

## Autoren

Leibniz – Preis 2003 an  
Ferdinand Schütt \_\_\_\_\_ 392

Jay Siegel und Kim Baldrige  
an die Universität Zürich \_\_\_\_\_ 392

Strasbourg: Neues Gebäude  
für Supramolekulare Chemie \_\_\_\_\_ 392

## Tagungsberichte

Zum 50. Geburtstag der  
Organocuprate \_\_\_\_\_ 393 – 394

Internationales Symposium zur  
modernen Organokupfer-Chemie

N. Krause

## Bücher

Biomineralization \_\_\_\_\_ 395

Stephen Mann

M. Epple

Essentials of Computational  
Chemistry \_\_\_\_\_ 395 – 396

Christopher J. Cramer

F. M. Bickelhaupt

## Highlights

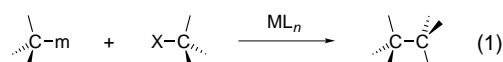
### Kreuzkupplungen

D. J. Cárdenas\* \_\_\_\_\_ 398 – 401

Metall-katalysierte Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen in Gegenwart funktioneller Gruppen

#### Stichwörter:

Alkane · Borane · Kreuzkupplungen · Nickel · Palladium



**Methoden zur Knüpfung von C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen** durch Kreuzkupplungen in Gegenwart funktioneller Gruppen (siehe Gleichung (1)) sind zwar wichtige, aber noch ungewöhnliche Werkzeuge für die organometallische Synthese. Neuere

Entwicklungen bei Metall-katalysierten Reaktionen milder Alkylnucleophile und Alkylelektrophile führten zu neuen Methoden für die Bildung derartiger C-C-Bindungen. (M=Ni, Pd; M=Li, Mg, Zn, Al, Sn, B, Si).

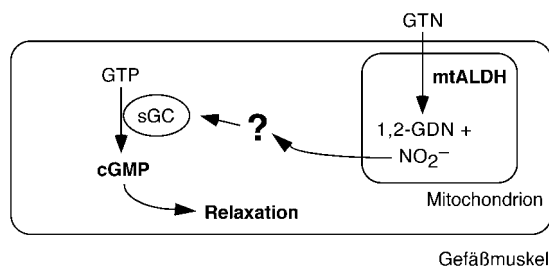
### Nitroglycerin-Bioaktivierung

B. Mayer\* \_\_\_\_\_ 402 – 405

Bioaktivierung von Nitroglycerin – ein neues Stück im Puzzle

#### Stichwörter:

Aldehyd-Dehydrogenase · Gefäßerweiterung · Nitrat-Metabolismus · Stickstoffmonoxid



**Auch nach mehr als hundert Jahren** ist noch nicht vollständig verstanden, wie Nitroglycerin (GTN) bei der Behandlung der koronaren Herzkrankheit (Angina pectoris) wirkt. Jonathan Stamler und Kollegen (Duke University) schlugen nun vor, dass die für die kardiovaskulären Wirkungen essentielle Bioaktivierung von

GTN durch mitochondriale Aldehyd-Dehydrogenase (mtALDH) katalysiert wird (siehe Schema). Diese wichtigen Erkenntnisse werden hier unter besonderer Berücksichtigung ihrer pharmakologischen und klinischen Relevanz besprochen.

## Aufsätze

## Pflanzenbiochemie

E. W. Weiler\* \_\_\_\_\_ 406–427

Grundzüge der Sensorik Höherer  
Pflanzen

Reiz	menschlicher Sinn	pflanzliche Reaktion
Licht	Sehen	✓
flüchtige Verbindungen	Geruch	✓
nichtflüchtige Verbindungen	Geschmack	✓
mechanische Einflüsse	Gefühl	✓
Massenbeschleunigung	Gleichgewicht	✓
Schall	Gehör	–

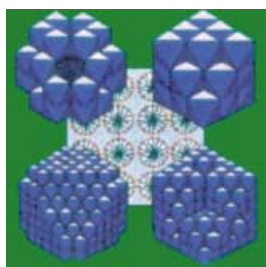


**Pflanzen überwachen fortwährend ihre Umgebung** und den Zustand in ihrem Inneren mithilfe eines erstaunlichen Aufgebots spezifischer und empfindlicher sensorischer Systeme, mit denen sie mit

Ausnahme des Schalls die gleichen Reize wie Tiere und Menschen aufnehmen können (siehe Bild). Die Systeme unterscheiden sich aber grundlegend von denen der Tiere und des Menschen.

**Stichwörter:**

Gentechnik · Hormone ·  
Membranproteine · Rezeptoren ·  
Signalwege



**Kristalle als Bausteine:** Selbstorganisierte Kristalle wurden durch hierarchisches und selbstähnliches Wachstum erhalten. Mit-

hilfe von mikroskopisch kleinen, polyedrischen selbstorganisierten Kristallen als Bausteinen bilden sich spontan große Kristalle und offene Mesophasenstrukturen, in denen Form und Orientierung der zugrunde liegenden Struktureinheiten bewahrt bleiben. Etliche Morphologien können erhalten werden durch unterschiedliche Stapelung oder durch Abflachen der Kristalle an verschiedenen Oberflächen (siehe Bild).

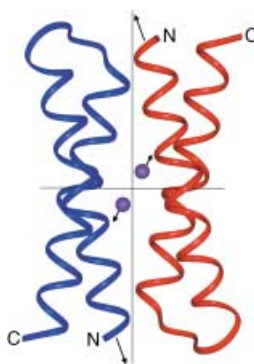
## Zuschriften

## Selbstorganisation mit Kristallen

Z. R. Tian, J. Liu,\* J. A. Voigt, B. McKenzie,  
H. Xu \_\_\_\_\_ 430–433Hierarchical and Self-Similar Growth of  
Self-Assembled Crystals**Stichwörter:**

Anorganisch-organische  
Hybridverbindungen · Kristallwachstum ·  
Mesoporöse Materialien ·  
Selbstorganisation · Silicium

**Ein synthetisches Metalloproteinbündel aus vier Helices** hat zwei verschiedene Dimangan-Koordinationsumgebungen, die verbrückende oder terminale Solvensmoleküle enthalten. Ein Gleit-Helix-Mechanismus, durch den die Metalloproteine ihre Koordinationsumgebung ändern können, wird hier vorgestellt (siehe Bild).



## Metalloprotein-Konformation

W. F. DeGrado, L. Di Costanzo,  
S. Geremia,\* A. Lombardi, V. Pavone,  
L. Randaccio \_\_\_\_\_ 433–436Sliding Helix and Change of Coordination  
Geometry in a Model Di-Mn<sup>II</sup> Protein**Stichwörter:**

Bioanorganische Chemie ·  
Konformationsanalyse · Metalloproteine ·  
Proteindesign · Strukturaufklärung



## Helix-bildende Template

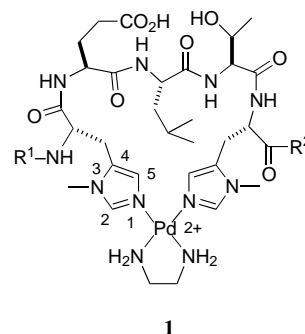
M. J. Kelso, H. N. Hoang, W. Oliver,  
N. Sokolenko, D. R. March, T. G. Appleton,  
D. P. Fairlie\* 437–440

A Cyclic Metallopeptide Induces  $\alpha$  Helicity in Short Peptide Fragments of Thermolysin

### Stichwörter:

Helicale Strukturen · NMR-Spektroskopie · Palladium · Peptide · Peptidmimetika

**Die Koordination von  $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$  an Histidinreste** in Peptiden aus 5, 10 und 15 Resten liefert  $\alpha$ -helicale Strukturen, die der  $\text{Zn}^{2+}$ -bindenden Domäne von Thermolysin ähneln. Der neuartige 22-gliedrige Metallacyclus **1** ist ein die  $\alpha$ -Helixbildung induzierendes Templat (z. B.  $\text{R}^1 = \text{Ac}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NH}_2$ ).



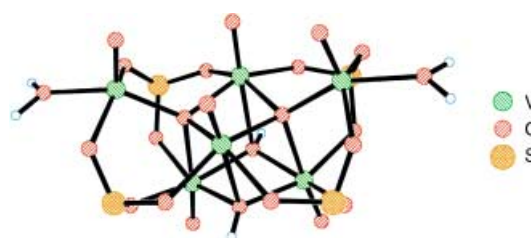
## Vanadium-Sulfit-Polyoxometallate

M. J. Manos, H. N. Miras, V. Tangoulis,  
J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin,\*  
T. A. Kabanos\* 441–443

Polyoxovanadium(IV) Sulfite Compounds: Synthesis, Structural, and Physical Studies

### Stichwörter:

Brückenliganden · Clusterverbindungen · Polyoxometallate · Sulfitonen · Vanadium



**Eine neue Familie von Polyoxometallaten** wurde erschlossen durch die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten Vanadium(IV)-sulfit-Heteropolyanionen. Das Bild zeigt eine sechskernige Vanadium(IV)-Verbindung mit einem für

solch eine Verbindung einzigartigen Strukturmotiv, einem kubischen  $\{\text{M}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\}$ -Fragment im Zentrum und Metallzentren an zwei der Ecken des Clusters. Diese Verbindung zeigt beim Abkühlen bis auf 2 K Ferromagnetismus.



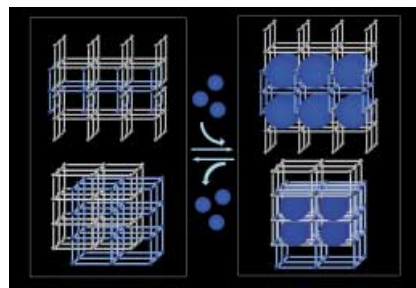
## Flexible Koordinationspolymere

R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama,  
S. Kitagawa\* 444–447

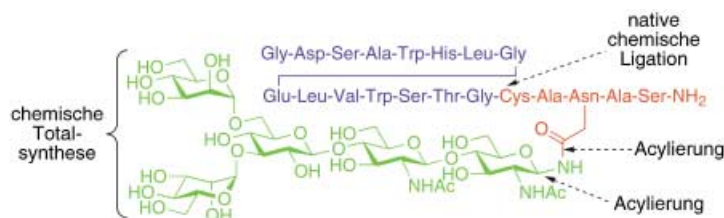
Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases

### Stichwörter:

Kristall-Engineering · Kupfer · Mikroporöse Materialien · Phasenübergänge · Überkritische Flüssigkeiten



**Flexible und dynamische Koordinationspolymere** mit Durchdringungs- und Verzahnungsstrukturen werden vorgestellt. Die reversible Kristall-zu-Kristall-Umwandlung von einer nichtporösen Struktur (spezifische Oberfläche  $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) zu einer mikroporösen (mindestens  $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wird durch die Adsorption überkritischer Gase ausgelöst (siehe Bild).



**Beträchtliche Mengen** vollsynthetischer homogener N-verknüpfter Glycopeptide sind durch eine konvergente und flexible Methode zugänglich – nur vier Syntheseschritte sind erforderlich, um die natürlich verknüpften Glycopeptide in hohen Aus-

beuten zu erhalten: Der Aminierung eines freien Glycans schließt sich eine Acylierung des neu eingeführten N-Atoms mit dem Asparaginrest eines Peptids an; native chemische Ligation schließt den Prozess ab (siehe Schema).

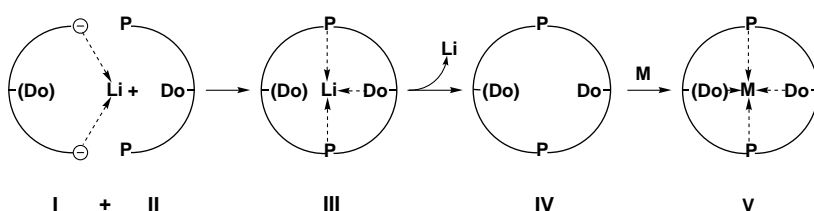
## Glycopeptidsynthese

J. S. Miller, V. Y. Dudkin, G. J. Lyon,  
T. W. Muir,  
S. J. Danishefsky\* 447–450

Toward Fully Synthetic N-Linked Glycoproteins

### Stichwörter:

Glycopeptide · Glycosylierungen · Kohlenhydrate · Peptide · Synthesemethoden



**Auf der Kupplung** zwischen zwei Alkalimetall-fixierten carbanionischen Zentren I und zwei spezifisch miteinander verknüpften elektrophilen Phosphorzentren II beruht eine neue Strategie zur Synthese von Makrocyclen mit unterschiedlich funktionalisierten Liganden (siehe Schema; Do = Donoratom). Durch zweifache

P-C-Knüpfung entsteht zunächst ein makrocyclischer at-Komplex III, der durch Protonierung in das neutrale Ringsystem IV überführt wird. Die Bildung präzedenzloser Koordinationsgeometrien mit  $\text{Cu}^I$ - und  $\text{Ni}^0$ -Zentralatomen wird am Beispiel der Kristallstrukturen der Komplexe V demonstriert.

## Komplexe mit P,N-Makrocyclen

S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum,  
E. Niecke\* 451–454

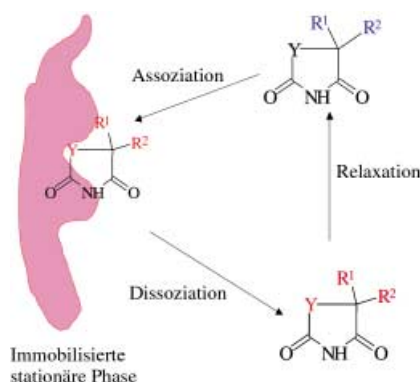
Eine Strategie zur Synthese P-haltiger Makrocyclen: Liganden für ungewöhnliche Koordinationsgeometrien

### Stichwörter:

Kupfer · Makrocyclische Liganden · Nickel · N-Liganden · P-Liganden

## Auf dem Weg zu einem besseren Verständnis des chromatographischen Trennprozesses:

Der Effekt der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem chromatographischen Trägermaterial und den unterschiedlichen organischen Substraten konnte über die relative Intensität des intramolekularen negativen Transfer-Kern-Overhauser-Effekts (trNOE) untersucht werden. Die Struktur der stationären Phase verändert hierbei auch die Stärke der Wechselwirkungen mit Modell-Substraten (siehe Bild;  $\text{Y} = \text{CH}_2$  oder  $\text{NH}$ ,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$ ).



## NMR-Spektroskopie

H. Händel, E. Gesele, K. Gottschall,  
K. Albert\* 454–458

Anwendung der HR-MAS- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Liganden und synthetischen Rezeptoren

### Stichwörter:

Analytische Methoden · Flüssigkeitschromatographie · Molekulare Erkennung · NMR-Spektroskopie



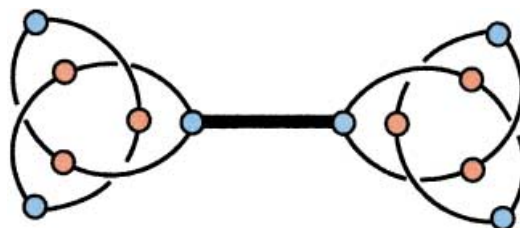
## Molekulare Knoten

O. Lukin, J. Recker, A. Böhmer,  
W. M. Müller, T. Kubota, Y. Okamoto,  
M. Nieger, R. Fröhlich,  
F. Vögtle\* \_\_\_\_\_ 458–461

Eine topologisch chirale molekulare  
Hantel

### Stichwörter:

Knoten · Makrocyclen · Molekulare  
Maschinen · Topologische Chiralität



„Knotane“, d. h. Knotenmoleküle, wurden  
selektiv monosubstituiert und zur Her-  
stellung der ersten topologisch chiralen  
molekularen Hantel (siehe Bild) durch  
einen Abstandhalter verknüpft. Es wurden  
drei Spezies erhalten, eine *meso*-Form und

ein D,L-Enantiomerenpaar, die mit kova-  
lentem chiralem Chromatographiemate-  
rial vollständig getrennt werden konnten.  
Circular dichroism untermauert die  
Chiralität der reinen Enantiomere der  
Hantel.

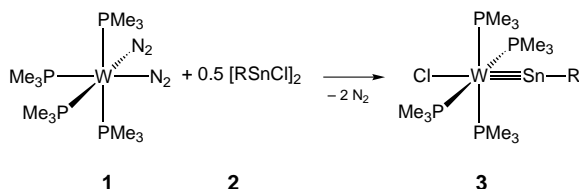
## Dreifachbindung zu Zinn

A. C. Filippou,\* P. Portius,  
A. I. Philippopoulos,  
H. Rohde \_\_\_\_\_ 461–464

Dreifachbindung zu Zinn: Synthese und  
Charakterisierung des Stannylidinkom-  
plexes *trans*-[Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>W≡Sn–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>–2,6-  
Mes<sub>2</sub>]

### Stichwörter:

Distickstoffkomplexe ·  
Mehrfachbindungen ·  
Stannylidinliganden · Zinn



Nur 2.4902(8) Å lang ist die W-Sn-Bin-  
dung im Stannylidinkomplex **3**, der aus  
dem Distickstoffkomplex **1** und dem  
Arylzinn(II)-chlorid **2** selektiv erhalten  
wurde. Die Kristallstrukturanalyse von **3**

belegt außerdem das Vorliegen eines  
linear koordinierten Zinnatoms  
(W–Sn–C = 178.2(1)°). R = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  
Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.



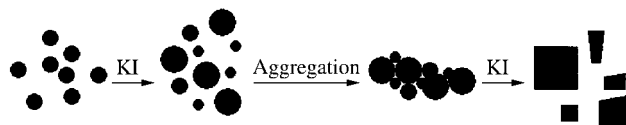
## Gold-Nanopartikel-Aggregate

W. Cheng, S. Dong,\*  
E. Wang\* \_\_\_\_\_ 465–468

Iodine-Induced Gold-Nanoparticle  
Fusion/Fragmentation/Aggregation and  
Iodine-Linked Nanostructured Assem-  
blies on a Glass Substrate

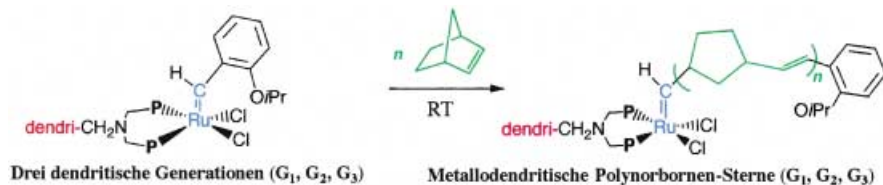
### Stichwörter:

Aggregation · Chemisorption · Gold · Iod ·  
Nanostrukturen



Iod als Leim für Nanoaggregate: Mit der  
spontanen Chemisorption von Iod auf  
Gold-Nanopartikeln geht eine Elektro-  
neninjektion von Iod auf Gold einher, was  
zur Fusion der Nanopartikel und schließ-  
lich zur Aggregation führt; ein Überschuss  
an KI führt zur Bildung von Nanokristallen

(siehe Schema). Oberflächengebundene  
und „iodverleimte“ Aggregate dieser Art  
können auf einem aminofunktionalisier-  
ten festen Träger durch schrittweise Deri-  
vatisierung mit kolloidal verteiltem Gold  
und KI-Lösung aufgebaut werden.



**Ein Stern wird geboren:** Unter Verwendung eines Diphosphanliganden als Modell für die dendritische Verzweigung von Poly(diphosphan)dendrimeren wurde ein neuer Ruthenium-Carben-Komplex hergestellt. Ebenso synthetisiert wurden Metallodendrimere der ersten, zweiten und dritten Generation, die sich von Diamin-

nobutan-Polyaminen ableiten und 4, 8 bzw. 16 Ruthenium-haltige Verzweigungen haben. Diese Dendrimere wurden als Initiatoren der Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation von Norbornen bei Raumtemperatur unter Bildung metallodendritischer polymerer Sterne eingesetzt (siehe Schema,  $P = PCy_2$ ).

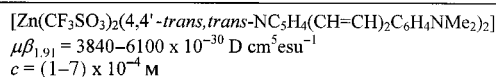
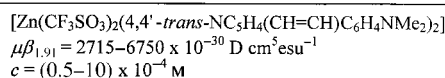
### Ruthenium-Metallodendrimere

S. Gatard, S. Nlate, E. Cloutet, G. Bravic, J.-C. Blais, D. Astruc\* — 468–472

Dendritic Stars by Ring-Opening-Metathesis Polymerization from Ruthenium-Carbene Initiators

#### Stichwörter:

Carbene · Dendrimere · Metathese · Polymerisationen · Ruthenium



**Eine unerwartete Konzentrationsabhängigkeit** der quadratischen Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  von Zinkkomplexen mit Stilbazol- und  $CF_3SO_3$ -Liganden wurde entdeckt:  $\beta$  erreicht bei Verdünnung sehr hohe Werte, womit nicht zu rechnen war, weil die Konzentration bei Messungen

von  $\beta$  normalerweise in der Literatur nicht angegeben wird, vermutlich, weil es sich um eine molekulare Eigenschaft handelt, die sich nicht mit der Konzentration ändern sollte. Die Ursprünge dieses Effekts werden hier diskutiert.

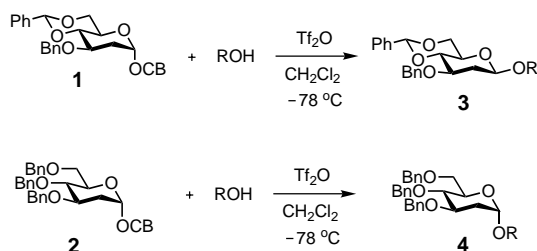
### Veränderliche NLO-Eigenschaften

F. Tessore, D. Roberto,\* R. Ugo, P. Mussini, S. Quici, I. Ledoux-Rak, J. Zyss — 472–475

Large, Concentration-Dependent Enhancement of the Quadratic Hyperpolarizability of  $[Zn(CH_3CO_2)_2(L)_2]$  in  $CHCl_3$  on Substitution of Acetate by Triflate

#### Stichwörter:

Nichtlineare optische Eigenschaften · N-Liganden · Solvolyse · Zink



**Das Schutzgruppenmuster am Glycosyl-donor bestimmt** die Stereoselektivität der im Schema gezeigten Glycosylierung: Die Reaktion des 2-Desoxyglycosids **1** mit sekundären Alkoholen als Acceptoren er-

gibt hauptsächlich  $\beta$ -Disaccharide **3**, während mit dem Tribenzylderivat **2**  $\alpha$ -Disaccharide **4** erhalten werden. CB = 2-Carboxybenzyl.

### Stereoselektive Glycosylierungen

K. S. Kim,\* J. Park, Y. J. Lee, Y. S. Seo — 475–478

Dual Stereoselectivity of 1-(2'-Carboxy)-benzyl 2-Deoxyglycosides as Glycosyl Donors in the Direct Construction of 2-Deoxyglycosyl Linkages

#### Stichwörter:

Glycoside · Glycosylierungen · Kohlenhydrate · Schutzgruppen





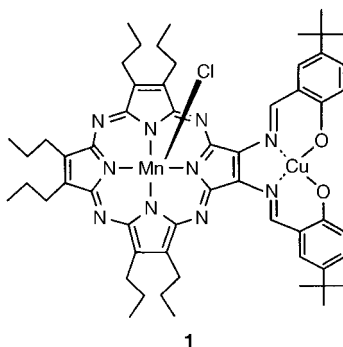
## Spinkopplung zwischen Metallionen

M. Zhao, C. Stern, A. G. M. Barrett,\*  
B. M. Hoffman\* 478–481

Porphyrazines as Molecular Scaffolds:  
Periphery–Core Spin Coupling between  
Metal Ions of a Schiff Base Porphyrazine

### Stichwörter:

EPR-Spektroskopie · Kupfer ·  
Makrocyclische Liganden · Mangan ·  
Schiff-Basen



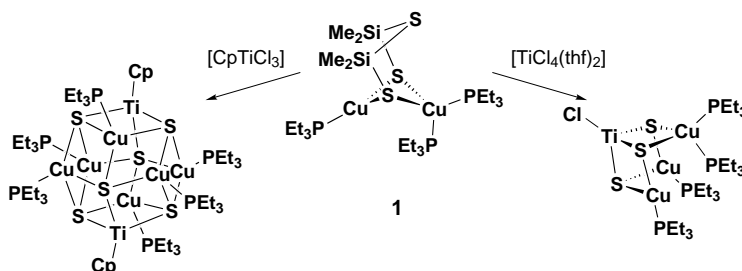
**Starke Heisenberg-Austauschwechselwirkungen** zwischen dem zentralen  $Mn^{III}$ -Ion ( $S=2$ ) und dem peripheren  $Cu^{II}$ -Ion ( $S=1/2$ ) führen zu einer Gesamtspin-Verteilung zwischen  $S=3/2$  und  $5/2$  in einem  $ClMn^{III}$ -komplexierten Porphyrazin (Tetraazaporphyrin), an das eine  $Cu^{II}$ -komplexierte Schiff-Base über ihren stickstoffhaltigen Makrocyclus (**1**) gebunden ist. Durch EPR-Spektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte diese Spin-Verteilung charakterisiert und die Austausch-Aufspaltung ( $\Delta/k_B = 23$  K) bestimmt werden.



## Cu/Ag-S-Heterodimetallcluster

T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi,\*  
K. Tatsumi 481–484

Copper and Silver Complexes Containing  
the  $S(SiMe_2S)_2^{2-}$  Ligand: Efficient Entries  
into Heterometallic Sulfido Clusters



**Thermisch stabile Silanthiolatokomplexe** des Kupfers (**1**) und des Silbers sind ausgehend von Cyclotrisilathian einfach zugänglich. **1** reagiert mit Chlorotitan-

komplexen unter milden Bedingungen zu Kupfer/Titan-Schwefel-Heterodimetallclustern.

### Stichwörter:

Clusterverbindungen · Kupfer · Si-  
Liganden · S-Liganden · Titan



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](http://www.angewandte.de) oder  
[www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).



## Autoren-Nachrichten in der Angewandten Chemie?

Diese Rubrik soll Leser und Autoren einander ein wenig näher bringen. Dabei stehen Nachrichten im Vordergrund, die von internationaler Bedeutung sind, z. B. Berufungen und Preisverleihungen über Ländergrenzen hinweg. Diese werden stets mit Hinweisen auf aktuelle Arbeiten der Autoren in unserer Zeitschriftenfamilie versehen.

## Service

Stichwortregister 486

Autorenregister 487

Vorschau 489