

Nachruf

Benno Hess (1922–2002) ————— 2432 Biophysik und Selbstorganisation

M. Engelhard und S. C. Müller

Bücher

Modern Organocopper Chemistry ————— 2433 Norbert Krause

rezensiert von S. R. Waldvogel

Molecular Devices and Machines ————— 2433 Vincenzo Balzani, Margherita Venturi, Alberto Credi

rezensiert von F. Vögtle, C. A. Schalley

Practical Sonochemistry ————— 2434 Timothy J. Mason, Dietmar Peters

rezensiert von N. E. Leadbeater

Microwaves in Organic Synthesis ————— 2436 André Loupy

rezensiert von N. E. Leadbeater

Chemically Speaking ————— 2437 Carl C. Gaither, Alma E. Cavozos-Gaither

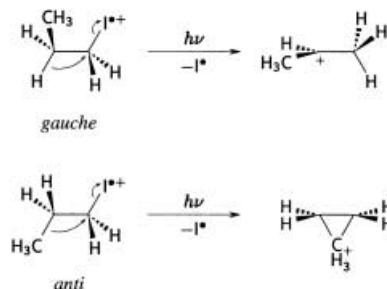
rezensiert von H.-J. Quadbeck-Seeger

Highlights

Steuerung chemischer Reaktivität

M. Goez* ————— 2438–2439

Konformationsselektive Laserchemie



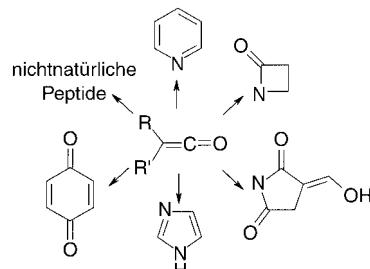
Selektion eines Konformers mit einem **Laserpuls** und konformationsspezifische Spaltung durch eine zweiten Laserpuls lässt sich zur Steuerung chemischer Reaktionen heranziehen. Ein jüngstes Beispiel ist die selektive, wellenlängenabhängige Erzeugung des 2-Propylkations oder des eckenprotonierten Cyclopropans aus Iodpropan (siehe Schema).

Kurzaufsätze

Ketensynthesen und -reaktionen

A. Rafai Far* ————— 2442–2450

Ketene in der Polymer-unterstützten Synthese



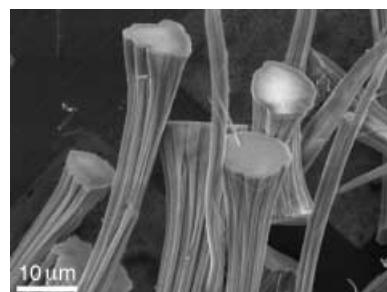
Ketene sind nicht nur vielseitige organische Zwischenstufen (siehe Bild), sondern haben sich auch in Polymer-unterstützten Reaktionen zum Aufbau von Bibliotheken kleiner Moleküle als nützlich erwiesen. Viele der Methoden zur Erzeugung von Ketenen für solche Umwandlungen werden geprüft und die Einsatzmöglichkeiten ihrer Reaktionen diskutiert.

Aufsätze

Organisation von Nanostrukturen

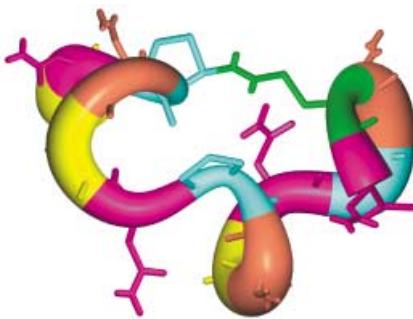
H. Cölfen, S. Mann* ————— 2452–2468

Geordnete mesoskopische Strukturen durch Selbstorganisation und Transformation von Hybrid-Nanostrukturen



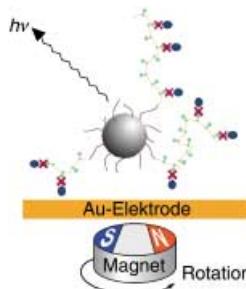
Mit einer Kombination aus Synthese, Selbstorganisation und Umwandlungen

auf der Mesoskala sind anisotrope Strukturen wie das gezeigte BaSO₄-Faserbündel durch zeit- und skalenabhängige Kopplung interaktiver Komponenten zugänglich. Der Aufsatz zeigt, wie das Zusammenspiel zwischen Aggregation und Kristallisation von organisch-anorganischen Hybridbaueinheiten zu komplexen Einkristallen, organisierten Nanopartikelarrays und eingebetteten Nanostrukturen mit übergeordneter Architektur führt.

Zuschriften

Ein optimiertes cyclisches Peptidmimetikum (siehe Abbildung) der NPNA-Wiederholungseinheit im Circumsporozoit(CS)-Protein von *P. falciparum* wurde hergestellt. Wenn es dem Immunsystem auf human verträglichen virusähnlichen Partikeln (Virosomen) zugeführt wird, induziert das Mimetikum effektiv die Ausschüttung Sporozoit-bindender Antikörper. Dieser Virosom-Mimotop(Virotop)-Ansatz könnte für Design und Prüfung neuer synthetischer Impfstoffe von Bedeutung sein.

Die verbesserte Erkennung von viraler DNA und Einzelbasenmutationen wird durch die Einführung von Biotin-Gruppen in DNA-Replika auf magnetischen Teilchen erzielt. Die Biochemolumineszenz der DNA-Erkennungs-Ereignisse kann leichter elektrokatalytisch weitergegeben werden. Durch Rotieren der magnetischen Teilchen auf einer Elektrodenoberfläche werden die einzelnen Teilschritte zusätzlich verstärkt.

**Peptidmimetisches Impfstoffdesign**

B. Pfeiffer, E. Peduzzi, K. Moehle, R. Zurbriggen, R. Glück, G. Pluschke,* J. A. Robinson* **2470–2473**

A Virosome-Mimotope Approach to Synthetic Vaccine Design and Optimization: Synthesis, Conformation, and Immune Recognition of a Potential Malaria-Vaccine Candidate

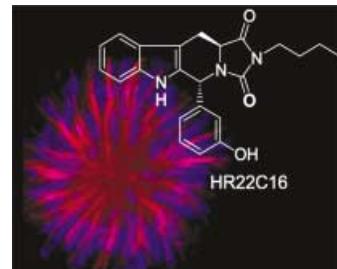
Der Einfluss des pK_s -Wertes: Phenole, Carbonsäuren und ähnlich acide Verbindungen werden kovalent an eine Diazobenzyliden-funktionalisierte Glasoberfläche gebunden. Mit dieser neuartigen Methode wurden 6336 verschiedenartige phenolhaltige kondensierte Bicyclen und Tetracyclen immobilisiert. Einige dieser Verbindungen wurden als Calmodulin-Liganden identifiziert (siehe Abbildung).

**Diversitätsorientierte Synthese**

D. Barnes-Seeman, S. B. Park, A. N. Koehler, S. L. Schreiber* **2478–2481**

Expanding the Functional Group Compatibility of Small-Molecule Microarrays: Discovery of Novel Calmodulin Ligands

Als molekulare Sonde für die Zellteilung hat sich die Verbindung HR22C16 in einem mikroskopisch kontrollierten chemisch-genetischen Forward-Screen erwiesen (siehe Bild). Die Verbindung blockiert die Mitose durch Bildung monoastraler Spindeln. Mithilfe einer Kombination aus diastereoselektiver Festphasensynthese und biologischen Assays wurde ein wirksameres HR22C16-Analogon identifiziert.

**Zellteilungs-Sonden**

S. Hotha, J. C. Yarrow, J. G. Yang, S. Garrett, K. V. Renduchintala, T. U. Mayer, T. M. Kapoor* **2481–2484**

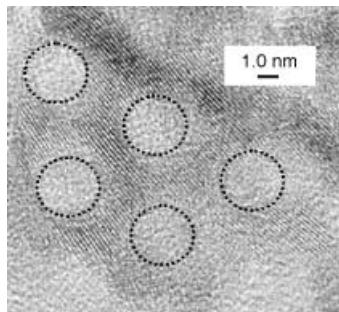
HR22C16: A Potent Small-Molecule Probe for the Dynamics of Cell Division

Kristallines mesoporöses Ta-Nb-Oxid

T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo,
M. Hara, K. Domen* — **2484–2487**

Crystallization of an Ordered Mesoporous
Nb-Ta Oxide

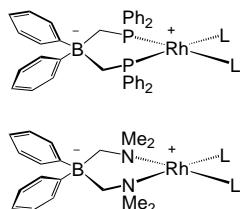
Durch Ausfüllen der Poren in der Kristallisierungs-Vorstufe mit Kohlenstoff bleibt die zweidimensionale hexagonale Ordnung von gemischem Niob-Tantal-Oxid erhalten. Beim Erhitzen unter Inertgas kristallisiert das Produkt, ohne dass die mesoporöse Struktur verlorengeht. Das Kohlenstoff-Templat kann durch Calcination an der Luft entfernt werden. Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugungsanalyse belegen die geordnete mesoporöse Struktur der ca. 100 nm großen einkristallinen Bereiche.



Zwitterionische Katalysatoren

T. A. Betley, J. C. Peters* — **2487–2491**

Zwitterionic Relatives to the Classic $[(P-P)Rh(solv)_2]^+$ Ions: Neutral Catalysts Active for H–E Bond Additions to Olefins ($E = C, Si, B$)

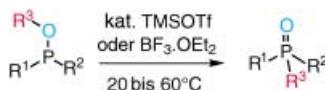


Zwitterionische Bis(phosphanyl)- und Bis(amino)borat-Rhodium(I)-Komplexe (siehe Bild) katalysieren Hydrierungen, Hydroacylierungen, Hydroborierungen und Hydrosilylierungen von Doppelbindungen. Die Neutralverbindungen arbeiten hocheffizient und reagieren auch unter Bedingungen, bei denen ihre isostrukturellen kationischen Analoga unwirksam sind.

Aufbau von C-P-Bindungen

P.-Y. Renard,* P. Vayron, E. Leclerc,
A. Valleix, C. Mioskowski* — **2491–2494**

Lewis Acid Catalyzed Room-Temperature Michaelis–Arbuzov Rearrangement



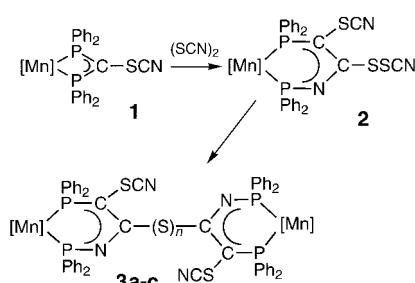
Der Widerspenstigen Zähmung: Eine breit anwendbare effiziente Arbuzov-Umlagerung bei Raumtemperatur, die über einen atomökonomischen Lewis-

Säure-katalysierten Prozess verläuft, wird erstmalig beschrieben (siehe Schema; TMSOTf=Trimethylsilyltrifluormethansulfonat). Die Methode wurde zur Verwendung von primären und aktivierten sekundären Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten verallgemeinert.

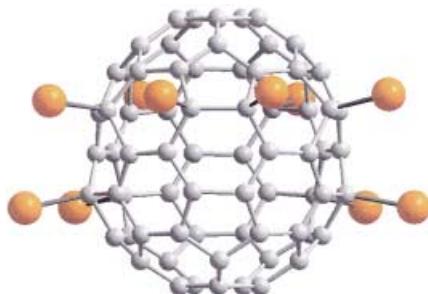
Thiocyanogen-Insertion

J. Ruiz,* R. Quesada, V. Riera, M. Vivanco,
S. García-Granda,
M. R. Díaz — **2494–2497**

Insertion of Thiocyanogen into a P–C Bond and Subsequent Formation of Polysulfide Derivatives



Die Insertion von Thiocyanogen in die P–C-Bindung des Mangankomplexes **1** ($[Mn] = [Mn(CNtBu)(CO)_3]$) verläuft nicht wie erwartet: Die S–S-Bindung bleibt im Produkt **2** erhalten. Verbindung **2** ist ein nützliches Reagens für die Synthese der neuartigen Dimetall-Polysulfid-Derivate **3a–c** ($n = 2–4$).

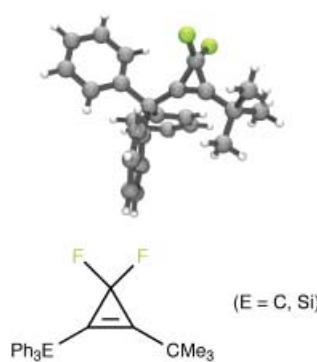


C₇₀Br₁₀ ist das stabilste Produkt der Bromierung von C₇₀, sowohl in reinem Brom als auch in *o*-Dichlorbenzol. Die zehn Bromatome (orange) sind – in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen – zu einem Ring im äquatorialen Bereich des C₇₀-Moleküls angeordnet (siehe Bild). Benachbarte Bromatome sind in neun Paaren in 1,4-Position, in einem in 1,2-Position zueinander orientiert.

Brom-Addition an C₇₀: C₇₀Br₁₀

S. I. Troyanov,* A. A. Popov,
N. I. Denisenko, O. V. Boltalina,*
L. N. Sidorov, E. Kemnitz — 2497–2500

The First X-ray Crystal Structures of Halogenated [70]Fullerene: C₇₀Br₁₀ and C₇₀Br₁₀·3 Br₂

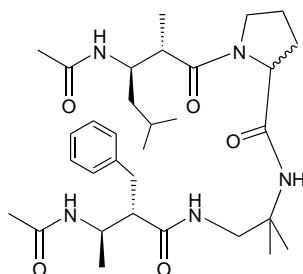


Ein Ende steht in Aussicht für die Verwendung von Difluorcarben (das aus toxischen oder zumindest unbequem handhabbaren Schwermetall- oder gasförmigen Reagentien präpariert wird) bei der Herstellung geminal difluorierter Cyclopropenderivate (Beispiel siehe Bild): In einer einfach auszuführenden Umsetzung, die durch *tert*-Butyllithium eingeleitet wird, lassen sich fluorierte Alkine als Vorstufen dieser wichtigen Kleinringssysteme einsetzen.

Difluorocyclopropene

A. K. Brisdon,* I. R. Crossley, K. R. Flower,
R. G. Pritchard, J. E. Warren — 2501–2503

Ringing the Changes: A Remarkable Carbene-Free Synthesis of Difluorocyclopropenes

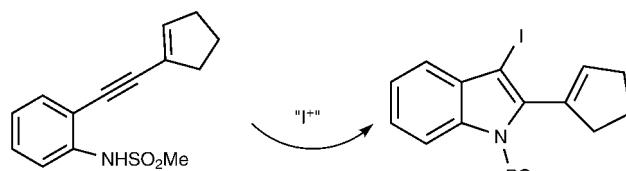


Diamin-verbrückte *syn*- α,β -Dialkyl- β -aminoäureeinheiten (siehe Bild) bilden parallele Faltblatt-Sekundärstrukturen. Die Konfiguration der verbrückenden Gruppe beeinflusst die Bildung der parallelen Haarnadel-Struktureinheiten in diesem Fall in geringerem Maße als bei analogen α -Peptidsystemen.

Foldamerstrukturen

J. M. Langenhan, I. A. Guzei,
S. H. Gellman* — 2504–2507

Parallel Sheet Secondary Structure in β -Peptides



Alles in einem Schritt! Durch Iodonium-kation-vermittelte Eintopfsynthese (siehe Schema, PG = Schutzgruppe) können aus Anilin und seinen Derivaten metallfrei 3-

Iodindole aufgebaut werden. Die Methode bietet einen allgemeinen Zugang zum Indol-Grundgerüst, das Bestandteil vieler biologisch relevanter Verbindungen ist.

Iodindolsynthese

J. Barluenga,* M. Trincado, E. Rubio,
J. M. González — 2508–2511

IPy₂BF₄-Promoted Intramolecular Addition of Masked and Unmasked Anilines to Alkynes: Direct Assembly of 3-Iodoindole Cores

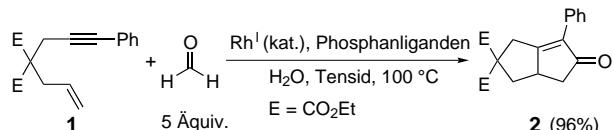


Doppelkatalyse



K. Fuji, T. Morimoto,* K. Tsutsumi,
K. Kakiuchi* ————— 2511–2513

Aqueous Catalytic Pauson–Khand-Type Reactions of Enynes with Formaldehyde: Transfer Carbonylation Involving an Aqueous Decarbonylation and a Micellar Carbonylation



Ein Rhodium(I)-Komplex katalysiert zwei Reaktionen:

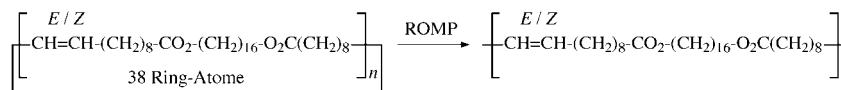
In einer Reaktion vom Pauson–Khand-Typ werden in wässrigem Medium Enine **1** mit Formaldehyd als Carbonylquelle in ausgezeichneten Ausbeuten zu bicyclischen Cyclopentenonen **2** umgesetzt. Bei Verwendung sowohl

eines wasserlöslichen als auch eines hydrophoben Phosphanliganden in Gegenwart eines Tensids erfolgt die Decarbonylierung von Formaldehyd in der wässrigen Phase und die Carbonylierung von **1** in der micellaren Phase.

Polymerisationen von Makrocyclen

P. Hodge,* S. D. Kamau ————— 2514–2516

Entropically Driven Ring-Opening-Metathesis Polymerization of Macrocyclic Olefins with 21–84 Ring Atoms



Makrocyclische Olefine mit bis zu 84-gliedrigen Ringen ergeben unter Bedingungen der Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) Polymere mit hohem Molekulargewicht, vorausgesetzt sie werden rein oder in hoher Konzentration

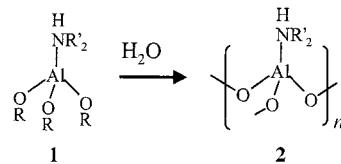
eingesetzt (siehe Bild). Während Ringöffnungs-Polymerisationen von Monomeren mit Ringspannung Enthalpie-gesteuert sind, ist die Triebkraft der hier beschriebenen Reaktion die Entropie.

Modifiziertes Aluminiumoxid

A. I. Kozlov, M. C. Kung,* W. M. Xue,
H. H. Kung* ————— 2517–2520

A „Soft-Chemical“ Method To Synthesize Lewis Acid Surfaces of Aluminum Oxide

Die stöchiometrische Hydrolyse des monomeren Aluminium(*tert*-butanolat)-Amin-Adduktes **1** liefert Aluminiumoxid-Oberflächen **2** mit einer großen Zahl Lewis-saurer Aluminiumzentren und nur wenigen Hydroxygruppen. Das Amin dient bei der Bildung des festen Aluminiumoxids als Schutzgruppe für die Koordinationsstellen des Aluminiums und kann anschließend leicht gegen



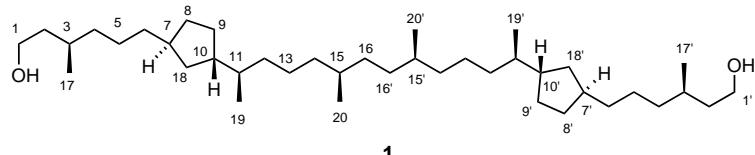
andere Lewis-Basen ausgetauscht werden; die Aluminium-Atome in **2** sind als Lewis-Säure-Zentren katalytisch aktiv.

Archaea-Membranlipide

E. Montenegro, B. Gabler, G. Paradies,
M. Seemann,
G. Helmchen* ————— 2521–2524

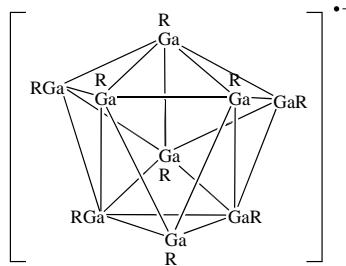
Bestimmung der Konfiguration eines Cyclopentanringes enthaltenden *Archaea*-Membranlipids durch Totalsynthese

Sehr stabile Liposomen sind aus den Lipiden von thermoacidophilen *Archaea* zugänglich, die aus Mischungen von makrocyclischen, 72-gliedrigen Tetraethern bestehen. Diese sind aus gesättig-



ten isoprenoiden Ketten und Glycerin oder höheren Zuckern aufgebaut. Durch die Totalsynthese des Diols **1** gelang es erstmals, die Konfiguration eines Lipids mit Cyclopentaneinheiten aufzuklären.

Nahe Verwandte: Während bislang die Clusterchemie von Gallium durch gravierende Unterschiede zu den Polyboranen und Polyboraten geprägt war, verdeutlicht der Transfer eines Elektrons auf den Nonagalliumcluster $\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9$ unter Bildung des entsprechenden Radikal-anions (siehe Formelbild; R = *t*Bu) die enge Verwandtschaft beider Elemente. Die Reduktion führt zu einer beträchtlichen Änderung der Clusterstruktur mit einer Stauchung parallel zur dreizähligen Achse.

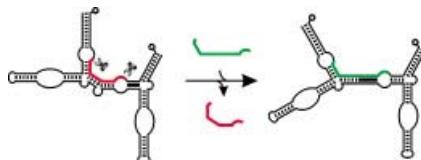


Reduktion von Galliumclustern

W. Uhl,* L. Cuypers, W. Kaim,
B. Schwederski, R. Koch — 2524–2526

$[\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9]^{•-}$ – ein beständiges Cluster-radikal-anion; Bor-analoge Chemie mit dem schweren Homologen Gallium

Reparatur von Deletionsmutationen auf der RNA-Ebene: Ein kleines synthetisches Twinribozym bewirkt wie schematisch gezeigt die Insertion von vier Nucleotiden an einer spezifischen Stelle einer willkürlich gewählten Substrat-RNA. Diese Methode der RNA-Reparatur ist ein neuer Ansatzpunkt für die Therapie medizinisch relevanter Mutationen.



RNA-Reparatur

R. Welz, K. Bossmann, C. Klug, C. Schmidt,
H.-J. Fritz, S. Müller* — 2526–2530

Gezielte RNA-Sequenz-Veränderung
durch ein synthetisches Twinribozym



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 Maihefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 17: 30. Mai · Heft 18: 8. Mai · Heft 19: 14. Mai · Heft 20: 21. Mai

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 ————— 2532

Autorenregister ————— 2533

Stellenanzeigen ————— 2430, 2431

Vorschau ————— 2535