

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*

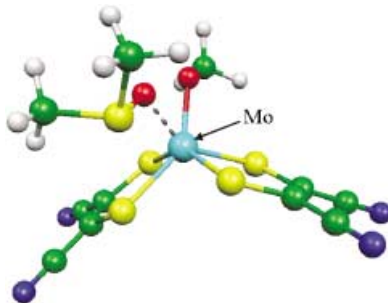
Quasicrystals _____ 551 Hans-Rainer Trebin *rezensiert von G. Kreiner*

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.

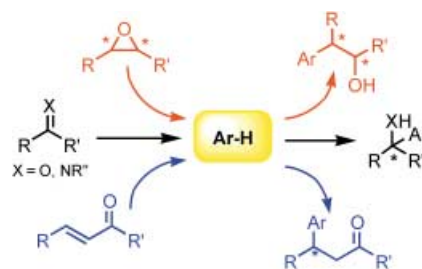
Kurzaufsätze

Stereoselektive Alkylierungen

M. Bandini,* A. Melloni,
A. Umani-Ronchi* _____ 560–566

Neue katalytische Methoden in der stereoselektiven Friedel-Crafts-Alkylierung

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

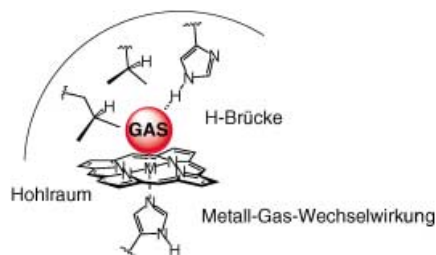


Aufsätze

Gas-Rezeptor-Komplexe

D. M. Rudkevich* _____ 568 – 581

Supramolekulare Chemie von Gasen



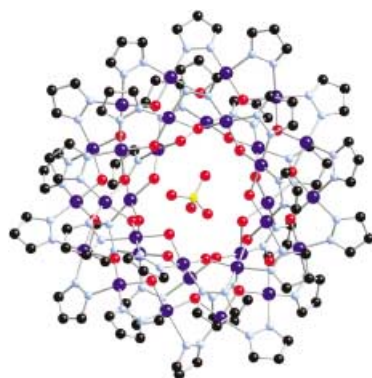
Fix fixiert: Die Anwendung von Prinzipien und Techniken der supramolekularen Chemie führt zu einem tieferen Verständnis der Wechselwirkungen von Gasen mit biologischen Molekülen (siehe Schema). Dieser Ansatz liefert Einzelheiten über die Struktur und Dynamik von Rezeptor-Analyt-Komplexen auf molekularer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

Zuschriften

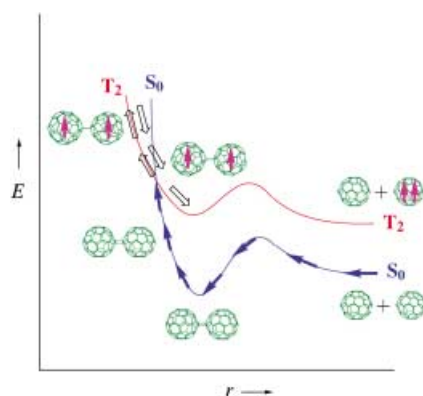
Wirt-Gast-Chemie

G. Mezei, P. Baran,
R. G. Raptis* _____ 584 – 587

Anion Encapsulation by Neutral Supramolecular Assemblies of Cyclic Cu^{II} Complexes: A Series of Five Polymerization Isomers, [*cis*-Cu^{II}(μ-OH)(μ-pz)]_n, n = 6, 8, 9, 12, and 14



Konzentrische Kreise: Das Zusammenspiel von Metallkoordination, dipolaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken führt zur komplexen supramolekularen Anordnung aus drei oder vier neutralen Metallacyclen [*cis*-Cu(μ-OH)(μ-pz)]_n, n = 6, 8, 9, 12, 14, die Anionen durch mehrere Wasserstoffbrücken einschließen (im Bild SO₄²⁻, pz = Pyrazol, Cu blau, O rot, N hellblau, C schwarz, S gelb). In der Natur werden ähnliche Kombinationen chemischer Wechselwirkungen für spezielle Aufgaben eingesetzt.



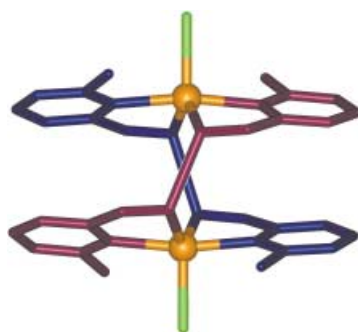
Magnetismus in polymeren rhomboedrischen C₆₀-Phasen wurde mit Ab-initio-Rechnungen untersucht. Die Kompression von C₆₀ führt zur Bildung von C₆₀-C₆₀-Bindungen im S₀-Zustand; mit zunehmendem Druck kommen die S₀- und T₂-Kurven zusammen (siehe Bild), und einige der Bindungen gehen in den magnetisch aktiven T₂-Zustand über. Bei Absenken des Drucks folgen sie der T₂-Kurve und bleiben bei Raumdruck magnetisch aktiv. r = Abstand zwischen den Fullerenen.

Fullerene

J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa* _____ 587 – 590

The Origin of the Magnetic Moments in Compressed Crystals of Polymeric C₆₀

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 Straight-forward and Stereoselective Self-Assembly of Dinuclear Double-Stranded Helicates Using Hydrogen Bonding



Hauptgruppenchemie

D. Scheschewitz, 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-diyl-Übergangszustandes, wurde durch die Synthese einer Serie von Bor-Phos-

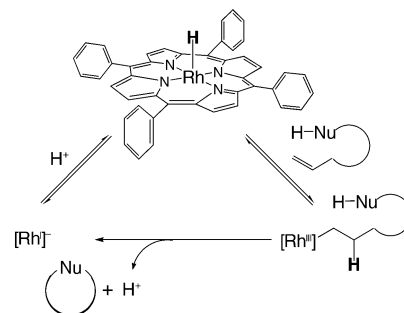
phor-Analoga modelliert (siehe Bild; P rot, B blau). Diese unterscheiden sich zwar nur in den Substituenten am B_2P_2 -Kern, der Bor-Bor-Abstand variiert aber um 40%.

Alken-Funktionalisierungen

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

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

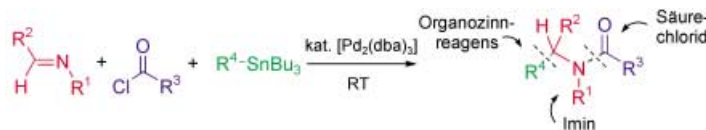
Ein rationaler mechanistischer Ansatz zur Anti-Markownikow-Olefin-Hydrofunktionalisierung und seine Anwendung bei der Synthese von Heterocyclen werden beschrieben. Porphyrin-Rhodium-Komplexe zeigen bemerkenswerte Reaktivität und Selektivität auf jeder Stufe des vorgeschlagenen Katalysezyklus (siehe Schema). 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



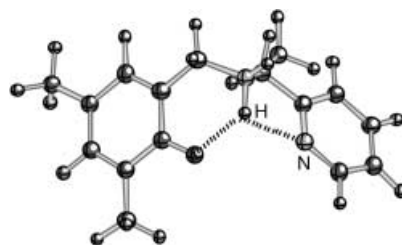
Eine Alternative für den Aufbau α -substituierter Amid- und Aminderivate ausgehend von Iminen bietet eine Pd-katalysierte Reaktion mit Iminen, Organozinnreagentien und Säurechloriden (siehe Schema). Diese Drei-Komponenten-Reaktion, die eine Stille-Kupplung einschließt,

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

Protonentransfer

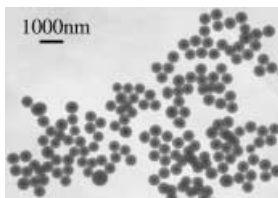
F. Thomas,* O. Jarjays, H. Jamet,
S. Hamman, E. Saint-Aman, C. Duboc,
J.-L. Pierre — 604 – 607

How Single and Bifurcated Hydrogen Bonds Influence Proton-Migration Rate Constants, Redox, and Electronic Properties of Phenoxyl Radicals



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.



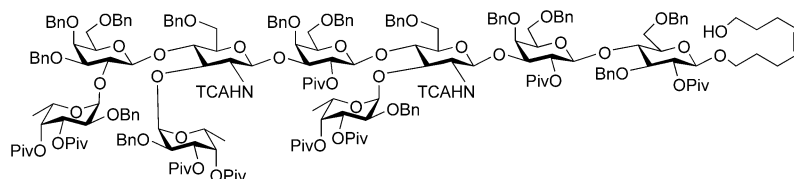
Alles gut verpackt: Kohlenstoff-umhüllte Metall-Nanopartikel, mit Metall-Nanopartikeln versehene Kohlenstoff-Mikrokügel-

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-Kügelchen 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-

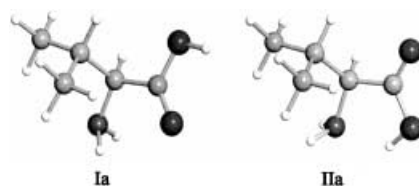
markers Le^y-Le^x (siehe Struktur; Bn = Benzyl, Piv = Pivaloyl, TCA = Tri-chloracetyl) aus Monosacchariden wurde in nur 23 h durchgeführt, die Synthese von Lewis X und Lewis Y nahm sogar nur 12 bzw. 14 h in Anspruch.

Automatisierte Synthesen

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

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

Durch Überschallexpansions-Rotationspektroskopie mit Laserablation wurden zwei neutrale Valin-Konformere in der Gasphase untersucht. Das energetisch günstigere Konformer **Ia** wird über eine intramolekulare gegabelte Amin→Carbonyl-Wasserstoffbrücke, das Konformer **IIa** über eine Wasserstoffbrücke vom freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms zur Hydroxygruppe stabilisiert. Die Iso-

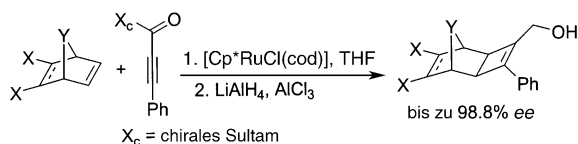


propyl-Seitenkette liegt in beiden Konformeren gestaffelt vor.

Konformationsanalysen

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

The Shape of Neutral Valine



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). X = H, CH₂OMe, Br; X–X = Ar; Y = CH₂, O, CHPh; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

Asymmetrische Cycloadditionen

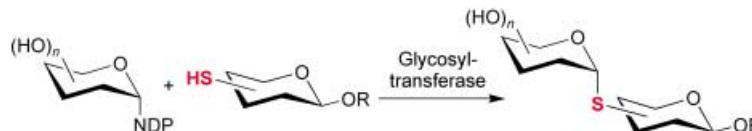
K. Villeneuve, W. Tam* 620–623

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



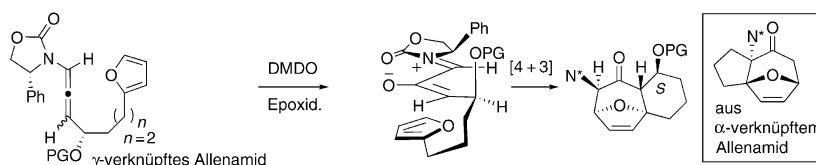
Eine Alternative zur chemischen Synthese: Thiooligosaccharide, gebildet aus den zugehörigen Kohlenhydratthiolen und Zuckernucleotid-Donoren durch Inkuba-

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 Oxyallyl 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]-Cycloaddi-

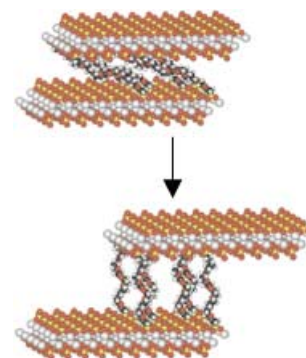
onsschrittes der Tandemreaktion (siehe Schema) hängt von der Länge der Verknüpfung und dem chiralen Auxiliär (N^*) des Allenamides ab. DMDO = Dimethyldioxiran, PG = Schutzgruppe.

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

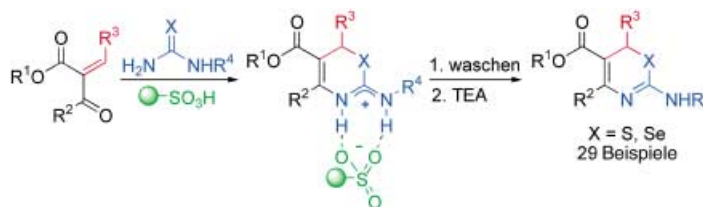
Schichtwechsel: Eine säulenförmige, feste organisch-anorganische Phase wird durch stufenweisen topotaktischen Austausch von γ -Zirconiumphosphat mit der von Pentaethylenglycol abgeleiteten Diphosphonsäure und Hypophosphit erhalten. Der Schichtabstand des Materials (siehe Bild) vergrößert sich durch Behandlung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



Verbindungsbibliotheken

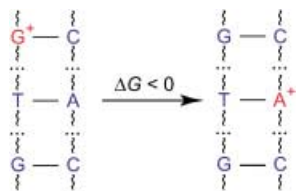
G. A. Strohmeier,
C. O. Kappe* 631–634

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 Wassermolekülen und Gegenionen beeinflusst. Die Fluktuationen von ΔG sind hinreichend groß, um einen Defektelektronentransfer von G^+ nach A energetisch zuzulassen. Damit ist ein Übergang vom allgemein akzeptierten G-Hopping-Mechanismus zu einem A-Hopping möglich.

Elektronische Wechselwirkungen

A. A. Voityuk, K. Siri Wong, N. Rösch* 634–637

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



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.

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



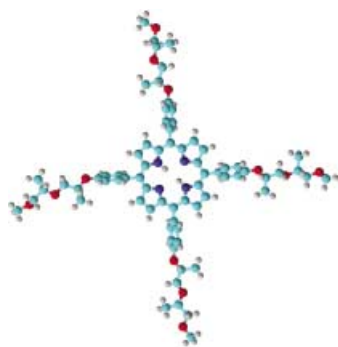
Mit geeigneten Kombinationen aus Gegenionen und Additiven liefern Selenocyclisierungen selektiv Tetrahydrofurane oder Lactone (siehe Schema). Die Selenoelektrophile können so modifiziert werden, dass sich die Selektivität der Ringschlussreaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht ändert.

Ringschlussreaktionen

S. S. Khokhar, T. Wirth* 641–643

Selenocyclisierungen: Kontrolle durch Koordination und Gegenion

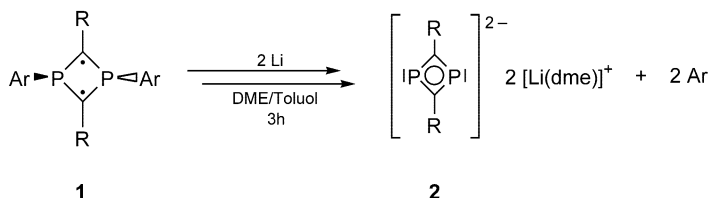
Größe und Form von Micellen lassen sich mithilfe eines neuen Porphyrinfarbstoffs (siehe Bild; dunkelblau N, türkis C, rot O) bestimmen, dessen Fluoreszenzabklingzeit (ca. 10 ns) im Bereich der Rotationszeit einer Micelle liegt. Ein Farbstoffmolekül dieser Größe (Durchmesser ca. 37 Å) fügt sich perfekt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



Porphyrinfarbstoffe

J. Duschl, M. Michl, W. Kunz* 644–646

Ein Porphyrinfarbstoff mit monoexponentiellem Intensitäts- und Anisotropieabklingverhalten in sphärischen Micellen



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

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

Phosphorheterocyclen

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

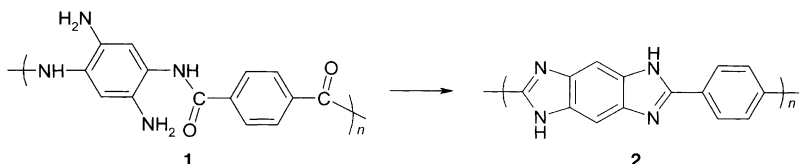
Synthese und Struktur eines 1,3-Diphosphacyclobutadiendiids – anionensolysische Fragmentierung eines 1,3-Diphosphetan-2,4-diyls in Lösung

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*-benzo-1,2,4,5-tetraamin]. Die hier vorgestellten Nomenklaturregeln liefern einfachere Namen als die syste-

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.: ☎ 62 01 - 60 65 65

Fax: ☎ 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 Zuschrift „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-Trinkwasser-richtlinie/ Novellierung der Trinkwasserverordnung

UMFASSEND

- 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-Trinkwasser-richtlinie**

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**