

# Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de), Volltext, Early View.

Z. Machova, R. von Eggelkraut-Gottanka,  
N. Wehofsky, F. Bordusa,  
A. G. Beck-Sickinger\*:  
**Exprimierte enzymatische Ligation zur  
Semisynthese chemisch modifizierter  
Proteine**  
DOI: 10.1002/ange.200351774  
Online veröffentlicht: 30. September 2003

A. W. G. Burgett, Q. Li, Q. Wei,  
P. G. Harran\*:  
**A Concise and Flexible Total Synthesis of  
(-)-Diazonamide A**  
DOI: 10.1002/ange.200352577  
Online veröffentlicht: 30. September 2003

P. Brunet, E. Demers, T. Maris,  
G. D. Enright, J. D. Wuest\*:  
**Designing Permeable Molecular Crystals  
that React with External Agents To Give  
Crystalline Products**  
DOI: 10.1002/ange.200352252  
Online veröffentlicht: 19. September 2003

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://engineering.rowan.edu/~polikar/  
WAVELETS/WTtutorial.html](http://engineering.rowan.edu/~polikar/WAVELETS/WTtutorial.html) \_\_\_\_\_ **4870**

Ein neues Werkzeug für die Verarbeitung  
chemischer Signale

X.-G. Shao, F.-T. Chau

## Bücher

Nitride Semiconductors \_\_\_\_\_ **4871**

Pierre Ruterana, Martin Albrecht,  
Jörg Neugebauer

rezensiert von Stefan Kaskel

NMR Spectroscopy of  
Glycoconjugates \_\_\_\_\_ **4872**

Jesús Jiménez-Barbero, Thomas Peters

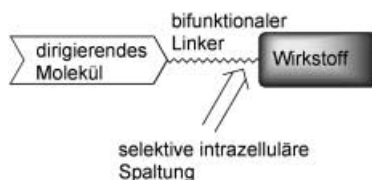
rezensiert von Hans Vliegenthart

## Highlights

### Wirkstoff-Ligand-Konjugate

W. Maison,\* J. V. Frangioni\* **4874–4876**

Verbesserte Strategien zur zielgerichteten  
Krebstherapie

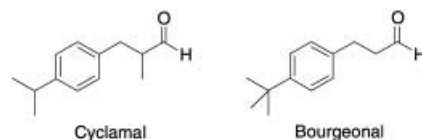


Eine der Grundvoraussetzungen für die erfolgreiche Behandlung von Krebs ist eine selektive, zielgerichtete Therapie. Besonders hervorzuheben sind neue Entwicklungen bezüglich der Verknüpfung zelltoxischer Verbindungen mit Krebs-spezifischen Molekülen (siehe Bild). Der aktuelle Trend geht dahin, die Größe dieser Konjugate zu minimieren.

### Chemotaxis von Spermien

S. Bartram, W. Boland\* \_\_\_\_\_ **4877–4879**

Der beschwerliche Weg zum Ei:  
immer der Nase nach



Düfte mit Maiglöckchennote leiten vermutlich menschliche Spermien auf dem Weg zur Eizelle. *para*-Substituierte 3-Phenylpropanale wie Cyclamal und Bourgeonal werden von einem Geruchs-

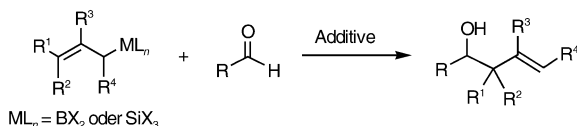
rezeptor des Spermiums erkannt und lösen über cyclisches Adenosin-3'-monophosphat als Second Messenger einen Einstrom von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus. Das elektrische Signal moduliert das Schwimmverhalten und die Geschwindigkeit der Spermien. Undecanal wirkt inhibierend und macht die Spermien langsam und orientierungslos.

## Kurzaufsätze

### Allylierungsreagentien

J. W. J. Kennedy, D. G. Hall\* 4880–4887

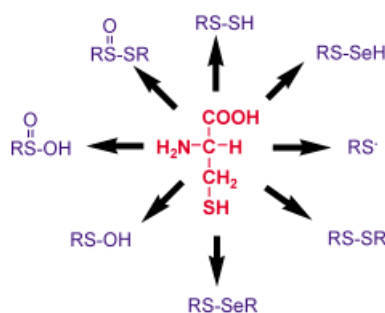
Aktivierung von Bor- und Siliciumreagentien bei stereokontrollierten Allylierungen



**Wichtige Helferlein:** Die Aktivierung von Allylbor- und Allylsiliciumreagentien wird gegenwärtig intensiv erforscht. Die Strategien zur Verbesserung dieser Reagentien umfassen das Variieren der übrigen Substituenten am Bor- oder Siliciumzent-

rum sowie die Beschleunigung von Reaktionen mit Carbonylverbindungen oder Iminen durch Zusatz von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen zur stereokontrollierten Synthese von Homoallylalkoholen und -aminen (siehe Schema).

**Chalkogenhaltige Aminosäuren** haben eine entscheidende Funktion in biologischen Redoxprozessen. Cystein etwa, das seinen Oxidationszustand wechselt wie ein Chamäleon seine Farbe, kann an so unterschiedlichen Redoxreaktionen wie Atom-, Elektronen- und Hydridtransfer sowie Radikal- und Austauschreaktionen beteiligt sein (siehe Schema). Mechanistische, strukturelle und funktionale Aspekte Schwefel- und Selen-haltiger Proteine werden vorgestellt.



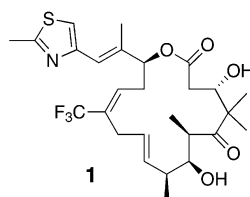
## Aufsätze

### Chalkogenhaltige Proteine

C. Jacob,\* G. I. Giles, N. M. Giles,  
H. Sies\* 4890–4907

Schwefel und Selen: Bedeutung der Oxidationsstufe für Struktur und Funktion von Proteinen

**Ungewöhnlich vielversprechende Antitumoraktivität** zeigt 26-Trifluor-(E)-9,10-dehydro-dEpoB **1**, dessen Design und einfache Totalsynthese beschrieben werden. Diese Verbindung fördert das Schrumpfen und Verschwinden von Tumoren in menschlichen Xenotransplantaten in Nacktmäusen bei gut tolerierten Dosen mit vollständiger Remission für mehr als zwei Monate und schnellem



und frühem Wiedererreichen des ursprünglichen Gewichts.

## Zuschriften

### Epothilone: Synthese und Aktivität

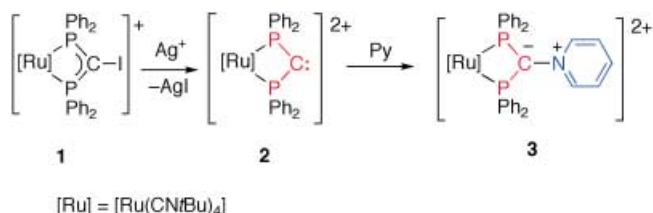
T.-C. Chou, H. Dong, A. Rivkin,  
F. Yoshimura, A. E. Gabarda, Y. S. Cho,  
W. P. Tong,  
S. J. Danishefsky\* 4910–4915

Design and Total Synthesis of a Superior Family of Epothilone Analogues, which Eliminate Xenograft Tumors to a Non-Relapsable State

## Carbenchemie

J. Ruiz,\* M. E. G. Mosquera, G. García,  
E. Patrón, V. Riera, S. García-Granda,  
F. Van der Maelen — 4915 – 4919

Trapping Highly Electrophilic  
Metalladiphosphanylcarbenes



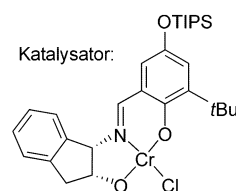
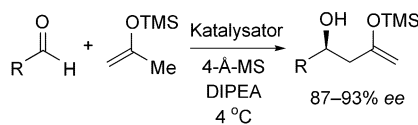
**Eine Nichtstandardmethode zur Carben-  
erzeugung** ist die Reaktion von **1** mit  
AgBF<sub>4</sub> zum transienten Metalladiphos-  
phanylcarben **2**. Dieses einzigartige  
dikationische Singulettcarben kann mit

Basen wie Pyridin (Py) abgefangen werden  
(siehe Schema), was seinen elektrophilen  
Charakter belegt, der auch von DFT-  
Rechnungen bestätigt wird.

## Hetero-En-Reaktionen

R. T. Ruck, E. N. Jacobsen\* - 4919 – 4922

Asymmetric Hetero-Ene Reactions of  
Trimethylsilyl Enol Ethers Catalyzed by  
Tridentate Schiff Base Chromium(III)  
Complexes



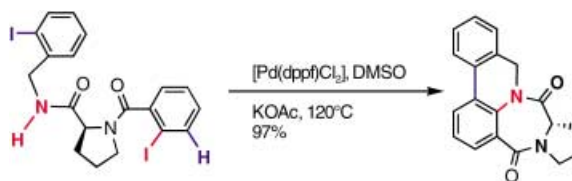
**Eine konzertierte En-Reaktion** zwischen  
Silylenolethern und einfachen Aldehyden  
wird von chiralen (Schiff-Base)-Cr<sup>III</sup>-Kom-  
plexen mit hoher Stereoselektivität kataly-  
siert (siehe Schema). Auf diesem Weg

werden direkt enantioangereicherte β-  
Hydroxysilylenolether-Derivative erhalten,  
die bekanntlich nützliche Intermediate für  
die stereokontrollierte Synthese von sub-  
stituierten Polyolgerüsten sind.

## Vielseitige Dominocyclisierung

G. Cuny, M. Bois-Choussy,  
J. Zhu\* — 4922 – 4925

One-Pot Synthesis of Polyheterocycles by  
a Palladium-Catalyzed Intramolecular  
N-Arylation/C–H Activation/Aryl–Aryl  
Bond-Forming Domino Process



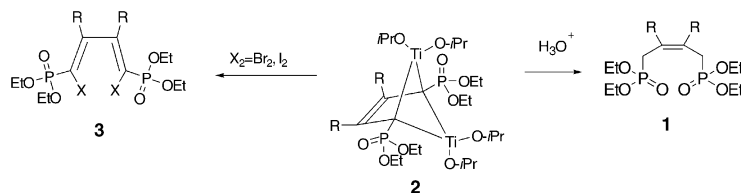
**Eine katalytische Dominoreaktion** besteh-  
end aus intramolekularer N-Arylierung,  
C–H-Aktivierung und Aryl–Aryl-Kupplung  
führt zu Dihydroazaphenanthrenen, die  
an mittelgroße und große Ringsysteme  
anelliert sind (siehe Schema). Die Reak-

tion gelingt mit [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], doch ein  
„ligandenfreies“ Katalysatorsystem auf  
Basis von Pd(OAc)<sub>2</sub> ist ebenso gut  
(dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)fer-  
rocen).

## Bisallylphosphonate

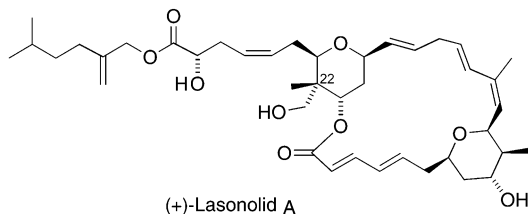
A. A. A. Quntar, O. Baum, A. Shibli,  
V. M. Dembitsky,  
M. Srebnik\* — 4925 – 4927

Substituted 1,4-Bisallylphosphonates:  
Preparation from 1-Alkynylphosphonates  
and Ti(OiPr)<sub>4</sub>/2*i*PrMgCl



**Unerwartet** ist das Produkt der Reaktion  
von 1-Alkynylphosphonaten mit zwei  
Äquivalenten Ti(OiPr)<sub>2</sub>: die doppelt allyli-  
schen Phosphonate **1**. Deuteriummarkie-  
rung legt eine zweikernige Titanzwi-

schenstufe **2** nahe. Die Reaktion gelingt  
allgemein mit nichtgehinderten 1-Alkynyl-  
phosphonaten. Zugabe von Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> zu  
**2** liefert die Verbindungen **3**.



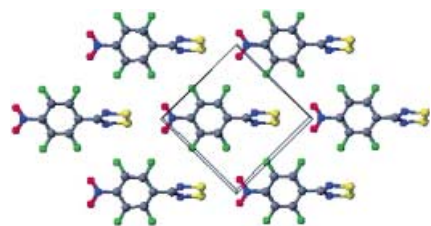
Die **diastereoselektive Differenzierung** der beiden Methylengruppen eines cyclischen Acetals zur Erzeugung des quartären Asymmetriezentrums C22 ist das herausragende Merkmal der hoch enantioselektiven Totalsynthese von (+)-Lasonolid A

(siehe Bild). Andere Schlüsselschritte sind die Verwendung eines Sulfon-Sulfid-Reagens als C<sub>3</sub>-Baustein mit zwei latenten *trans*-Olefinen und eine Makrocyclisierung durch intramolekulare Horner-Emmons-Reaktion.

### Naturstoff-Synthesen

S. H. Kang,\* S. Y. Kang, C. M. Kim, H.-w. Choi, H.-S. Jun, B. M. Lee, C. M. Park, J. W. Jeong — **4927 – 4930**

Total Synthesis of Natural (+)-Lasonolide A



### Das Schwefel-Stickstoff-Radikal

*p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN\* (siehe Kristallstruktur-bild) ist eines von wenigen organischen Radikalen, die oberhalb von 1 K Ferromagnetismus zeigen. Die annähernd orthogonale Anordnung der einfach besetzten Orbitale benachbarter Moleküle scheint für dieses Verhalten wichtig zu sein.

### Organischer Ferromagnet

A. Alberola, R. J. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson,\* F. Palacio, P. Ollite, C. Paulsen, A. Yamaguchi, R. D. Farley, D. M. Murphy — **4930 – 4933**

A Thiazyl-Based Organic Ferromagnet

Eine Kombination von Dip-Pen-Nanolithographie und oberflächeninitiiert Ringöffnungsmetathesepolymerisation ermöglicht die Abscheidung nanometergroßer Polymerbürsten auf Metall- und Isolatorsubstraten (siehe AFM-Bild). Da bei diesem Verfahren Größe und Zusammensetzung der Polymerborsten gesteuert werden können, sollte es sich dazu eignen, kombinatorische Bibliotheken

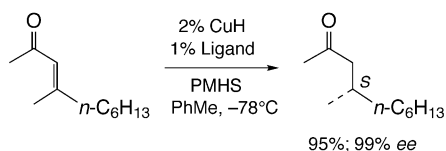


funktioneller Polymernanostrukturen schnell aufzubauen.

### Nanometergroße Polymerbürsten

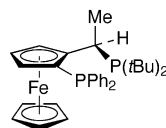
X. Liu, S. Guo, C. A. Mirkin\* **4933 – 4937**

Surface and Site-Specific Ring-Opening Metathesis Polymerization Initiated by Dip-Pen Nanolithography



Eine **leistungsfähige neue Reaktion** für die asymmetrische 1,4-Reduktion prochiraler Enone wird hier vorgestellt (siehe Schema). Die Schlüsselbestandteile dieses außerordentlich milden und einfachen Verfahrens sind katalytische

Mengen CuH, ein leicht zugänglicher nichtracemischer Phosphanligand wie der gezeigte und billige Polymethylhydrosiloxan (PMHS) als stöchiometrische Hydridquelle.



### Asymmetrische 1,4-Reduktion von Enonen

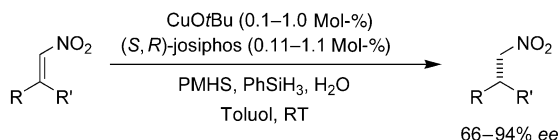
B. H. Lipshutz,\* J. M. Servosko — **4937 – 4940**

CuH-Catalyzed Asymmetric Conjugate Reductions of Acyclic Enones

## Chirale Nitroalkane

C. Czekelius,  
E. M. Carreira\* — 4941 – 4943

Catalytic Enantioselective Conjugate  
Reduction of  $\beta,\beta$ -Disubstituted  
Nitroalkenes



**Effiziente Addition:** Bisphosphan-Cu<sup>I</sup>-Komplexe katalysieren die enantioselektive Reduktion  $\beta,\beta$ -disubstituierter Nitroalkene zu chiralen  $\beta,\beta$ -disubstituierten Nitroalkanen mit guten Ausbeuten

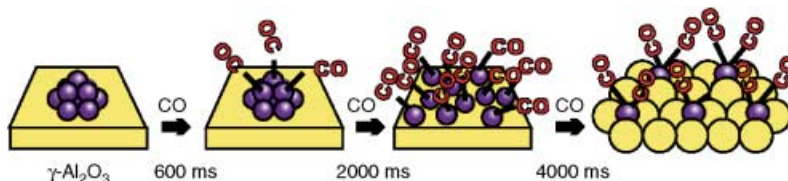
und Selektivitäten (siehe Schema). Für die Reaktion genügen 0.1 Mol-% des Komplexes, was den Prozess zu einer hoch-effizienten Methode für konjugierte Additionen macht.



## Strukturdynamik von Oberflächen

A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi,  
T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura,  
Y. Iwasawa\* — 4943 – 4947

Time Scale and Elementary Steps of  
CO-Induced Disintegration of Surface  
Rhodium Clusters



**Der CO-induzierte Abbau von Rh-Clustern** auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche wurde mithilfe der energiedispersiven Röntgenabsorptionsspektroskopie (DXAFS) mit einer Zeitauflösung von 100 ms in Elementar-

schritten verfolgt (siehe Bild). Diese verbesserte, zeitaufgelöste DXAFS-Technik ermöglicht die detaillierte Untersuchungen der Strukturdynamik katalytisch aktiver Materialoberflächen.

## Gezielte Hydrogelsynthese

Z. Hu,\* G. Huang — 4947 – 4950

A New Route to Crystalline Hydrogels,  
Guided by a Phase Diagram



**Irisierende kristalline Hydrogele** mit hoher Polymerkonzentration entstehen, wenn die Kristallisation eines kolloidalen Fluids nahe seinem Schmelzpunkt ausgelöst und die kristalline Struktur unterhalb der Glasübergangstemperatur unter Zuhilfe-

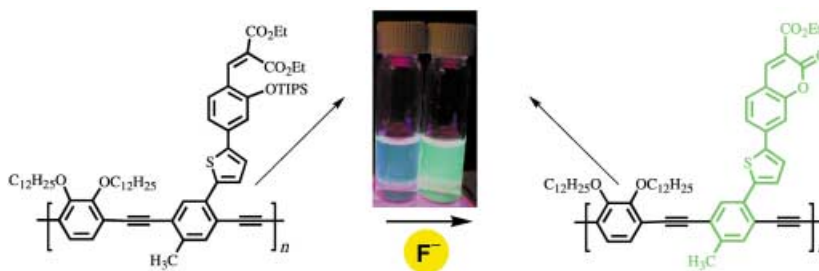
nahme eines Phasendiagramms stabilisiert wird. Die irisierenden Farben solcher Hydrogele verschieben sich von Blau nach Rot, wenn die Polymerkonzentration von 5.4 auf 3.5 Gew.-% in Wasser abnimmt (siehe Fotos).



## Ionensensoren

T.-H. Kim, T. M. Swager\* — 4951 – 4954

A Fluorescent Self-Amplifying  
Wavelength-Responsive Sensory  
Polymer for Fluoride Ions



**(Ein)leuchtende Antwort:** Neuartige Fluorid-selektive Sensoren werden beschrieben, deren Funktion auf der fluoridinduzierten Lactonisierung zu stark fluoreszierenden Cumarin-Derivaten beruht. Die

Implementierung dieses Sensorsystems in ein konjugiertes Polymer erzeugt eine verstärkte Fluoreszenzantwort (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl).



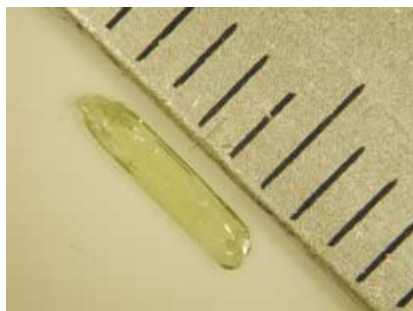
**Entwicklung von Enzymen:** Durch gerichtete Evolution der Aminoxidase von *Aspergillus niger* mit (S)- $\alpha$ -Methylbenzyl-

amin als Standardsubstrat erhält man eine Enzymvariante (Asn336Ser), die gegenüber einer großen Bandbreite chiraler Amine hohe Substratspezifität und S-Enantioselektivität zeigt (siehe Schema).

### Gerichtete Evolution

R. Carr, M. Alexeeva, A. Enright,  
T. S. C. Eve, M. J. Dawson,  
N. J. Turner\* \_\_\_\_\_ 4955 – 4958

Directed Evolution of an Amine Oxidase  
Possessing both Broad Substrate  
Specificity and High Enantioselectivity



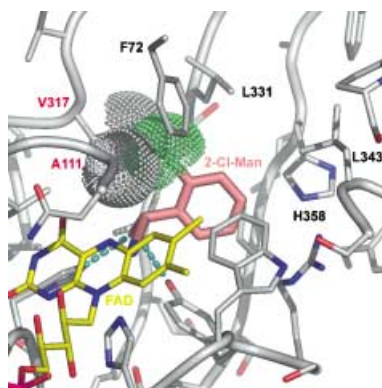
**Große Einkristalle** des chiralen Ferrimagneten  $[\{Cr(CN)_6\}\{Mn(S)\text{-pnH(H}_2\text{O)}\}](H_2O)$  entstehen bei der Reaktion von  $K_3[Cr(CN)_6]$ ,  $Mn(ClO_4)_2$  und (S)-1,2-Diaminopropan-Dihydrochlorid (siehe Bild; (S)-pn = (S)-1,2-Diaminopropan). Die  $Mn^{II}$ - und  $Cr^{III}$ -Zentren der Verbindung wechselwirken ferrimagnetisch; die Übergangstemperatur beträgt 38 K.

### Chiraler Ferrimagnet

K. Inoue,\* K. Kikuchi, M. Ohba,  
H. Ōkawa \_\_\_\_\_ 4958 – 4961

Structure and Magnetic Properties of a  
Chiral Two-Dimensional Ferrimagnet with  
 $T_C$  of 38 K

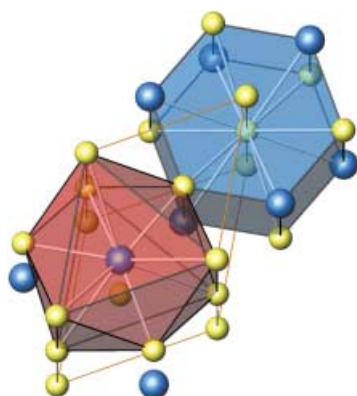
**Ein maßgeschneidertes Enzym:** Die Gen- und Proteinsequenz einer neuen (R)-Hydroxynitrilase (HNL) aus *Prunus amygdalus* wurde kloniert und für die Enzymproduktion in Großmaßstab optimiert. Das Enzym kann in Reaktionen bei niedrigen pH-Werten eingesetzt werden. Eine Mutation im rational entwickelten aktiven Zentrum vermittelt die stereoselektive Synthese sterisch gehinderter Cyanhydrine wie *ortho*-Chlormandelonitril 2-Cl-Man (siehe Bild).



### Maßgeschneiderter Enzymkatalysator

A. Glieder,\* R. Weis, W. Skranc,  
P. Poehlauer, I. Dreveny, S. Majer,  
M. Wubbolds, H. Schwab,  
K. Gruber \_\_\_\_\_ 4963 – 4966

Stufenweise molekulare Optimierung  
einer (R)-Hydroxynitrilase für die  
asymmetrische Synthese im  
Produktionsmaßstab



**Dunkelrot und durchsichtig** sind die Kristalle des Platinids  $Cs_2Pt$ . Bandstrukturberechnungen zeigen, dass das Cesium-Valenzelektron vollständig auf das Platin übertragen wird. Die Synthese dieser Verbindung mit  $Pt^{2+}$ -Ionen liefert einen weiteren experimentellen Beleg für die relativistische Absenkung der Energien der 6s-Orbitale.  $Cs_2Pt$  kristallisiert in der  $Ni_2In$ -Struktur (siehe Bild; Cs gelb, Pt blau), einem Hochdruckpolymorph der  $CaF_2$ -Struktur. Gemäß der Druckhomologenregel ist  $Cs_2Pt$  daher homolog zu den Alkalimetallchalkogeniden.

### „Metall-Anionen“

A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig,  
M. Jansen\* \_\_\_\_\_ 4966 – 4969

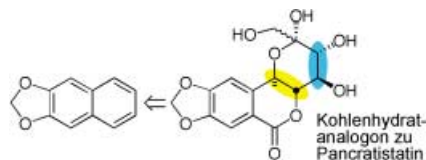
$Cs_2Pt$ , ein Platinid(-II) mit vollständiger  
Ladungstrennung

## Pancratistatin-Analoga

A. N. Phung, M. T. Zannetti, G. Whited,  
W.-D. Fessner\* — 4970–4972

Stereospezifische biokatalytische  
Synthese von Pancratistatin-Analoga

Eine zweistufige enzymatische Sequenz aus Dihydroxylierung (an der gelb markierten Stelle) und Aldolisierung (blau), die zur Synthese von Analoga des cytotoxischen Pharmacophors Pancratistatin entwickelt wurde, überführt unter Erzeugung von vier benachbarten Stereozentren den Naphthalinkern in eine Aren-Kohlenhydrat-Hybridstruktur. Die Vielzahl an äquilibrierenden Produktisomeren wird



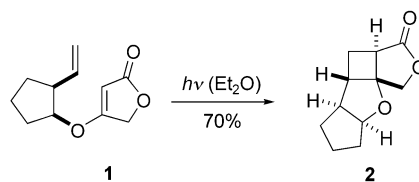
durch milde Oxidation der Kohlenhydratkette mit Brom selektiv in Form eines strukturell komplexen bicyclischen Lactons fixiert.

## Diastereoselektive Photoaddition

M. Kemmler, T. Bach\* — 4973–4975

[2+2]-Photocycloaddition von  
Tetronsäureestern

Bislang in der Photochemie unbekannt war die [2+2]-Photocycloaddition von Tetronsäureestern. Die faciale und einfache Diastereoselektivität der Reaktion ist hervorragend, wie beispielhaft die intramolekulare Photocycloaddition des Tetronats **1** zum Tetracyclus **2** belegt. Ist die Alkoxygruppe der Tetronsäure nicht in das cyclische Skelett eingebaut, lässt sich



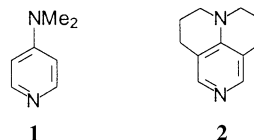
eine Ringöffnung des Cyclobutans durch Retroaldolreaktion anschließen.

## Hoch aktiver Acylierungskatalysator

M. R. Heinrich, H. S. Klisa, H. Mayr,  
W. Steglich,\* H. Zipse — 4975–4977

Steigerung der katalytischen Aktivität von  
4-(Dialkylamino)pyridinen durch konfor-  
mative Fixierung

Sechsmal aktiver als DMAP (**1**) ist der tricyclische DMAP-Abkömmling **2** in der Acylierung eines tertiären Alkohols mit Acetanhydrid. Die experimentellen Befunde sind in Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen.



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.

## 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 — 4978

Autorenregister — 4979

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten — 4980–4981

Vorschau — 4983

## Berichtigungen

In der Zuschrift „Template Synthesis of Uniform 1D Mesoporous Silica Materials and Their Arrays in Anodic Alumina Membranes“ von Z. Yang, Y. Lu et al.

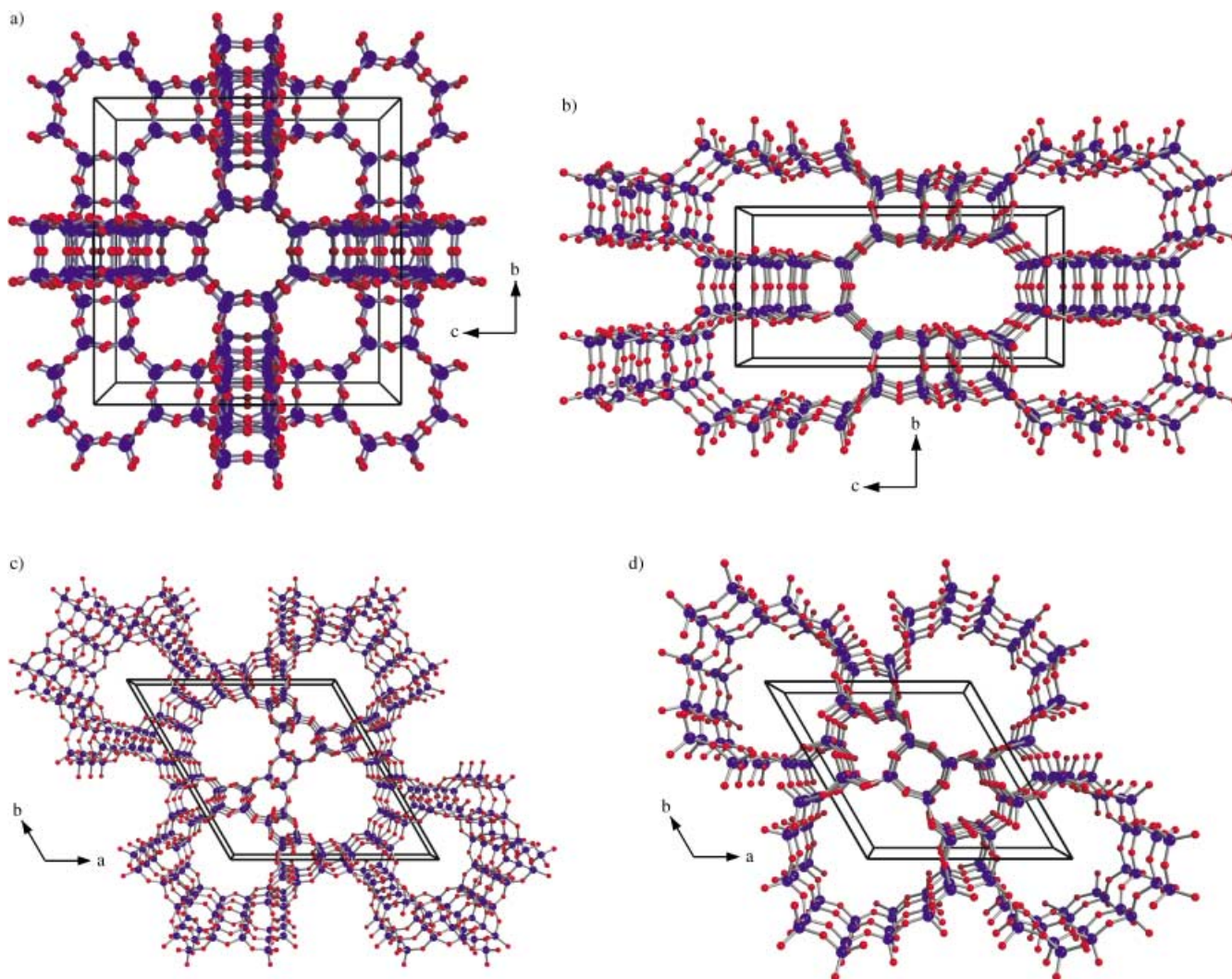
(*Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4333–4335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4201–4023) wurde im Abschnitt *Experimental Section* fälschlicherweise als Rea-

gens „octachlorosilane“ angegeben. Tatsächlich handelt es sich um „octyltrichlorosilane“. Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.

In der Zuschrift „Structural Evaluation of Systematically Enumerated Hypothetical Uninodal Zeolites“ von R. G. Bell, J.

Klinowski et al. (*Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4025–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3895–3899) wurden als Abbildung 5 c

und d identische Diagramme veröffentlicht. Die korrigierte Version von Abbildung 5 ist hier wiedergegeben.



**Figure 5.** a) Structure 11 consists of cages connected by 4- and 8-membered rings; b) structure 14 contains two systems of elongated channels outlined by 12-membered rings ( $5.3 \times 9.3$  Å) running along the *a* and *b* directions of the unit cell; c) structure 71 consists of layers of 12-membered rings ( $7.2 \times 7.2$  Å) connected by 4- and 6-membered rings; d) structure 73 contains large channels of 12-membered rings, and narrower channels of 4- and 6-membered rings. When viewed along the *c* axis, the structure is similar to that of AFI, although the rings are connected in a different fashion along the *a* and *b* axes.