

Web Sites

http://www.shsu.edu/~chm_tgc/sounds/sound.html _____ 264

Multimedia für die Vorlesung

T. Hannon, J. Elsila, H. Bechtel

Bücher

Supramolecular Organization and Materials Design _____ 265

William Jones, C. N. R. Rao

M. Epple

In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis _____ 266

James F. Haw

F. Jentoft

Highlights

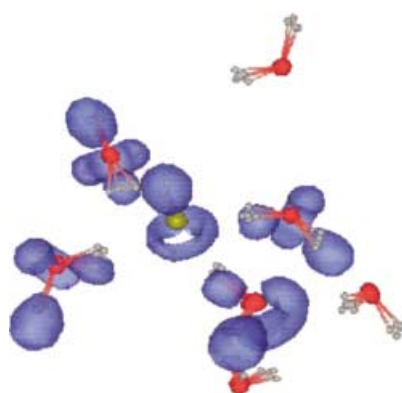
Transportmechanismen

R. Ludwig* _____ 268–271

Das Transportverhalten hydratisierter Hydroxid-Ionen in Wasser

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Anionen · Transportmechanismen · Wasserchemie



Nicht wie das Spiegelbild des hydratisierten Protons verhält sich das hier gezeigte hydratisierte Hydroxid-Ion in Wasser. Beide Ionen zeigen in wässriger Lösung ein unterschiedliches chemisches Verhalten, was im Widerspruch zur gängigen Lehrmeinung in der Chemie steht.

Essays

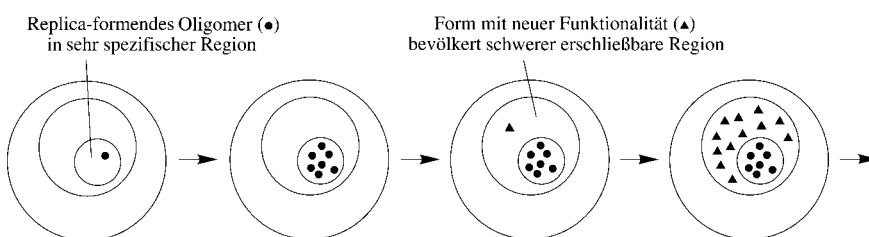
Entstehung des Lebens

H. Kuhn,* C. Kuhn _____ 272–276

Vielgestaltige Umwelt: Antrieb zur Entstehung des Lebens?!

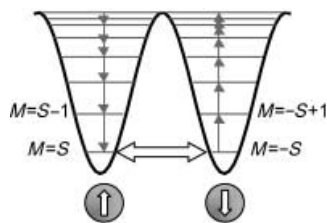
Stichwörter:

Entstehung des Lebens · Evolution · Genetischer Apparat · Homochiralität · Informationsentstehung · Selbstorganisation



Wie entsteht Leben? Um den grundsätzlichen Mechanismus dieses Prozesses aufzufinden, muss nach einer Folge konkreter detaillierter physikalisch-chemischer Schritte gesucht werden, die zu einem genetischen Apparat führen. Der Prozess, im Gedankenexperiment, be-

ginnt in einem kleinen einzigartigen Bereich mit ganz besonderer räumlich-zeitlicher Struktur. Eine stete Zunahme der Komplexität der evolvierenden Systeme ist gekoppelt an die Besiedlung immer schwerer erschließbarer Bereiche (siehe Bild).



Einzelmolekülmagnete (SMMs) sind ausgezeichnete Materialien zur Untersuchung von quantenchemischen und klassischen magnetischen Phänomenen. Besonders hervorzuheben ist das Tunneln

der Magnetisierung, das nach langer Suche erstmals bei SMMs nachgewiesen wurde. Für eine erfolgreiche Synthese neuer SMMs müssen die strukturellen Faktoren bekannt sein, die deren ungewöhnliche Eigenschaften bestimmen. Den dazu notwendigen theoretischen Hintergrund und den aktuellen Stand der Forschung stellt dieser Aufsatz vor. Das Bild zeigt zur Einstimmung das klassische Energieniveaudiagramm eines Systems mit Spin S .

Aufsätze

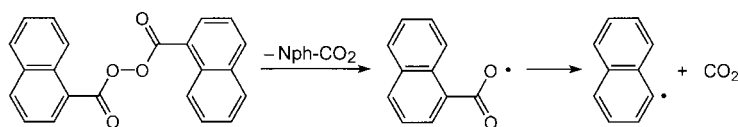
Einzelmolekülmagnete

D. Gatteschi, R. Sessoli* — 278–309

Quantentunneln der Magnetisierung und verwandte Phänomene in molekularen Materialien

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Einzelmolekülmagnete · Magnetische Eigenschaften · Quantentunneln · Theoretische Chemie



Die Initiatoreffektivität in radikalischen Polymerisationen wird von den Zeitskalen der Bildung und der nachfolgenden Reaktionen intermediärer Radikale bestimmt, die beim Zerfall organischer Peroxide auftreten. Die photoinduzierte

mehrstufige Decarboxylierung organischer Peroxide (z. B. Dinaphthoylperoxid, siehe Schema) in Lösung wurde in Echtzeit verfolgt und mit quantenchemischen Methoden analysiert.

Zuschriften

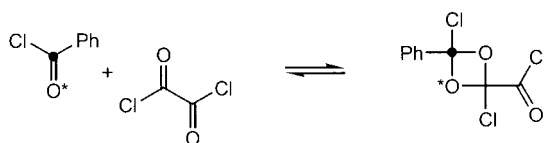
Femtochemie von Peroxiden

B. Abel,* J. Aßmann, M. Buback, M. Kling, S. Schmatz,* J. Schroeder — 312–315

Ultraschnelle Decarboxylierung organischer Peroxide in Lösung: Zusammenspiel unterschiedlicher spektroskopischer Techniken, Quantenchemie und theoretischer Modellierung

Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen · Femtochemie · Peroxide · Übergangszustände · Zwischenstufen



Sag mir wo die ^{18}O -Atome sind, wo sind sie geblieben? Diese Frage – frei nach Marlene Dietrich – stellte sich, als im Rahmen einer ^{18}O -Markierungssynthese bei der Umwandlung von $[\text{}^{18}\text{O}_2]\text{Benzoessäure}$ in $[\text{}^{18}\text{O}]\text{Benzoylchlorid}$ mit Oxalylchlorid ein großer Teil der Markierung verloren ging. Die ^{13}C -Markierung in

$[\text{Carboxy-}^{13}\text{C}]\text{Benzoessäure}$ unter gleichen Bedingungen bleibt hingegen vollständig erhalten. Gleichgewichte mit 1,3-Dioxetan- (siehe Schema) oder 1,3,5-Trioxan-Zwischenstufen können den O-Austausch unter Erhaltung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms erklären.

Markierungssynthesen

P. Haiss, K.-P. Zeller* — 315–318

Markierungsverlust bei der Umwandlung von $[\text{}^{18}\text{O}_2]\text{Benzoessäure}$ in $[\text{}^{18}\text{O}]\text{Benzoylchlorid}$ mit Oxalylchlorid

Stichwörter:

Isotopenmarkierung · Reaktionsmechanismen · Sauerstoff · Säurechloride

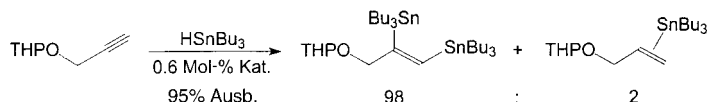
Wolfram-katalysierte Distannylierung

S. Braune, U. Kazmaier* — 318–320

Entwicklung eines neuen Katalysators zur Distannylierung von Alkinen

Stichwörter:

Isocyanidliganden · Molybdän · Stannylierungen · Vinylstannane · Wolfram



Ein Nebeneffekt bei der Optimierung eines Katalysators für die Hydrostannylierung mit Zinnhydriden war die Entdeckung, dass Molybdän-Isonitril-Komplexe auch für Distannylierungen geeignet sind. Weitere Katalysatorentwicklung unter die-

sem Aspekt brachte einen neuartigen Wolfram-Isonitril-Komplex hervor, der diese Reaktion hoch effizient und selektiv katalysiert (siehe Schema, THP = Tetrahydropyran).

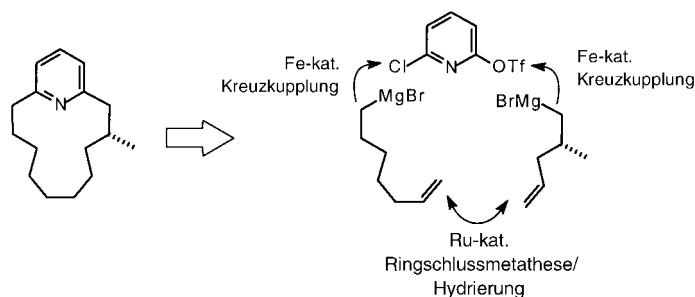
Effiziente Synthesestrategie

A. Fürstner,* A. Leitner — 320–323

Ein katalytischer Zugang zu (*R*)-(+)-Muscopyridin mit integrierter Selbstreinigung

Stichwörter:

Eisen · Kreuzkupplungen · Makrocyclen · Metathese · Ruthenium



Durch Integration verschiedener metall-katalysierter Prozesse in eine „Eintopfreaktion“ eröffnet sich ein präzedenzlos kurzer und effizienter Zugang zum natürlich vorkommenden Moschusriechstoff (*R*)-(+)-Muscopyridin. Besonders bemerk-

wert ist dabei, wie sich durch geschickte Kombination von Metathesereaktionen Produktgemische auf chemische Weise selbst reinigen (siehe Schema; OTf = CF₃SO₃).

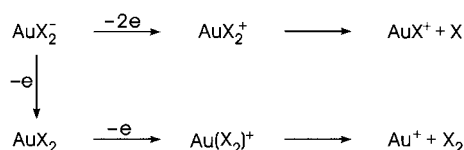
Anionisch, kationisch, neutral

D. Schröder,* R. Brown, P. Schwerdtfeger, X. B. Wang, X. Yang, L. S. Wang, H. Schwarz — 323–327

Goldchlorid und Goldbromid mit drei unterschiedlichen Oxidationsstufen

Stichwörter:

Elektronentransfer · Goldhalogenide · Massenspektrometrie · Photoelektronenspektroskopie



In der Gasphase können Golddihalogenide in drei unterschiedlichen Ladungszuständen existieren: als AuX₂[−], neutrales AuX₂ und AuX₂⁺ (siehe Schema; X = Cl und Br). Während die Anionen und Neu-

tralteilchen die Dihalogenidstruktur bevorzugen, weisen Experiment und Theorie darauf hin, dass in den Kationen X-X-Bindungen vorliegen.

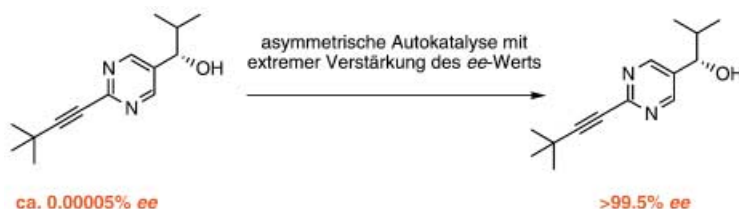
Chiralitätsverstärkung

I. Sato, H. Urabe, S. Ishiguro, T. Shibata, K. Soai* — 329–331

Amplification of Chirality from Extremely Low to Greater than 99.5% ee by Asymmetric Autocatalysis

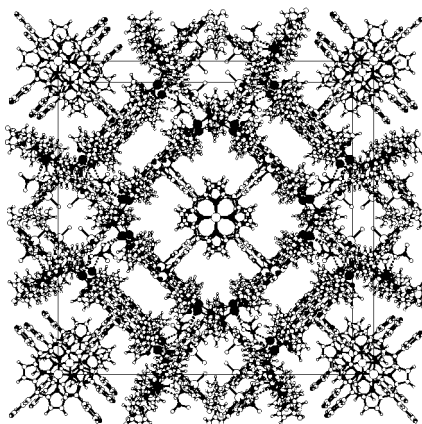
Stichwörter:

Alkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Autokatalyse · Chiralität · Zink



Autokatalyse mit starker Auswirkung: Das hier gezeigte Isopropylierungsprodukt katalysiert seine eigene asymmetrische Bildung aus dem entsprechenden Aldehyd.

Auf diese Weise wird der anfangs winzige Enantiomerenüberschuss von nur 0.00005% ee nach drei Zyklen auf > 99.5% ee verstärkt.



Über 50% des Volumens ist leer bei den hier beschriebenen zwei- und dreidimensionalen Gerüststrukturen, die aus AgNO_3 und 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin(H_2tpyp)-Baugruppen erhalten wurden. Das robuste 3D-Netzwerk von $[\text{Ag}_8(\text{Zn}^{\text{II}}\text{tpyp})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8$ ist besonders bemerkenswert, da es eine einzigartige Topologie mit Selbstdurchdringung aufweist (siehe Bild) und Desolvatisierung reversibel möglich ist.

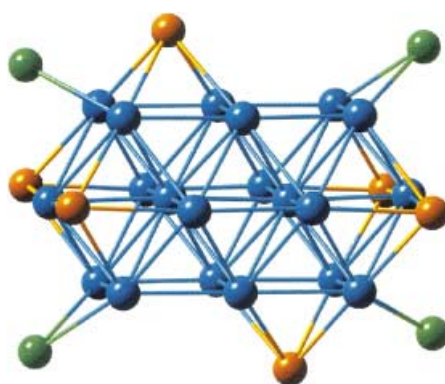
Koordinationsnetzwerke

L. Carlucci, G. Ciani,* D. M. Proserpio, F. Porta ————— **331 – 336**

Open Network Architectures from the Self-Assembly of AgNO_3 and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (H_2tpyp) Building Blocks: The Exceptional Self-Penetrating Topology of the 3D Network of $[\text{Ag}_8(\text{Zn}^{\text{II}}\text{tpyp})_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8$

Stichwörter:

Koordinationspolymere · Nanostrukturen · Netzwerkstrukturen · Porphyrinoide · Silber



Kernige Cluster: Die Palladium-Clusterverbindungen im Titel enthalten ungewöhnliche Metallatomrümpfe aus verzwilligten Kuboktaedern. Der Pd_{30} -Rumpf (siehe Bild) besteht aus zwei Pd_{13} -Einheiten, die einen Dikuboktaeder mit

sechs gemeinsamen Atomen (blau) bilden, sowie sechs flächenüberdachenden (orange) und vier kantenüberbrückenden Pd-Atomen (grün). Der Pd_{54} -Rumpf weist eine kompliziertere Struktur aus fünf Pd-Schichten auf.

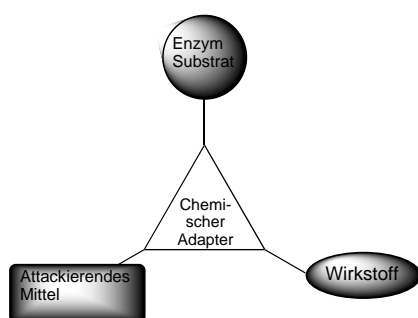
Palladium-Clusterverbindungen

E. G. Mednikov, S. A. Ivanov, L. F. Dahl* ————— **337 – 341**

$[\text{Pd}_{30}(\text{CO})_{26}(\text{PEt}_3)_{10}]$ and $[\text{Pd}_{54}(\text{CO})_{40}(\text{PEt}_3)_{14}]$: Generation of Nanosized Pd_{30} - and Pd_{54} -Core Geometries Containing Interpenetrating Cuboctahedral-Based Metal Polyhedra

Stichwörter:

Carbonylliganden · Clusterverbindungen · Palladium · Phosphanliganden · Strukturaufklärung



Das Bekämpfen von Tumoren kann mithilfe eines neuartigen chemischen Adaptersystems (siehe Bild) durchgeführt werden. Darin sind beispielsweise der Anti-Krebs-Wirkstoff Etoposid, ein *N*-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid-Copolymer als Tumor-attackierendes Mittel sowie der katalytische Antikörper 38C2 als reaktionsauslösendes Enzym zu einer Einheit verknüpft. Sobald das Enzym das Substrat spaltet, wird spontan eine Reaktion in Gang gesetzt, die den aktiven Wirkstoff aus dem attackierenden Teilsystem freisetzt.

Chemische Adaptersysteme

A. Gopin, N. Pessah, M. Shamis, C. Rader, D. Shabat* ————— **341 – 346**

A Chemical Adaptor System Designed To Link a Tumor-Targeting Device with a Prodrug and an Enzymatic Trigger

Stichwörter:

Katalytische Antikörper · Krebs-Therapie · Prodrugs · Selektive Chemotherapie · Wirkstoff-Transportsysteme





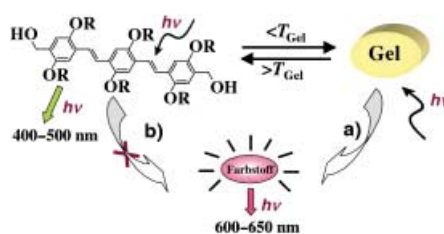
Lichtsammeln mit Gelen

A. Ajayaghosh,* S. J. George,
V. K. Praveen — 346–349

Gelation-Assisted Light Harvesting by Selective Energy Transfer from an Oligo(*p*-phenylenevinylene)-Based Self-Assembly to an Organic Dye

Stichwörter:

Energietransfer · Gele · Lichtsammelnde Systeme · Phenylenvinylene · Selbstorganisation



Licht-Jäger und -Sammler: Der Transfer von Anregungsenergie von der Titelverbindung auf Rhodamin B erfolgt nach Gelbildung ausschließlich von den selbstorganisierten Nanostrukturen aus (Pfad a im Schema), und nicht von ein-

zelnen Molekülen (Pfad b). Die Emission des Farbstoffs lässt sich somit thermoreversibel an- und ausschalten, da oberhalb der Geltemperatur (T_{Gel}) diskrete Oligo-(phenylenvinylene)-Moleküle in Lösung vorliegen.



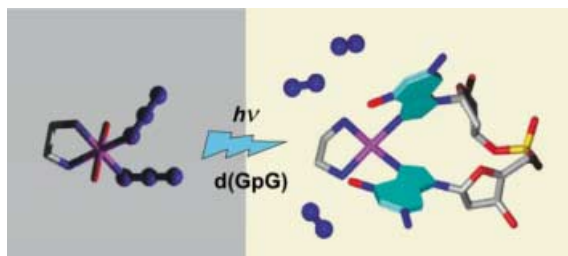
Photochemotherapeutika

P. Müller, B. Schröder, J. A. Parkinson,
N. A. Kratochwil, R. A. Coxall, A. Parkin,
S. Parsons, P. J. Sadler* — 349–353

Nucleotide Cross-Linking Induced by Photoreactions of Platinum(IV)–Azide Complexes

Stichwörter:

Bioanorganische Chemie · NMR-Spektroskopie · Nucleotide · Photochemie · Platin · Tumortheraeutika



Aktiv durch Licht: Die Bestrahlung von inerten $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{diam}(\text{m})\text{in})(\text{diazido})]$ -Komplexen mit sichtbarem Licht bewirkt reduktive Eliminierung der Azidoliganden

und Freisetzung von N_2 . Die so erzeugte Pt-Spezies bildet mit Guaninresten Addukte mit letaler Wirkung auf Krebszellen (siehe Schema).



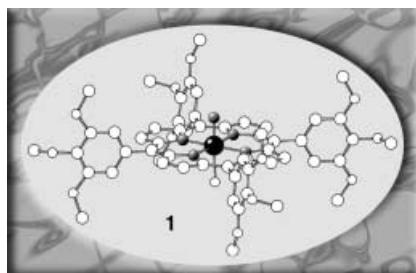
Aminierungen mit Ru-Porphyrinen

S. K.-Y. Leung, J.-S. Huang, J.-L. Liang,
C.-M. Che,* Z.-Y. Zhou — 354–357

Nitrido Ruthenium Porphyrins: Synthesis, Characterization, and Amination Reactions with Hydrocarbon or Silyl Enol Ethers

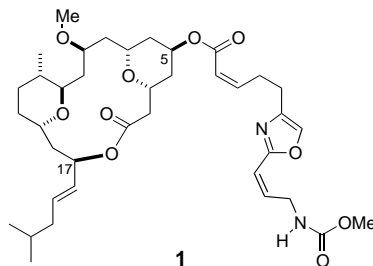
Stichwörter:

Aminierungen · N-Liganden · Porphyrinoide · Ruthenium · Strukturaufklärung



Eine bisher unbekannte Synthesestrategie wurde für die Herstellung von Nitridoruthenium(IV)-Porphyrinen wie **1** angewendet. Im Kristall hat die Ru-N(Nitrido)-Bindung eine Länge von 1.656(5) Å. Bei der Reaktion von Nitridoruthenium-Porphyrinen mit Silylenolethern oder Indan erhält man in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid *N*-Trifluoracetylamine in Ausbeuten von bis zu 84 %.

Weil die natürliche Quelle versiegt ist – die Rede ist vom Schwamm *Leucascandra caveolata* –, erscheinen Totalsynthesen des biologisch hoch wirksamen Leucascandrolid A (**1**) um so dringender. Bei der hier vorgestellten Synthese dieses strukturell einzigartigen Makrolids wird eine asymmetrische Jacobsen-Hetero-Diels-Alder-Reaktion für den Aufbau des Tetrahydropyranrings genutzt. Die Endphase der Synthese wird maßgeblich durch zwei Mitsunobu-Reaktionen bestimmt, eine für den Ringschluss zum 18-gliedri-



gen Makrolacton und eine zur Anbringung der Seitenkette mit dem Oxazolin.

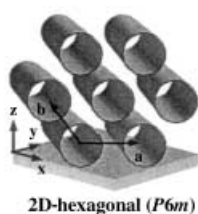
Synthese eines marinen Makrolids

I. Paterson,* M. Tudge — 357–361

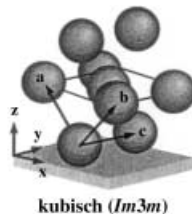
Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Leucascandrolide A

Stichwörter:

Aldolreaktionen · Makrolide · Naturstoffe · Totalsynthesen · Tumortheraeutika



2D-hexagonal (P6m)



kubisch (Im3m)

Je nach Wassermenge, die bei der Nachbereitung eingesetzt wird, nehmen mesoporöse dünne Filme aus Yttriumoxid-Zirkoniumoxid und Ceroxid-Zirkoniumoxid entweder eine kubische oder eine zweidimensionale hexagonale Mesoporestruktur ein (siehe Bild). Die hexagonale

Struktur bleibt bis 500 °C, die kubische bis 700 °C vollständig intakt, wobei die Porosität in beiden Fällen bis 800 °C erhalten bleibt. Die robusten und einfach herzustellenden Materialien könnten z. B. als Sensoren, Elektroden oder Katalysatoren verwendet werden.

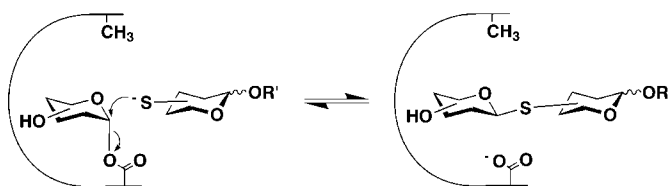
Mesoporöse dünne Filme

E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, C. Sanchez* — 361–365

Controlled Formation of Highly Ordered Cubic and Hexagonal Mesoporous Nanocrystalline Yttria–Zirconia and Ceria–Zirconia Thin Films Exhibiting High Thermal Stability

Stichwörter:

Cer · Dünne Filme · Mesoporöse Materialien · Yttrium · Zirkonium



Die Bearbeitung des aktiven Zentrums von konfigurationserhaltenden Glycosidasen und entsprechende Modifizierung ihrer Substrate ermöglichte die enzymati-

sche Knüpfung von Thiolglycosid-Bindungen in Thiooligosacchariden (siehe Schema).

Glycobiologie

M. Jahn, J. Marles, R. A. J. Warren, S. G. Withers* — 366–368

Thioglycosylases: Mutant Glycosidases for Thioglycoside Synthesis

Stichwörter:

Enzymkatalyse · Glycosylierungen · Thioglycoside



Cytotoxischer Proteasominhibitor

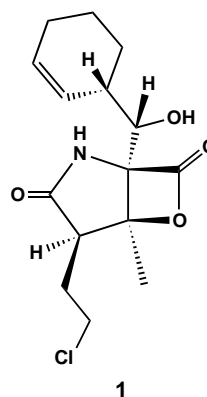
R. H. Feling, G. O. Buchanan, T. J. Mincer,
C. A. Kauffman, P. R. Jensen,
W. Fenical* _____ **369–371**

Salinosporamide A: A Highly Cytotoxic
Proteasome Inhibitor from a Novel
Microbial Source, a Marine Bacterium
of the New Genus *Salinospora*

Stichwörter:

Cytotoxizität · Inhibitoren · Naturstoffe ·
Proteasen · Strukturaufklärung

Starke und selektive Cytotoxizität gegen-
über einer Reihe von Krebszelllinien
kennzeichnen Salinosporamid A (**1**), das
aus dem Rohextrakt eines einzigartigen
marinen Aktinomyceten der Gattung *Salino-*
spora isoliert wurde.



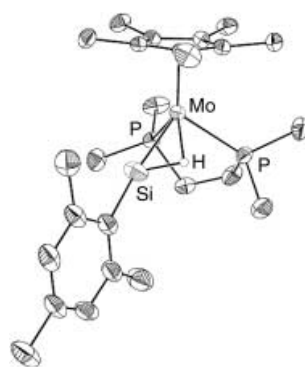
Molybdän-Silicium-Mehrfachbindungen

B. V. Mork, T. D. Tilley* _____ **371–374**

Multiple Bonding Between Silicon and
Molybdenum: A Transition-Metal Com-
plex with Considerable Silylyne Character

Stichwörter:

Bindungstheorie · Metall-Metall-
Wechselwirkungen · Molybdän · Silicium ·
Übergangsmetalle



Gibt es Mo≡Si-Bindungen wirklich? Der
Silylen-Komplex $[\text{Cp}^*(\text{dmpe})(\text{H})\text{Mo}=\text{Si}-$
 $(\text{Cl})\text{Mes}]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$, $\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis(dimethylphosphanyl)ethan}$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$) reagiert glatt mit $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Fluor-
benzol zu $[\{\text{Cp}^*(\text{dmpe})(\text{H})\text{MoSi}-$
 $\text{Mes}\}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$, dem ersten strukturell
charakterisierten Komplex mit deutlichem
Metall-Silylin ($\text{M}=\text{Si}$)-Charakter (siehe
Struktur). Eine mögliche Silicium-Hydrid-
Wechselwirkung wird diskutiert.



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.



Zu den so markierten Beiträgen
sind Hintergrundinformationen
elektronisch erhältlich
(www.angewandte.de oder
www.interscience.wiley.com).

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

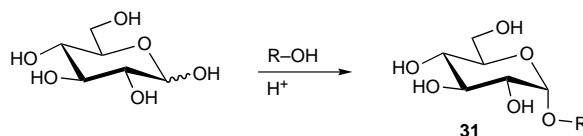
Stichwortregister _____ **376**

Autorenregister _____ **377**

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ **378**

Vorschau _____ **379**

Berichtigung



Im Essay über Emil Fischer von Horst Kunz (*Angew. Chem.* **2002**, 114, 4619–4632) fehlen in den Glucopyranoseformeln die Ringsauerstoffatome. Exemplarisch ist Schema 14 hier in der korrekten Form wiedergegeben; analog sind die Glucopyranoseformeln in anderen Sche-

mata zu korrigieren. Jahrelange Beschäftigung mit Kohlenhydraten, so der Autor, fördert offenbar eine Betriebsblindheit, durch die man Sauerstoffatome in Pyranoseformeln sieht, auch wenn sie gar nicht vorhanden sind. Des Weiteren handelt es sich bei dem Reagens über

dem ersten Pfeil in Schema 19 um Chloracetylchlorid; auf S. 4623, Spalte 2, Absatz 3, Zeile 3 muss es „Ludwig Knorr“ heißen, auf S. 4630, Spalte 2, Zeile 5 „Lise Meitner“ und der korrekte Buchtitel in Lit. [64] lautet „Aus meinem Leben. Von Arbeit, Muse und Freunden“.



Voet, D. / Voet, J.G. / Pratt, C.W.
Lehrbuch der Biochemie
 2002. XXVIII, 1072 S., 1500 farbige Abb. Gb. € 65,-/sFr 109,-. ISBN 3-527-30519-X

Leicht verständliche chemische Grundlagen, übersichtliche Schemata und der Bezug zwischen Struktur und Funktion von Biomolekülen - das sind die Markenzeichen des "Voet", die das Buch weltweit zu einem der erfolgreichsten Biochemie-Lehrbücher gemacht haben.

Endlich! Der Klassiker der Biochemie nun auch in deutscher Sprache

Die vorliegende deutsche Ausgabe basiert auf der amerikanischen Vorlage aus dem Jahr 2001 und besticht durch eine klare Gliederung, die den Einstieg in das komplexe Gebiet erleichtert.

Ein besonderes Plus: Die interaktive CD-ROM "Biochemical Interactions" erschließt die Welt der Biomoleküle auch dreidimensional.

Das Buch ist für die Grundvorlesung in Biochemie konzipiert und enthält das komplette Prüfungswissen für Haupt- und Nebenfachstudenten.



Mit CD-ROM

Neu!

Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Tel: +49 (0) 62 01-60 61 52 · Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail: service@wiley-vch.de · Internet: www.wiley-vch.de

WILEY-VCH