wie sie bei klassischen Benzoin-Kondensationen erhalten werden, lassen sich vermeiden:

Bei Cyanid-katalysierten Silyl-Benzoin-Reaktionen von Acylsilanen mit Aldehyden entsteht selektiv nur eines der Regioisomere (siehe Bild).



Aus Eigelb wurde ein Disialylundecasaccharid isoliert, das als Ausgangsmaterial für die hocheffiziente chemoenzymatische Synthese eines verzweigten Glycopeptids dient. Für Oligosaccharid-Synthesen typi-

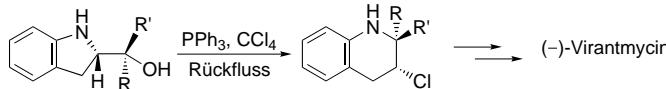


sche Schutzgruppeneinführungs- und Abspaltungssequenzen konnten auf diese Weise vermieden werden. Das Produkt wurde in wenigen Schritten durch Festphasensynthese erhalten ($R = \text{Peptid}$).

Selektive Benzoin-Kondensation

X. Linghu, J. S. Johnson* — 2638–2640

Kinetic Control in Direct α -Silyloxy Ketone Synthesis: A New Regiospecific Catalyzed Cross Silyl Benzoin Reaction



Aufbau tertärer und quartärer Sterozentren: Eine $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ -vermittelte, stereospezifische Umlagerung von α,α -disubstituierten Hydroxymethylindolinen

zu 2,2,3-trisubstituierten chiralen Tetrahydrochinolinen (siehe Schema) wurde für die erste Totalsynthese von Virantmycin genutzt.

Sialylglycopeptid-Synthese

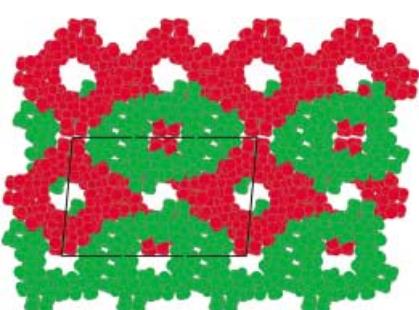
N. Yamamoto, Y. Ohmori, T. Sakakibara, K. Sasaki, L. R. Juneja, Y. Kajihara* — 2641–2644

Solid-Phase Synthesis of Sialylglycopeptides through Selective Esterification of the Sialic Acid Residues of an Asn-Linked Complex-Type Sialyloligosaccharide

Totalsynthese von Virantmycin

M. Ori, N. Toda, K. Takami, K. Tago, H. Kogen* — 2644–2647

Stereospecific Construction of Continuous Quaternary and Tertiary Stereocenters by Rearrangement from Indoline-2-methanol to 2,2,3-Trisubstituted Tetrahydroquinoline: Application to an Efficient Total Synthesis of Natural Virantmycin



In Form von Rhomben und Quadraten liegt ein cyclisches Aminozucker-Oligosaccharid mit vier Wiederholungseinheiten im Festkörper vor (siehe Bild). Kristalle mit einem bemerkenswert hohen Wassergehalt (ca. 34%) wurden nach der Hanging-Drop-Methode aus einer Wasser/Polyethylenglycol-Lösung gezüchtet.

Cyclische Dodecasaccharide

M. Färnbäck, L. Eriksson, S. Senchenkova, K. Zych, Y. A. Knirel, Z. Sidorkzyk, G. Widmalm* — 2647–2650

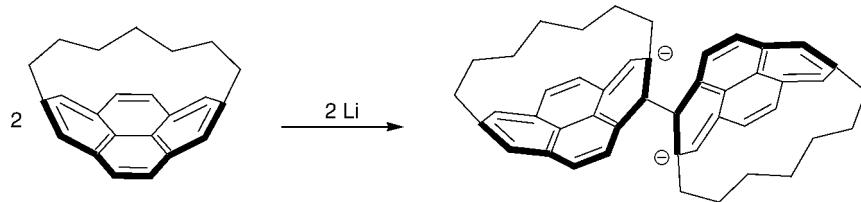
Crystal Structure of a Cyclic Enterobacterial Common Antigen



Dimerisierung von Pyrenderivaten

I. Aprahamian, G. J. Bodwell, J. J. Fleming,
G. P. Manning, M. R. Mannion,
T. Sheradsky, R. J. Vermeij,
M. Rabinovitz* **2651–2654**

Reductive Dimerization of Tethered Pyrenes: Implications for the Reduction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



Einelektronenreduktion gespannter Pyrenderivate mit Lithium führt zu Dimerisierung (siehe Bild). Da eine sichere NMR-spektroskopische Charakterisierung

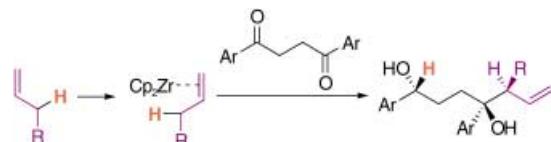
der Dimerisierungsprodukte möglich ist, kommt dieser Reaktion auch hinsichtlich der Reduktion der Stammverbindung Pyren Bedeutung zu.



Reduktions-Allylierungs-Sequenz

K. Fujita, H. Shinokubo,
K. Oshima* **2654–2656**

Highly Diastereoselective Tandem Reduction–Allylation Reactions of 1,4-Diketones with Zirconocene–Olefin Complexes



Angriff von beiden Seiten: In einer 1,4-diastereoselektiven, Zirconocen-vermittelten Reduktions-Allylierungs-Sequenz greifen terminale Alkene 1,4-Diketone gleich zweimal nucleophil an: Der Alken-Komplex (siehe Bild) steht im Gleichgewicht

mit einer Allyl-Zirconocen-Hydrid-Spezies und überträgt sowohl Hydrid als auch die Allyl-Gruppe auf das Diketon. Bei dieser Reaktion können bis zu drei neue Stereozentren mit festgelegter relativer Konfiguration entstehen.



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.

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

26/2003 12. Juni Erscheinungstermin: 7. Juli
27/2003 20. Juni Erscheinungstermin: 14. Juli

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 **2658**

Autorenregister **2659**

Stellenanzeigen **A49**

Vorschau **2661**

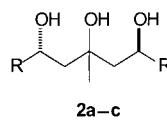
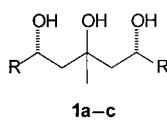
Berichtigungen

In der Zuschrift „Enantioselektive C-C-Bindungsknüpfung mit Titan(IV)-alkoxiden – eine ungewöhnliche Alkylierung“ von R. Mahrwald in *Angew. Chem.* **2002**, 114, S. 1423–1425, müssen die Strukturen der dort beschriebenen Triole **1a–c** und **2a–c** revidiert werden. Tatsächlich handelt es sich bei **1a–c** und **2a–c** um substituierte, *meso*-konfigurierte Tetrahydropyranne. Ihre Identität wurde durch Verglei-

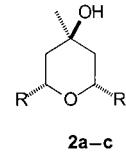
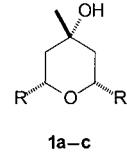
che mit Röntgenstrukturanalysen analoger Verbindungen während weiterführender Arbeiten ermittelt. Eine ursprünglich angenommene C-H-Aktivierung während dieser Reaktion mit Titan(IV)-alkoxiden ist offensichtlich nicht in den tatsächlichen Reaktionsmechanismus involviert. Weiterführende Additionen von Aldehyden an Alkohole, anstatt an die entsprechenden Titan(IV)-alkoxide, weisen darauf hin, dass

ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus analog einer Prins-Reaktion zu diskutieren ist. Alle Ergebnisse und deren Interpretation werden rasch in einer vollständigen Originalveröffentlichung publiziert werden. Der Autor entschuldigt sich bei den Lesern und Gutachtern für die Fehler in der Publikation.

falsche Formeln:



richtige Formeln:



In der Zuschrift von J. M. Thomas et al. in *Angew. Chem.* **2003**, 115, S. 1558–1561, wurden in den ersten beiden Sätzen irreführende Aussagen gemacht.

Die berichtigte Version lautet:

„The current, widely used and environmentally harmful industrial method of producing adipic acid (**2**) first entails the oxidation of cyclohexane in air, to a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone using a homogeneous cobalt-containing catalyst. This mixture is then oxidized by nitric acid to adipic acid with extensive liberation of the greenhouse gas N_2O .^[1,2]“

Die zu ersetzennde Passage lautete:

„The current, widely used and environmentally harmful industrial method of producing adipic acid (**2**) first entails the oxidation of cyclohexane by nitric acid (with extensive liberation of the greenhouse gas N_2O) to a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone.^[1,2] This mixture is then rather inefficiently converted to adipic acid (and some other products) using a homogeneous cobalt-containing catalyst.“

Die Autoren wurden darauf aufmerksam gemacht (von Dr. J. H. Teles, BASF), dass entsprechend der gegenwärtigen industriellen Praxis das bei der Produktion von Adipinsäure unter Verwendung von Salpetersäure entstehende Stickstoffoxid zur Vermeidung einer umweltschädigenden Wirkung aus dieser Quelle vor dem Freisetzen in die Atmosphäre zu Sauerstoff und Stickstoff gespalten wird.

In der Titelbildlegende auf S. 2147 in Heft 19 der *Angewandten Chemie* wurde die folgende Danksagung nicht abge-

druckt: „Die Autoren danken B. Lafleur (CURRI-Visualisation, ULP-Strasbourg) für die Anfertigung der Titelbildillustra-

tion.“ Die Redaktion bittet für diesen Irrtum um Entschuldigung.