

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley Interscience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Early View.

F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber*:
**P₄²⁻ – ein 6π-aromatisches Polyphosphid
im Dicaesiumcyclotetraphosphid-Ammoniak(1/2)**

DOI: 10.1002/ange.200351776

Online veröffentlicht: 14. August 2003

R. Shintani, G. C. Fu*:

Catalytic Enantioselective Synthesis of β-Lactams: Intramolecular Kinugasa Reactions and Interception of an Intermediate in the Reaction Cascade

DOI: 10.1002/ange.200352103

Online veröffentlicht: 8. August 2003

K. C. Nicolaou,* C. J. N. Mathison,
T. Montagnon:

New Reactions of IBX: Oxidation of Nitrogen- and Sulfur-Containing Substrates To Afford Useful Synthetic Intermediates

DOI: 10.1002/ange.200352076

Online veröffentlicht: 8. August 2003

Beiträge, die von zwei Gutachtern oder der Redaktion als sehr wichtig oder sehr dringlich eingestuft werden, werden nach Erhalt der Endfassung umgehend redigiert, korrigiert und elektronisch publiziert. Solange keine Seitenzahlen für die Beiträge vorliegen, sollten sie wie folgt zitiert werden:

Autor(en), *Angew. Chem.*, Online-Publikationsdatum, DOI.

Nachruf

Friedrich Cramer (1923 – 2003) — **3980** Nucleinsäurechemiker und Philosoph *Fritz Eckstein*

Bücher

Aromatic Chemistry — **3981** John D. Hepworth, David R. Waring, Michael J. Waring *rezensiert von Herbert Mayr*

Surface Chemistry and Catalysis — **3981** Albert F. Carley, Philip R. Davies, Graham J. Hutchings, Michael S. Spencer *rezensiert von Ulrich Heiz*

Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry — **3982** Christian Reichardt *rezensiert von José Elguero*

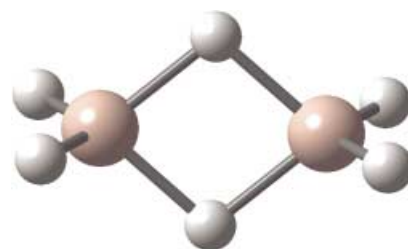
Highlights

Binäre Hydride der 3. Hauptgruppe

N. W. Mitzel* — **3984 – 3986**

Molekulares Dialan und andere binäre Hydride

Höchst instabil ist das Dialan-Molekül Al₂H₆ (siehe Molekülstruktur) in kondensierter Phase, weshalb es nach der Entdeckung des Aluminiumwasserstoffs auch mehr als ein halbes Jahrhundert dauerte, bis es zufriedenstellend in einer Wasserstoffmatrix nachgewiesen werden konnte. Neben diesen grundlegenden Studien zielt die sich derzeit rasch entwickelnde Chemie der binären Hauptgruppenmetallhydride auch auf synthetische Anwendungen.

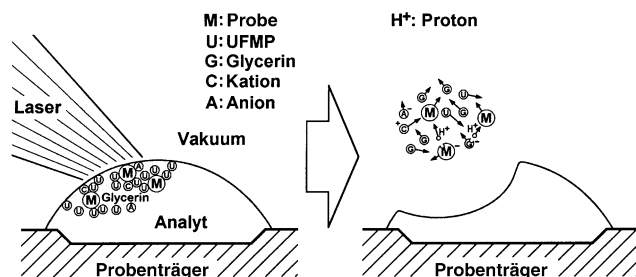


Aufsätze

„Sanfte“ Massenspektrometrie

K. Tanaka* _____ 3989 – 3998

Ionisation von Makromolekülen durch Bestrahlung mit Laserlicht (**Nobel-Vortrag**)



Fragmentierungsfrei gelingt die massenspektrometrische Analyse von biologischen Makromolekülen unter Anwendung der sanften Laserdesorption, einer Technik, die durch Arbeiten von Koiji Tanaka

entscheidend geprägt wurde (siehe Schema; UFMP = ultrafeines Metallpulver). Für diese bahnbrechende Entwicklung wurde er mit dem Nobel-Preis für Chemie 2002 ausgezeichnet.



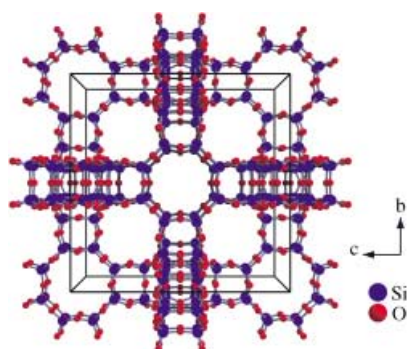
Geflügelte Elefanten: eine unglaubliche Vorstellung? Mindestens genauso unvorstellbar erschien es vor einigen Jahren, dass der massenspektrometrische Nachweis von Proteinen oder Polymeren

gelingen könnte. Die Technik der Wahl – die Elektrospray-Ionisation – gehört heute zur Standardausrüstung von Massenspektrometern.

Elektrospray-Ionisation

J. B. Fenn* _____ 3999 – 4024

Elektrospray: Molekulare Elefanten lernen das Fliegen (**Nobel-Vortrag**)



Theoretisch betrachtet: 139 unterschiedliche Zeolithstrukturen sind bereits bekannt – dennoch ist die Suche nach weiteren Architekturen in Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse oder als Ionenaustauscher von außerordentlicher Bedeutung. Durch Fortschritte in der Pflasterungstheorie konnten 294 uninodale Netze mit der empirischen Formel SiO_2 identifiziert werden; das Bild zeigt ein stabiles Beispiel.

Zuschriften

Zeolithstrukturen

M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell,* F. A. Almeida Paz, J. Klinowski* _____ 4026 – 4029

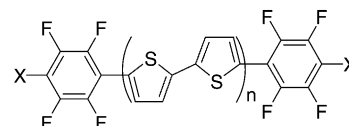
Structural Evaluation of Systematically Enumerated Hypothetical Uninodal Zeolites

Polythiophen-Fluoraren-Halbleiter

A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern,
H. E. Katz, T. J. Marks* — 4030–4033

Building Blocks for n-Type Organic Electronics: Regiochemically Modulated Inversion of Majority Carrier Sign in Perfluoroarene-Modified Polythiophene Semiconductors

Der Einfluss von Perfluoraren-Gruppen auf die Moleküleigenschaften wurde anhand einer neuen Familie modifizierter leitfähiger Thiophene **1–3** für die Verwendung in Dünnschichttransistoren untersucht. **1** ist ein n-Halbleiter mit einer Mobilität von ca. $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, **2** und **3** sind p-Halbleiter. Die Halbleitungseigenschaften sind demnach nicht nur von den HOMO- und LUMO-Energien in Lösungen und Filmen abhängig.

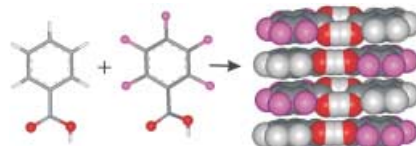


- 1: X = F, $n = 2$
- 2: X = 2-Thienyl, $n = 1$
- 3: X = 5-(2,2'-Dithienyl), $n = 0$

Kristall-Engineering

M. Gdaniec,* W. Jankowski,
M. J. Milewska, T. Połoniński* — 4033–4036

Supramolecular Assemblies of Hydrogen-Bonded Carboxylic Acid Dimers Mediated by Phenyl–Pentafluorophenyl Stacking Interactions



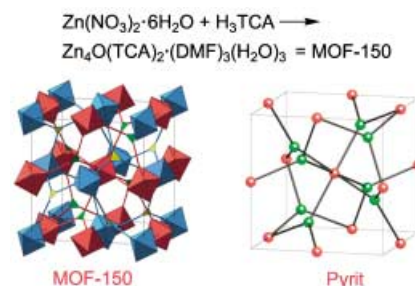
Gestapelte Säuren: Pentafluorbenzoesäure bildet Heterodimere mit Benzoesäure

säure und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, die sich zu π -Stapeln mit alternierenden Phenyl- und Pentafluorphenylresten organisieren (siehe Bild). Mischkristalle dieser Säuren mit 1,4-Bisarylbutadiin-Derivaten enthalten Säure-Homodimere, die zwischen den Diacetylenmolekülen sandwichartig eingelagert sind.

Anorganisch-organische Architekturen

H. K. Chae, J. Kim, O. D. Friedrichs,
M. O’Keeffe, O. M. Yaghi* — 4037–4039

Design of Frameworks with Mixed Triangular and Octahedral Building Blocks Exemplified by the Structure of $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCA})_2]$ Having the Pyrite Topology



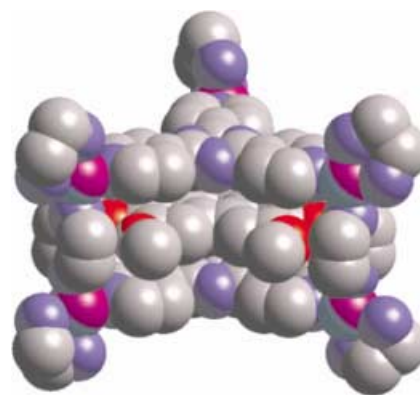
Topologisches Lehrstück: Oktaedrische Bausteine (basische Zinkacetat-Templates) bauen mit dreieckigen Bausteinen (Tricarbonsäuren) die anorganisch-organische Architektur MOF-150 auf (siehe Bild, links), die der Pyritstruktur (rechts) topologisch entspricht. Die Durchdringung zweier unabhängiger Gitter ergibt die erste vollständig verkettete Struktur mit gemischter Koordination. Entscheidend dafür sind die selbstdualen Eigenschaften der Pyritstruktur ($\text{TCA} = 4,4',4''\text{-Tricarboxytrienylamin}$).

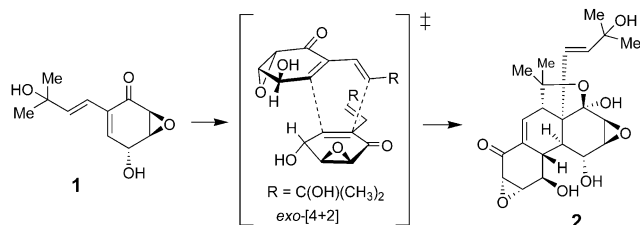
Metallosupramolekulare Chemie

K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa,
T. Okano, M. Fujita* — 4039–4043

Multicomponent Assembly of a Pyrazine-Pillared Coordination Cage That Selectively Binds Planar Guests by Intercalation

Ein prismatischer Käfig mit einem planaren aromatischen Gast entsteht quantitativ durch Templatsynthese: Sechs Pt^{II} -Einheiten dienen als Eckbausteine, drei Pyrazin-Liganden als Säulen und zwei planare Liganden als Boden und Deckel (siehe Kalottenmodell). Der Käfig bleibt nach Entfernen des Templates stabil und kann andere Verbindungen aufnehmen: Ein β -Diketon liegt als Gast ausschließlich in der planaren Enolform vor.





Die [4+2]-Dimerisierung des Epoxychinons **1** wird im Rahmen der enantioselektiven Totalsynthese des Ubiquitin-aktivierenden Enzyminhibitors (+)-Panepophenanthrin (**2**) durch Bildung eines Halbacetals irreversibel gemacht.

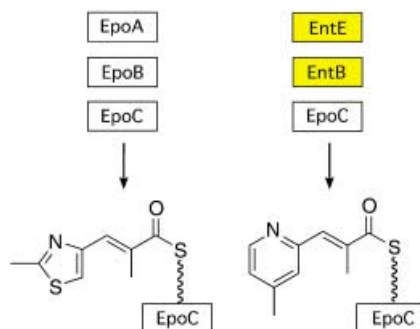
renden Enzyminhibitors (+)-Panepophenanthrin (**2**) durch Bildung eines Halbacetals irreversibel gemacht.

Synthese von Panepophenanthrin

X. Lei, R. P. Johnson,
J. A. Porco, Jr.* 4043–4047

Total Synthesis of the Ubiquitin-Activating Enzyme Inhibitor (+)-Panepophenanthrin

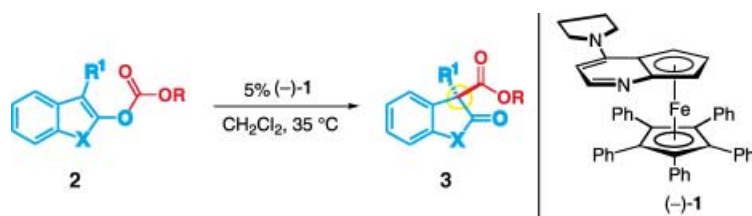
Die ersten Stufen der Epothilon-Biosynthese wurden durch Einbau von Enzym-Untereinheiten (z. B. EntB, EntE) aus anderen Biosynthesepfaden in das Epothilon(Epo)-Fließband in vitro umprogrammiert (siehe Schema). An den C-Termini der Epothilon-Biosyntheseproteine identifizierte Erkennungssequenzen ermöglichten bei Verknüpfung mit nicht-cognaten Proteinen einen heterologen Enzymtransfer. Die Ergebnisse sind ein Schritt hin zur gezielten Umprogrammierung von Biosynthesepfaden zur In-vivo-Synthese von Naturstoffanaloga.



Umprogrammierung von Biosynthesen

S. E. O'Connor, C. T. Walsh,*
F. Liu 4047–4051

Biosynthesis of Epothilone Intermediates with Alternate Starter Units: Engineering Polyketide–Nonribosomal Interfaces



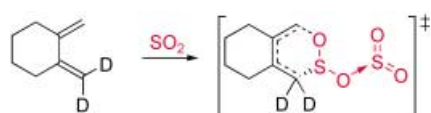
Das gemeinsame Merkmal vieler Indol- und Benzofuran-Naturstoffe ist ein quartäres Stereozentrum in 3-Stellung des Heterocyclus. Derartige Verbindungen (z. B. **3**) können durch Umlagerung acy-

lierter Benzofuranone (X=O) oder Oxindole (X=NR²) **2** mit dem Katalysator (–)-**1** stereoselektiv mit bis zu 99% ee synthetisiert werden (siehe Schema).

Quartäre Stereozentren

I. D. Hills, G. C. Fu* 4051–4054

Catalytic Enantioselective Synthesis of Oxindoles and Benzofuranones That Bear a Quaternary Stereocenter



Die C-S-Bindung ist stärker als die C-O-Bindung im Übergangszustand der [4+2]-Cycloaddition von SO₂ an Dimethyldencyclohexan (siehe Schema). Darauf deuten sowohl der Isotopeneffekt beim Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium als auch quantenchemische Rechnungen hin.

Hetero-Diels-Alder-Reaktion

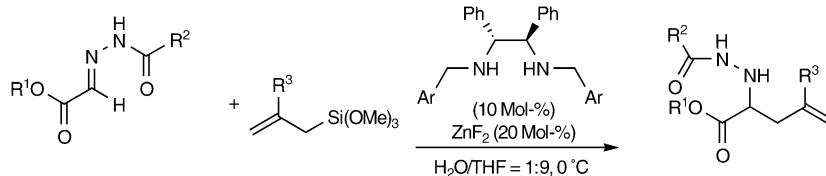
F. Monnat, P. Vogel,* R. Meana,
J. A. Sordo* 4054–4057

Equilibrium and Kinetic Deuterium Isotope Effects on the Hetero-Diels–Alder Addition of Sulfur Dioxide

Asymmetrische Allylierungen

T. Hamada, K. Manabe,
S. Kobayashi* — 4057 – 4060

Catalytic Asymmetric Allylation of
Hydrazono Esters in Aqueous Media
by Using ZnF_2 -Chiral Diamine



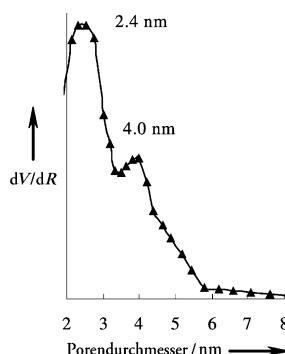
Chirale Homoallylhydrazine wurden durch Zn -katalysierte asymmetrische Allylierung von Acylhydrazonestern mit Allyltrimethoxysilanen synthetisiert (siehe Schema). Die Reaktionen verlaufen in wasserhaltigem THF mit hohen Ausbeuten und guten Selektivitäten. Das Wasser spielt dabei

eine wichtige Rolle, zudem ist dies die erste katalytische asymmetrische Allylierung von $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen in einem wasserhaltigen Lösungsmittel. $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^2 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$.

Mesoporöser Kohlenstoff

S. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Liu,
R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Zhao,
O. Terasaki, T. Tatsumi* — 4060 – 4064

Synthesis of Large-Pore *1a3d* Mesoporous
Silica and Its Tubelike Carbon Replica



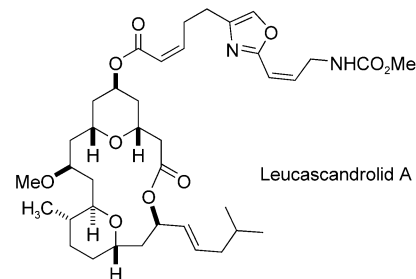
Röhrenförmiger mesoporöser Kohlenstoff mit einer kubischen Struktur wurde auf einem neuen Syntheseweg erhalten. Dabei dienen Propylsulfonsäuregruppen, verankert an einer Siliciumdioxidwand, als saure Katalysatoren für die Polymerisation der Kohlenstoffquelle. Nach Entfernen der Siliciumdioxidsubstrate wurden Poren mit Durchmessern von 2.4 und 4.0 nm gefunden.

Makrolidsynthese

D. R. Williams,* S. V. Plummer,
S. Patnaik — 4064 – 4068

Formal Synthesis of Leucascandrolide A

Asymmetrische Allylierungen von aus Stannanen erhaltenen Allyldiazaborolanen sowie die Verwendung des Terashima-Reagens für die hoch selektive asymmetrische Hydridreduktion eines β -Alkoxyketons prägen das Bild der hier beschriebenen hoch konvergenten und stereo-kontrollierten formalen Totalsynthese von Leucascandrolid A.

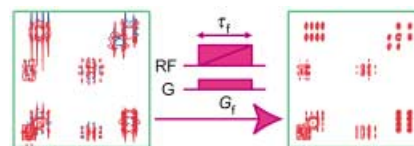


2D-NMR-Spektroskopie

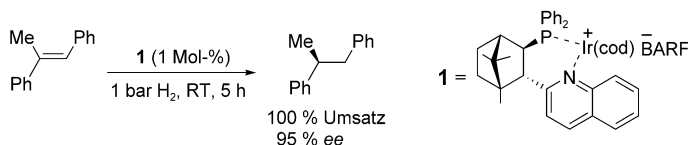
M. J. Thrippleton, J. Keeler* — 4068 – 4071

Elimination of Zero-Quantum
Interference in Two-Dimensional
NMR Spectra

Die simultane Anwendung eines Swept-Frequency-Pulses und eines Gradientenpulses G_f lässt eine Unterscheidung der z -Magnetisierung von der Nullquantenkohärenz zu (siehe Bild). Diese neue und hocheffiziente Methode ermöglicht die Eliminierung starker Interferenzen aus der Nullquantenkohärenz, die oft in NOESY-, TOCSY- und anderen NMR-Experimenten auftreten, die mit hergebrachten Metho-



den der Signalauswahl ausgeführt werden. Sie ist mit jedem modernen NMR-Spektrometer leicht durchführbar.



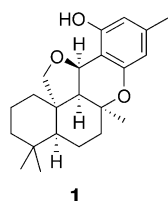
Mit chiralen Iridiumkatalysatoren wie **1** verläuft die Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenylpropen zu (*S*)-1,2-Diphenylpropan bei 1 bar H₂ vollständig und mit bis zu 95 % *ee* (siehe Schema). (*Z*)- α -Acetamidozimtsäuremethylester wurde unter

ähnlichen Bedingungen mit 96 % *ee* zum entsprechenden Aminosäurederivat hydriert. BARF = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat, cod = 1,5-Cyclooctadien.

Asymmetrische Hydrierungen

T. Bunlaksananusorn, K. Polborn,
P. Knochel* 4071 – 4073

New P,N Ligands for Asymmetric Ir-Catalyzed Reactions

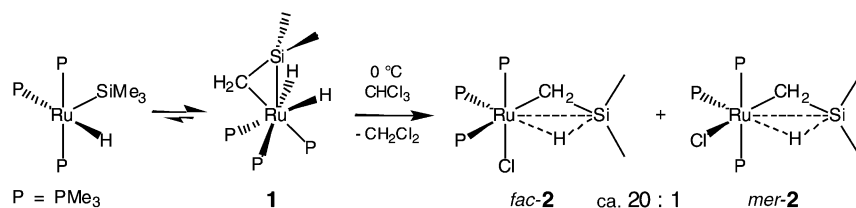


Der vorgeschlagene Biosynthesepfad wird bei der konvergenten asymmetrischen Synthese des Antimykotikums (–)-Siccanin (**1**) nachgeahmt. Eine Pd-katalysierte asymmetrische allylische Substitution wurde genutzt, um die richtige Konfiguration des Naturstoffs zu erhalten, daran schloss sich eine Radikalreaktionssequenz an.

Biomimetische Totalsynthese

B. M. Trost,* H. C. Shen,
J.-P. Surivet 4073 – 4077

An Enantioselective Biomimetic Total Synthesis of (–)-Siccanin



Die Umsetzung von [(Me₃P)₃Ru(H)SiMe₃] zu **1** und weiter zum strukturell charakterisierten *fac*-**2** und *mer*-**2** ist die erste Überführung einer [M]SiMe₃-Spezies in einen [M]CH₂SiMe₂-H-Komplex mit β -agostischen Wechselwirkungen. Dies ist

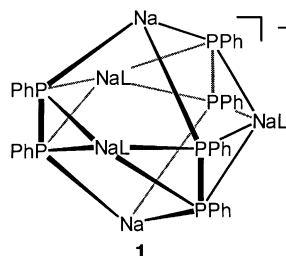
eine Umkehrung der üblichen Reaktionssequenz bei der Umlagerung von Silaalkyl-Metall-Komplexen und wahrscheinlich die Folge der Si-H-Koordination an das ungesättigte Metallzentrum.

Agostische Si-H-Wechselwirkungen

V. K. Dioumaev, P. J. Carroll,
D. H. Berry* 4077 – 4079

Tandem β -C–H Activation/Si–H Elimination Reactions: Stabilization of C–H Activation Products by β -Agostic Si–H Interactions

Neues aus einem alten Topf: Reduktion von PhPCl₂ mit Natrium in Toluol/Tetramethylethyldiamin liefert Natriumcatena-oligophosphan- α,ω -diide mit zwei, drei oder vier Phosphoratomen. Die ionische Verbindung [Na(dme₃)]⁺[Na₅(P₂Ph₂)(dme₃)₃][–] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden: Das Käfigion **1** weist eine neuartige Clusterstruktur auf (siehe Bild).



Oligophosphandiid-Ionen

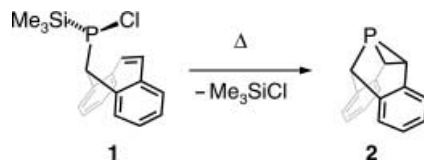
J. Geier, H. Rügger, M. Wörle,
H. Grützmacher* 4081 – 4085

Synthese und Struktur von Natriumoligophosphandiiden im System PhPCl₂/Na

Heteroanalogon von Semibullvalen

J. Geier, G. Frison,
H. Grützmacher* — 4085 – 4087

Dibenzophosphasemibullvalen

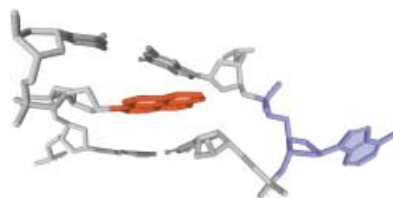


Die kontrollierte Thermolyse von **1** liefert in sehr guter Ausbeute das Dibenzophosphasemibullvalen **2** (siehe Schema). In $[W(CO)_5-2]$ wird die wenig beständige Verbindung durch Koordination stabilisiert. Trotz der sehr kleinen Bindungswinkelsumme am Phosphoratom ist die Spannungsenergie in **2** gering.

DNA-Protein-Wechselwirkungen

C. Beuck, I. Singh, A. Bhattacharya,
W. Hecker, V. S. Parmar, O. Seitz,*
E. Weinhold* — 4088 – 4091

Polycyclische aromatische DNA-Basensurrogate: stark erhöhte Bindungsaffinitäten zu einer Adenin-spezifischen, basenausklassenden DNA-Methyltransferase



Eine Lückenfüller-Strategie führt zu einer stark erhöhten DNA-Bindungsaffinität der DNA-Methyltransferase M·TaqI. Die

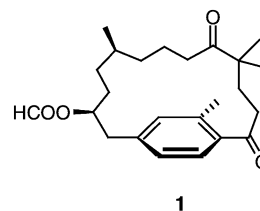
Nucleosid-Bausteine der aromatischen Basensurrogate (z. B. Pyren, im Bild rot) wurden durch eine Organocuprat-vermittelte C-Glycosylierung erhalten und in die DNA eingebaut. Einem neuen kompetitiven Bindungstest zufolge bindet DNA, die solche aromatischen Basensurrogate gegenüber der Zielbase enthält, mit einer bis zu 400fach höheren Affinität an M·TaqI.

Konformative Flexibilität

S. Bäurle, T. Blume,* A. Mengel,
C. Parchmann, W. Skuballa, S. Bäsler,
M. Schäfer, D. Sülzle,
H.-P. Wrona-Metzinger — 4091 – 4094

Von Rigidität zu konformativer Flexibilität: makrocyclische Template, abgeleitet von Ansa-Steroiden

Mehr als nur eine interessante Kuriosität auf dem Gebiet der Steroidderivate ist der 17-gliedrige Makrocyclus **1**, der als konformativ flexiblere Struktur aus einem Ansa-Steroid erhalten wurde. **1** dient als Prototyp eines Templates mit differenzierbaren funktionellen Gruppen, welches zur Synthese von Substanzbibliotheken neuer Makrocyclen verwendet werden kann.



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.

Die Augusthefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 29: 24. Juli · Heft 30: 30. Juli · Heft 31: 7. August · Heft 32: 13. August

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister — 4096

Autorenregister — 4097

Bezugsquellen — A69 – A72

Stellenanzeigen — 4098

Vorschau — 4099