

Angewandte EarlyView®

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

A. E. C. Palmqvist,* B. B. Iversen, E. Zanghellini, M. Behm, G. D. Stucky:

A Crystalline Microporous Narrow-Bandgap Semiconductor

DOI: 10.1002/ange.200351284

Online veröffentlicht: 8. Januar 2004

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.

Web Sites

<http://www.johnkyrk.com> 548 Surfen in der Zelle

Georg Pohnert

Bücher

Auf der Fährte der Zeit 549 Manfred Reitz

rezensiert von H. Langhals

Hydrolysis in Drug and Prodrug Metabolism 550 Bernard Testa, Joachim M. Mayer

rezensiert von V. Wehner

Quasicrystals 551 Hans-Rainer Trebin

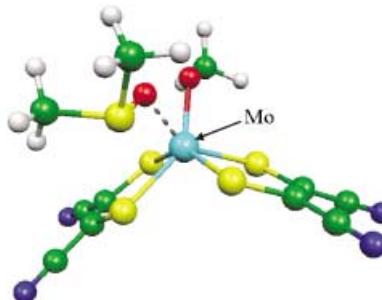
rezensiert von G. Kreiner

Highlights

Reaktionsmechanismen

M. Kaupp* 554–558

Trigonal-prismatisch oder nicht trigonal-prismatisch? Zum Mechanismus der Sauerstoffatom-Übertragung in Molybdopterin-Enzymen



Natürliche Systeme können selbst exotische Bindungsverhältnisse nutzen. Neuere quantenchemische Resultate deuten auf trigonal-prismatische reaktive Zwischenstufen und Übergangszustände beim Sauerstoffatom-Transfer in Molybdopterin-Enzymen der Dimethylsulfoxid-Reduktase-Familie hin (siehe Bild; grün C, gelb S, blau N, rot O, weiß H). Theoretische und experimentelle Ergebnisse werden im Kontext der Nicht-VSEPR-Strukturen von d^0 - d^2 -Übergangsmetallkomplexen diskutiert.

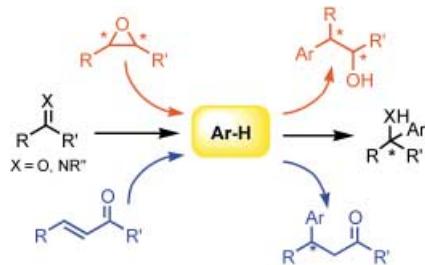
Kurzaufsätze

Stereoselektive Alkylierungen

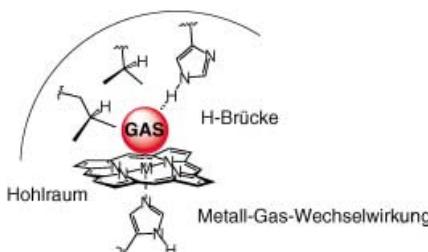
M. Bandini,* A. Melloni, A. Umani-Ronchi* 560–568

Neue katalytische Methoden in der stereoselektiven Friedel-Crafts-Alkylierung

125 Jahre nach der Entdeckung der Friedel-Crafts-Alkylierung wurden neue katalytische Systeme zum Aufbau benzylierter Stereozentren entwickelt. Zahlreiche metallhaltige und metallfreie, homogene und heterogene Katalysatoren steuern den stereochemischen Verlauf dieser Alkylierungen elektronenreicher Arene (siehe Schema).



Aufsätze

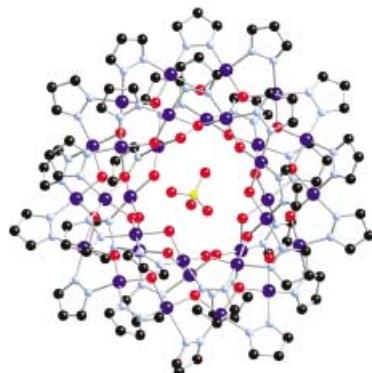


Fix fixiert: Die Anwendung von Prinzipien und Techniken der supramolekularen Chemie führt zu einem tieferen Verständnis der Wechselwirkungen von Gasen mit biologischen Molekülen (siehe Schema). Dieser Ansatz liefert Einzelheiten über die Struktur und Dynamik von Rezeptor-Analyt-Komplexen auf molekularer Ebene und ermöglicht die Synthese von hoch selektiven und empfindlichen Rezeptoren.

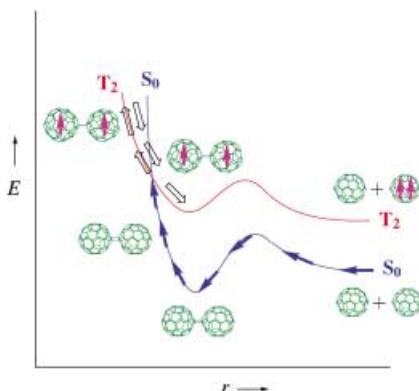
Gas-Rezeptor-Komplexe

D. M. Rudkevich* 568–581

Supramolekulare Chemie von Gasen

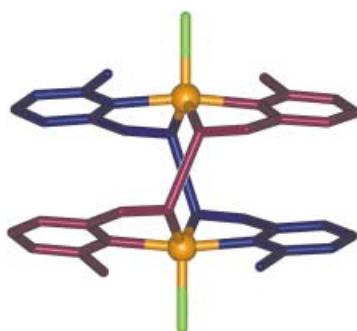


Konzentrische Kreise: Das Zusammenspiel von Metallkoordination, dipolaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken führt zur komplexen supramolekularen Anordnung aus drei oder vier neutralen Metallacyclen $\left[\{cis\text{-Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})\}_n\right]$, $n=6, 8, 9, 12, 14$, die Anionen durch mehrere Wasserstoffbrücken einschließen (im Bild SO_4^{2-} , pz = Pyrazol, Cu blau, O rot, N hellblau, C schwarz, S gelb). In der Natur werden ähnliche Kombinationen chemischer Wechselwirkungen für spezielle Aufgaben eingesetzt.



Magnetismus in polymeren rhomboedrischen C_{60} -Phasen wurde mit Ab-initio-Rechnungen untersucht. Die Kompression von C_{60} führt zur Bildung von $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ -Bindungen im S_0 -Zustand; mit zunehmendem Druck kommen die S_0 - und T_2 -Kurven zusammen (siehe Bild), und einige der Bindungen gehen in den magnetisch aktiven T_2 -Zustand über. Bei Absenken des Drucks folgen sie der T_2 -Kurve und bleiben bei Raumdruck magnetisch aktiv. r = Abstand zwischen den Fullerenen.

Zweikernige Übergangsmetall-Doppelhelicate bilden sich durch Selbstorganisation acht einfacher Komponenten (vier Ionen und vier kleine Moleküle), wobei die Ligandenstränge durch Wasserstoffbrücken verknüpft werden (siehe Bild). Die Selbstorganisation verläuft hochgradig stereoselektiv.



Helicate

S. G. Telfer,* T. Sato,
R. Kuroda* 591–594

Noncovalent Ligand Strands for Transition-Metal Helicates: The Straightforward and Stereoselective Self-Assembly of Dinuclear Double-Stranded Helicates Using Hydrogen Bonding



Hauptgruppenchemie

D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka,
W. W. Schoeller, D. Bourissou,
G. Bertrand* **595–597**

σ -Bond Stretching: A Static Approach for a Dynamic Process



Ringdehnung: Das Reaktionsprofil der Inversion von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten, einschließlich des Cyclobutan-1,3-diyli-Übergangszustandes, wurde durch die Synthese einer Serie von Bor-Phos-

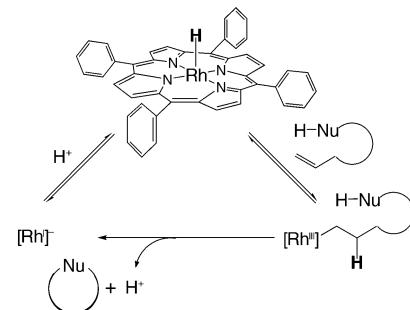
phor-Analoga modelliert (siehe Bild; P rot, B blau). Diese unterscheiden sich zwar nur in den Substituenten am B_2P_2 -Kern, der Bor-Bor-Abstand variiert aber um 40%.

Alken-Funktionalisierungen

M. S. Sanford, J. T. Groves* **598–600**

Anti-Markovnikov Hydrofunctionalization of Olefins Mediated by Rhodium–Porphyrrin Complexes

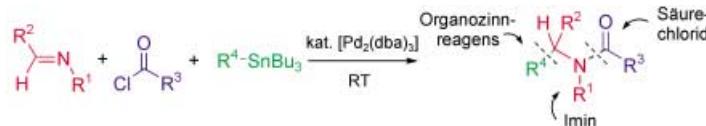
Ein rationaler mechanistischer Ansatz zur Anti-Markovnikov-Olefin-Hydrofunktionalisierung und seine Anwendung bei der Synthese von Heterocyclen werden beschrieben. Porphyrrin-Rhodium-Komplexe zeigen bemerkenswerte Reaktivität und Selektivität auf jeder Stufe des vorgeschlagenen Katalyzyzyklus (siehe Schema). Ein entscheidender Schritt bei dieser Reaktionsfolge ist die neue, einfache Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplung durch reduktive Eliminierung.



Stille-Kupplung mit Iminen

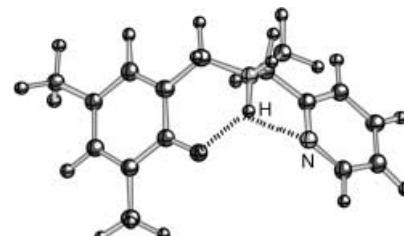
J. L. Davis, R. Dhawan,
B. A. Arndtsen* **600–604**

Imines in Stille-Type Cross-Coupling Reactions: A Multicomponent Synthesis of α -Substituted Amides



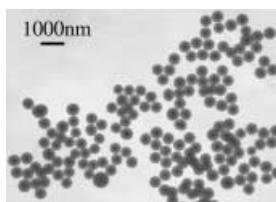
Eine Alternative für den Aufbau α -substituierter Amid- und Aminderivate ausgehend von Iminen bietet eine Pd-katalysierte Reaktion mit Iminen, Organozinnreagentien und Säurechloriden (siehe Schema). Diese Drei-Komponenten-Reaktion, die eine Stille-Kupplung einschließt,

eignet sich für die Synthese von Verbindungen mit zahlreichen funktionellen Gruppen und wurde bereits zu einer Vier-Komponenten-Reaktion mit Kohlenmonoxid erweitert. dba = Dibenzylidenaceton, RT = Raumtemperatur.



Wasserstoffverbrückte Phenoxylradikale wurden hergestellt, deren Stabilität von der Stärke der Bindung zwischen den

O(Phenoxyl)- und H(Ammonium)-Atomen abhängt. Die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen Protonenwanderung in diesen Systemen wurden bestimmt, und ein gegabeltes Wasserstoffbrückensystem wurde charakterisiert (siehe Bild). Der Protonentransfer vom Phenoxylradikalkation auf das tertiäre Amin wird von einem benachbarten Stickstoffatom unterstützt.



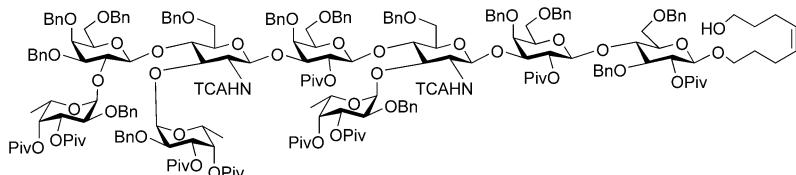
Alles gut verpackt: Kohlenstoff-umhüllte Metall-Nanopartikel, mit Metall-Nanopartikeln versehene Kohlenstoff-Mikrokügel-

chen sowie schichtförmig aufgebaute Partikel sind durch eine auf hydrothermaler Behandlung von Glucose basierende Methode zugänglich. Hierbei resultieren monodisperse kolloidale Kohlenstoff-Mikrokügelchen mit reaktiver Oberfläche. Das Bild zeigt Kohlenstoff-Mikrokügelchen mit einem Ag-Kern, die durch Verwendung von Ag-Nanopartikeln als Keimen erzeugt wurden.

Nanopartikel

X. Sun, Y. Li* 607–611

Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles



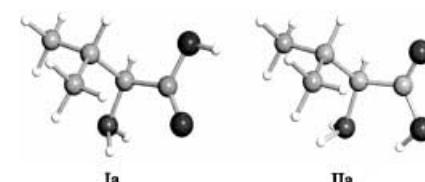
Noch etwas Zucker? Der Einsatz eines neuen Linkers sowie die Überwachung jeder Glycosylierung bei der automatisierten Festphasensynthese ermöglicht den schnellen Aufbau von drei Lewis-
artigen Zelloberflächen-Oligosacchariden. Die Synthese des geschützten Tumor-

markers $\text{Le}^y\text{-Le}^x$ (siehe Struktur; $\text{Bn} = \text{Benzyl}$, $\text{Piv} = \text{Pivaloyl}$, $\text{TCA} = \text{Trichloracetyl}$) aus Monosacchariden wurde in nur 23 h durchgeführt, die Synthese von Lewis X und Lewis Y nahm sogar nur 12 bzw. 14 h in Anspruch.

Automatisierte Synthesen

K. Routenberg Love,
P. H. Seeberger* 612–615

Automated Solid-Phase Synthesis of Protected Tumor-Associated Antigen and Blood Group Determinant Oligosaccharides

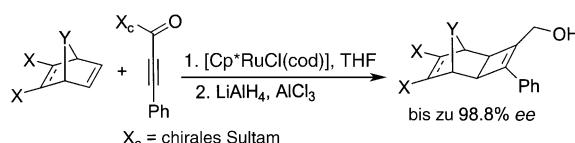


Konformationsanalysen

A. Lesarri, E. J. Cocinero, J. C. López,
J. L. Alonso* 615–620

The Shape of Neutral Valine

propyl-Seitenkette liegt in beiden Konformati-
meren gestaffelt vor.



Tricyclische Cyclobutenverbindungen wurden in guten Ausbeuten (44–99 %) durch Ru-katalysierte [2+2]-Cycloaddition von bicyclischen Alkenen an chirale acetylenische Acylsultame hergestellt (siehe Schema). Die Cycloadditionen erfolgten

mit hoher *exo*-Stereoselektivität und guter asymmetrischer Induktion (67–98.8 % ee nach Entfernen des chiralen Auxiliars). $\text{X} = \text{H, CH}_2\text{OMe, Br}$; $\text{X-X} = \text{Ar}$; $\text{Y} = \text{CH}_2$, O, CHPh ; $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopenta-}$ dienyl.

Asymmetrische Cycloadditionen

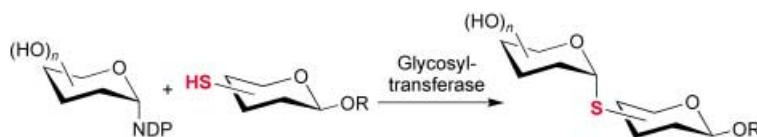
K. Villeneuve, W. Tam* 620–623

Asymmetric Induction in Ruthenium-Catalyzed [2+2] Cycloadditions between Bicyclic Alkenes and a Chiral Acetylenic Acyl Sultam

Thiozucker-Synthesen

J. R. Rich, A. Szpacenko, M. M. Palcic,
D. R. Bundle* **623 – 625**

Glycosyltransferase-Catalyzed Synthesis
of Thiooligosaccharides



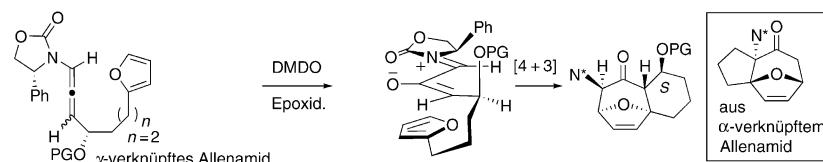
Eine Alternative zur chemischen Synthese: Thiooligosaccharide, gebildet aus den zugehörigen Kohlenhydrathioolen und Zuckernucleotid-Donoren durch Inkuba-

tion mit Glycosyltransferasen, sind stabil gegen Glycosylhydrolasen und könnten als Antigene mit verlängerter Bioverfügbarkeit eingesetzt werden.

Stereoselektive Cycloaddition

C. Rameshkumar,
R. P. Hsung* **625 – 628**

A Tandem Epoxidation/Stereoselective
Intramolecular [4+3] Cycloaddition
Reaction Involving Nitrogen-Stabilized
Oxallyl Cations Derived from Chiral
Allenamides



Tandemfahrt: Chirale Oxyallyl-Kationen-Zwischenstufen wurden durch chemoselektive Epoxidierung von Allenamiden, die mit α - oder γ -Kohlenstoffatomen von Dienen verknüpft sind, hergestellt. Die Stereoselektivität des [4+3]-Cycloaddit-

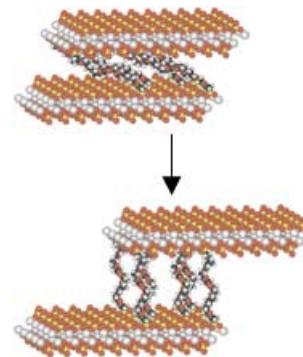
ionsschrittes der Tandemreaktion (siehe Schema) hängt von der Länge der Verknüpfung und dem chiralen Auxiliar (N^*) des Allenamides ab. DMDO = Dimethyl-dioxiran, PG = Schutzgruppe.

Kristall-Engineering

E. Brunet,* M. J. de la Mata, O. Juanes,
J. C. Rodríguez-Ubis **629 – 631**

Solid-State Reshaping of Crystals: Flash Increase in Porosity of Zirconium Phosphate-Hypophosphite That Contains Polyethylenoxa Diphosphonate Pillars

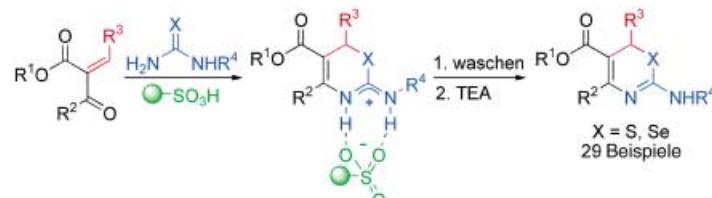
Schichtwechsel: Eine säulenförmige, feste organisch-anorganische Phase wird durch stufenweisen topotaktischen Austausch von γ -Zirconiumphosphat mit der von Pentaethylenglycol abgeleiteten Diphosphonsäure und Hypophosphit erhalten. Der Schichtabstand des Materials (siehe Bild) vergrößert sich durch Behandlung mit Methylamin. Die starke Abhängigkeit der mikrokristallinen Porosität von der Intercalation kleiner Moleküle ist bislang einzigartig.



Verbindungsbibliotheken

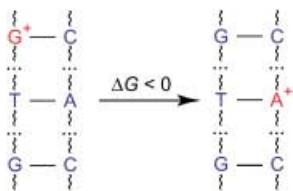
G. A. Strohmeier,
C. O. Kappe* **631 – 634**

Combinatorial Synthesis of Functionalized 1,3-Thiazine Libraries Using a Combined Polymer-Supported Reagent/Catch-and-Release Strategy



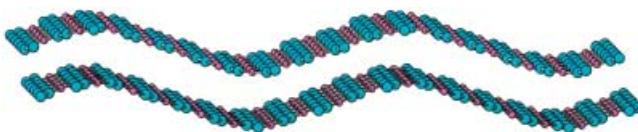
Doppelrolle: Trägerfixierte Sulfonsäure erleichtert den Ringschluss zu Thiazin-Produkten und bindet diese in situ in Form von Ionenpaaren (siehe Schema). Die nichtbasischen Nebenprodukte und

überschüssige Reagentien können durch Filtration entfernt und die Produkte anschließend durch Behandlung mit Triethylamin (TEA) abgespalten werden.



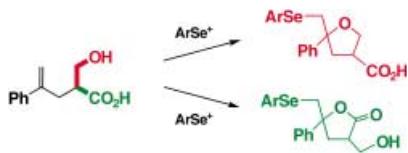
Die relativen Energien von Radikalkation-Zuständen in den Basen der DNA werden

durch die lokale Verteilung von Wasser- molekülen und Gegenionen beeinflusst. Die Fluktuationen von ΔG sind hinreichend groß, um einen Defektelektronen- transfer von G^+ nach A energetisch zuzulassen. Damit ist ein Übergang vom allgemein akzeptierten G -Hopping-Mechanismus zu einem A -Hopping möglich.



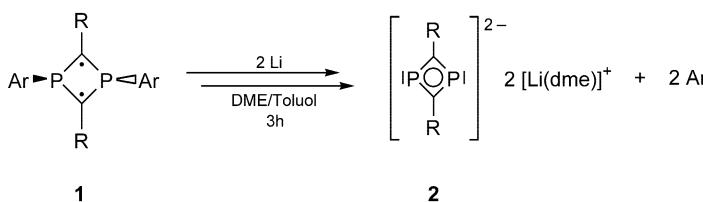
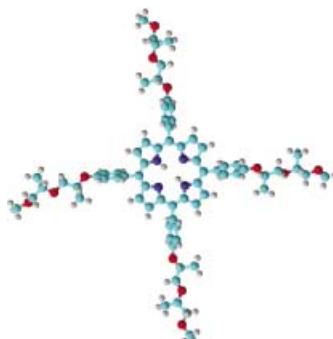
Hohe Wellen: Tieftemperatur-CuCN hat eine ungewöhnliche Wellenstruktur (siehe Bild, Cu violett, C/N grün), die bei Raumtemperatur reversibel in die hochgradig ungeordnete Hochtemperatur-Form

überführt werden kann. Die gegenseitige Umwandlung verläuft über eine Zeolith- artige Zwischenstufe, deren Struktur ebenfalls charakterisiert wurde.



Mit geeigneten Kombinationen aus Gegenionen und Additiven liefern Selenocyclisierungen selektiv Tetrahydrofurane oder Lactone (siehe Schema). Die Selen-elektrophile können so modifiziert werden, dass sich die Selektivität der Ringschlussreaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht ändert.

Größe und Form von Micellen lassen sich mithilfe eines neuen Porphyrinfarbstoffs (siehe Bild; dunkelblau N, türkis C, rot O) bestimmen, dessen Fluoreszenzabklingzeit (ca. 10 ns) im Bereich der Rotationszeit einer Micelle liegt. Ein Farbstoffmolekül dieser Größe (Durchmesser ca. 37 Å) fügt sich perfekt in die meisten Micellen ein. Es ist die erste Fluorophor- sonde, die ausschließlich die Rotation der Micellen ohne störende Eigenbewegungen wiedergibt.



Die schrittweise Reduktion des 1,3-Diphosphetan-2,4-diyls **1** mit Alkalimetallen (Li, K) führt zu Salzen des 1,3-

Diphosphacyclobutadienids **2**. Mittels DFT-Rechnungen wurde der Reaktionsverlauf näher untersucht.

Elektronische Wechselwirkungen

A. A. Voityuk, K. Siriwong,
N. Rösch* 634–637

Environmental Fluctuations Facilitate Electron-Hole Transfer from Guanine to Adenine in DNA π Stacks

CuCN-Polymorphie

S. J. Hibble,* S. G. Eversfield, A. R. Cowley,
A. M. Chippindale* 638–640

Copper(I) Cyanide: A Simple Compound with a Complicated Structure and Surprising Room-Temperature Reactivity

Ringschlussreaktionen

S. S. Khokhar, T. Wirth* 641–643

Selenocyclisierungen: Kontrolle durch Koordination und Gegenion

Porphyrinfarbstoffe

J. Duschl, M. Michl, W. Kunz* 644–646

Ein Porphyrinfarbstoff mit monoexponentiellem Intensitäts- und Anisotropieab- klingverhalten in sphärischen Micellen

Phosphorheterocyclen

M. Sebastian, M. Nieger, D. Szieberth,
L. Nyulászi,* E. Niecke* 647–651

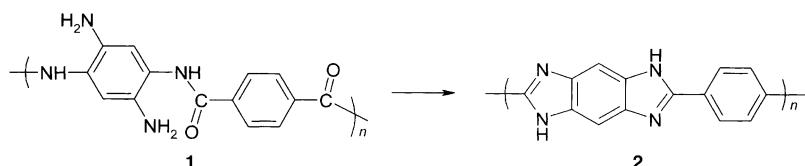
Synthese und Struktur eines 1,3-Diphosphacyclobutadienids – anione- solytische Fragmentierung eines 1,3-Diphosphetan-2,4-diyls in Lösung

IUPAC-Empfehlungen

Polymernomenklatur

I. Meisel **652–656**

Generische herkunftsbezogene Namen für Polymere



Nicht eindeutig beschreiben lassen sich Polymere wie **1** und **2** mit den gängigen herkunftsbezogenen Namen, denn er lautet bei beiden Poly[terephthaloyldichlorid]-*alt*-benzol-1,2,4,5-tetraamin]. Die hier vorgestellten Nomenklaturregeln liefern einfachere Namen als die sys-

matischen und erlauben dennoch eine Unterscheidung. **1** heißt Polyamid:[Terephthaloyldichlorid]-*alt*-benzo-1,2,4,5-tetraamin] und **2** Polybenzimidazol:[Terephthaloyldichlorid]-*alt*-benzo-1,2,4,5-tetraamin].



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 Januarhefte 2004 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 1: 17. Dezember 2003 · Heft 2: 19. Dezember 2003 · Heft 3: 29. Dezember 2003 · Heft 4: 14. Januar 2004

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 **658**

Autorenregister **659**

Bezugsquellen **A11**

Stellenanzeigen **A15**

Vorschau **661**

Berichtigung

In der Zeitschrift „*Synthesis and Biological Evaluation of an Indomethacin Library Reveals a New Class of Angiogenesis-*

Related Kinase Inhibitors“ von A. Giannis, H. Waldmann et al. (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 226–230) wurden die Adressdaten

der Autoren vertauscht. Die richtigen Adressen lauten:

Prof. Dr. H. Waldmann, Dr. C. Rosenbaum
Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie
Abteilung Chemische Biologie
Otto-Hahn-Strasse 11, 44227 Dortmund (Germany)
and
Universität Dortmund, Fachbereich 3, Organische Chemie
Fax: (+49) 231-133-2499
E-mail: herbert.waldmann@mpi-dortmund.mpg.de

Dr. R. Matzitschek, Dipl.-Chem. P. Baumhof, Prof. Dr. A. Giannis
Universität Leipzig
Institut für Organische Chemie
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Germany)
Fax: (+49) 341-9736-599
E-mail: giannis@chemie.uni-leipzig.de

**EIN AUSGEZEICHNETES PRAXISBUCH ZUR SICHEREN
UND EFFIZIENTEN BEURTEILUNG VON WASSER-
ANALYSEN FÜR CHEMIKER UND NICHT-CHEMIKER**

Wasser – ein ganz besonderer Saft!

AKTUELL

- zur Umsetzung der EU-Trinkwasserrichtlinie/ Novellierung der Trinkwasserverordnung

UMFASEND

- allgemeine Grundlagen wie Maßeinheiten oder Interpretation von Grenzwerten, Wassertypen, Parameter wie Geruch oder Färbung, natürliche Wasserinhaltsstoffe

PRAXISNAH

- konkrete Fallbeispiele

VERSTÄNDLICH

- übersichtliches, hilfreiches Tabellenwerk
- systematische Darstellung
- keine besondere Vorbildung in Chemie notwendig

WALTER KÖLLE

Wasseranalysen – richtig beurteilt

**Grundlagen, Parameter,
Wassertypen, Inhaltsstoffe,
Grenzwerte nach Trinkwasser-
verordnung und EU-Trink-
wasserrichtlinie**

*2., aktualisierte und
erweiterte Auflage*

*2003. XVI, 424 Seiten,
45 Abbildungen, 33 Tabellen.
Gebunden.
€ 99,-/sFr 146,-
ISBN 3-527-30661-7*

Bestellungen über:

Wiley-VCH Verlag
Customer Service Department
P.O. Box 101161
D-69451 Weinheim • Germany
Tel.: (49) 6201 606-400
Fax: (49) 6201 606-184
e-Mail: service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**

84513102_v0

Angew. Chem. **2004**, 116, 540–547

www.angewandte.de

© 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

547