

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

A. Müller,\* S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang:

**Trapping Cations in Specific Positions in Tuneable „Artificial Cell“ Channels: New Nanochemistry Perspectives**

DOI: 10.1002/ange.200352358

Online veröffentlicht: 8. Oktober 2003

S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda\*:

**Homogeneous Ethylene-Polymerization Catalysts Based on Alkyl Cations of the Rare-Earth Metals: Are Dicationic Mono(alkyl) Complexes the Active Species?**

DOI: 10.1002/ange.200352532

Online veröffentlicht: 8. Oktober 2003

R. Fasel,\* M. Parschau, K.-H. Ernst\*:

**Chirality Transfer from Single Molecules into Self-Assembled Monolayers**

DOI: 10.1002/ange.200352232

Online veröffentlicht: 6. Oktober 2003

L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan\*:

**Structures and Solid-State Dynamics of One-Dimensional Water Chains Stabilized by Imidazole Channels**

DOI: 10.1002/ange.200352157

Online veröffentlicht: 6. Oktober 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.

## Autoren

Neue Preisträger der Royal Society of Chemistry \_\_\_\_\_ 4998

## Bücher

High Pressure Chemistry \_\_\_\_\_ 4999 Rudi van Eldik, Frank-Gerrit Klärner

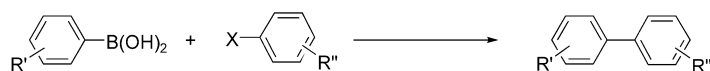
rezensiert von L. M. Harwood

Duden – Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke \_\_\_\_\_ 4999 Otto-Albrecht Neumüller

rezensiert von F. Maaß

Solvent-free Organic Synthesis — 5000 Koichi Tanaka

rezensiert von G. Kaupp



**Heiße Sache:** Die Suzuki-Reaktion von Arylboronsäure-Derivaten mit Arylhalogeniden ist die wichtigste Methode zur Synthese von Aryl-Aryl-Kupplungsproduk-

ten. Solche Kupplungen können jetzt ohne Übergangsmetall-Katalysator einfach und sauber in heißem Wasser ausgeführt werden (siehe Schema).

## Highlights

### Aryl-Aryl-Kupplungen

C.-J. Li\* \_\_\_\_\_ 5004 – 5006

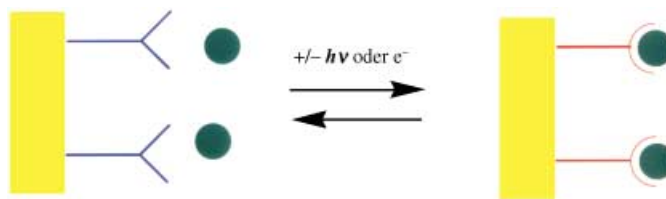
„Befreite“ Suzuki-Reaktion: Kupplung in Wasser bei hoher Temperatur ohne Übergangsmetallreagens

## Kurzaufsätze

### Wirt-Gast-Komplexe an Grenzflächen

G. Cooke\* \_\_\_\_\_ 5008 – 5018

Elektrochemische und photochemische Steuerung der Wirt-Gast-Komplexierung an Oberflächen



**Fortschritt durch Festphasen:** Durch Immobilisierung ihrer Bausteine an Oberflächen können signalresponsive Supramoleküle aus der Lösung in die Festphase überführt werden. Diese Methode ist attraktiv hinsichtlich der Entwicklung von molekularen Maschinen

und Bauteilen für die molekulare Elektronik (siehe Schema). Da die Systeme kohärente Schnittstellen mit ihrer Umgebung bilden, können sie in neuen Materialien und in der Nanotechnologie eingesetzt werden.

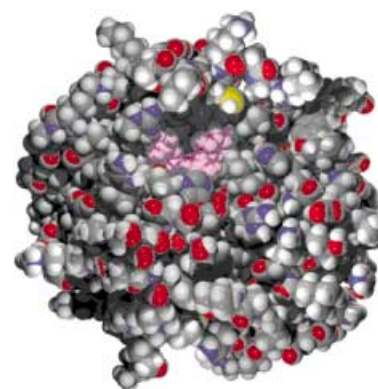
## Aufsätze

### Thermodynamik organischer Komplexe

K. N. Houk,\* A. G. Leach, S. P. Kim, X. Zhang \_\_\_\_\_ 5020 – 5046

Bindungsaffinitäten von Wirt-Gast-, Protein-Ligand- und Protein-Übergangszustands-Komplexen

**Statistisch gesehen:** Komplexe von Enzymen und katalytischen Antikörpern mit ihren Substraten sowie von Cyclodextrinen, synthetischen Wirten und Albuminen mit organischen Molekülen weisen durchweg Assoziationskonstanten ( $K_a$ ) zwischen  $10^1$  und  $10^6 \text{ M}^{-1}$  auf. Antikörper-Antigen- und Enzym-Inhibitor-Komplexe bilden stärkere Bindungen ( $K_a = 10^4$ – $10^{12} \text{ M}^{-1}$ ), die nur noch von Enzym-Übergangszustands-Komplexen übertroffen werden ( $K_a = 10^{10}$ – $10^{20} \text{ M}^{-1}$ ). Die Ursachen dieser Stabilitätsunterschiede, die Bedeutung der Enthalpie-Entropie-Kompensation und die Beziehung zwischen der Größe der vergrabenen Lösungsmittel-



zugänglichen Oberfläche der Gastmoleküle und der Bindungsaffinität werden analysiert.

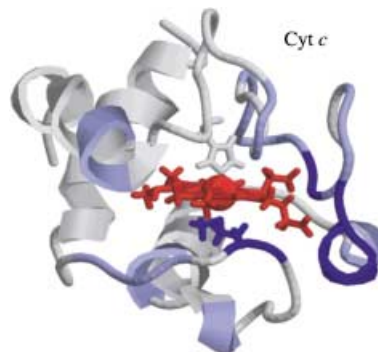
## Zuschriften

### Untersuchung von Tertiärstrukturen

K. Breuker,\* F. W. McLafferty \_\_\_\_\_ 5048 – 5052

Native Elektroneneinfang-Dissoziation zur strukturellen Charakterisierung nicht-kovalenter Wechselwirkungen in nativem Cytochrom *c*

**Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie** kann zur Erzeugung von Fragment-Ionen genutzt werden, die nichtkovalente Protein-Häm-Wechselwirkungsstellen in nativem Cytochrom *c* direkt anzeigen. Der vorgeschlagene Mechanismus beruht auf einer asymmetrischen Ladungsverteilung in dimeren Protein-Ionen, die einen Elektronentransfer mit nachfolgender Rückgratspaltung bewirkt.





**H-Brücken-gebundene** Wassercluster in  $\text{CCl}_4$  konnten IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Vergleich von gemessenen und berechneten Frequenzen sowie die charakteristische Temperatur-

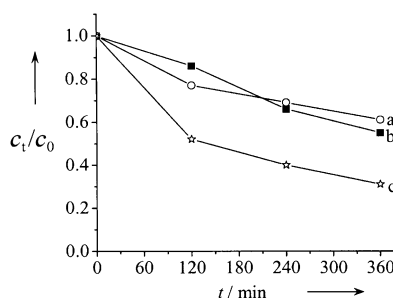
abhängigkeit der Bandenintensitäten lassen auf die Bildung von cyclischen Clustern bis zum Tetramer schließen (siehe Bild).

### Nachweis von Wasserclustern

T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf, R. Ludwig\* — 5052 – 5056

Die Bildung von Wasserclustern in einem hydrophoben Lösungsmittel

**Der Abbau der Luftschadstoffe** Benzol (a), Acetaldehyd (b) und Kohlenmonoxid (c) wird durch Kohlenstoff-dotiertes Titandioxid auf Filterpapierträger im diffusen Tageslicht von Innenräumen photokatalysiert.

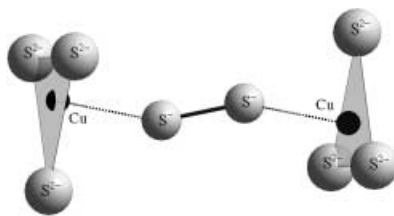


### Titandioxid-Photokatalysatoren

S. Sakthivel, H. Kisch\* — 5057 – 5060

Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid

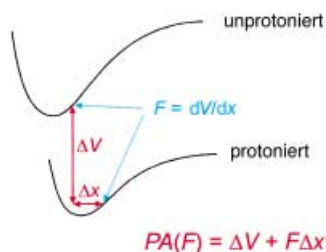
**Drei Anionen im Verbunde:** Das Lanthan-Kupfer-Sulfid  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  enthält im kristallinen Zustand diskrete Anionentripel. Diese werden von zwei annähernd planaren trigonalen  $[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Einheiten aus  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen gebildet, die über eine  $^- \text{S}-\text{S}^-$ -Hantel zum  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S}^- \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$ -Ion verknüpft sind (siehe Bild).



### Lanthan-Kupfer-Chalkogenide

S. Strobel, T. Schleid\* — 5060 – 5062

$\text{La}_2\text{CuS}_4$ : ein Lanthan-Kupfer-Sulfid mit diskreten Anionentripeln,  $[\text{S}_3\text{Cu} \cdots \text{S}^- \cdots \text{CuS}_3]^{12-}$  gemäß  $\text{La}_4[\text{Cu}_2\text{S}_6(\text{S}_2)]$



**Kleine Wirkung, großer Effekt:** Die Protonenaffinität als Funktion einer äußeren mechanischen Kraft wird definiert und ihre Anwendbarkeit als chemisches Konzept untersucht. Kräfte im Sub-nN- bis in den nN-Bereich ändern die Protonenaffinität kleiner Modellmoleküle um Beträge von  $kT$  bis hin zu mehreren  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Demnach sind diese Affinitätsänderungen chemisch relevant.

### Kraft-induzierte Affinitätsänderung

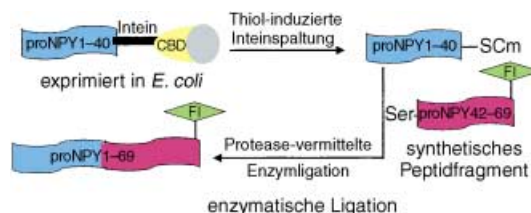
M. K. Beyer\* — 5062 – 5064

Kopplung von mechanischer und chemischer Energie: Protonenaffinität als Funktion einer äußeren Kraft

## Synthese modifizierter Proteine

Z. Machova, R. von Eggelkraut-Gottanka,  
N. Wehofsky, F. Bordusa,  
A. G. Beck-Sickinger\* — 5065 – 5067

Exprimierte enzymatische Ligation zur  
Semisynthese chemisch modifizierter  
Proteine



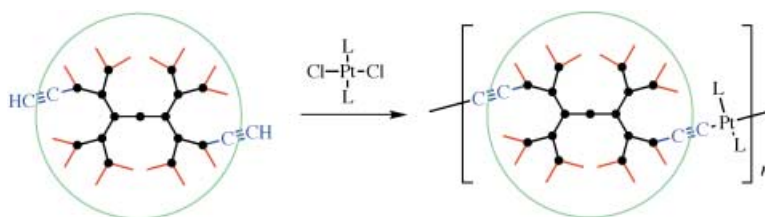
**Enzymatische Synthese und exprimierte Proteinligation** werden hier zur Proteinsynthese kombiniert, wobei Proteinthioester mit spezifischen Abgangsgruppen von der Protease V8 aus *Staphylococcus*

*aureus* zur Bildung von Peptidbindungen genutzt werden. Auf diesem Weg wurden Fluoreszenz-markierte Analoga des Pro-Neuropeptids Y synthetisiert.

## Eine Kette aus Dendrimern

H.-F. Chow,\* C.-F. Leung, W. Li,  
K.-W. Wong, L. Xi — 5069 – 5073

Synthesis and Characterization of  
Dendritic Necklaces: A Class of  
Outer-Sphere–Outer-Sphere Connected  
Dendronized Organoplatinum Polymers



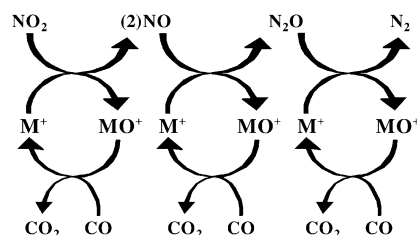
**Molekulares Geschmeide:** Bis zu 880 oberflächenfunktionalisierte Dendrimere werden über Pt-Komplexe zu einem langen „Kollier“ aus Dendrimergliedern

verknüpft (siehe Bild). Die Synthesemethode führt in hohen Ausbeuten zu einer neuen Klasse hochmolekularer Polymere.

## Katalytische Reduktion von N-Oxiden

V. Blagojevic, M. J. Y. Jarvis, E. Flaim,  
G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov,  
D. K. Bohme\* — 5073 – 5077

Gas-Phase Reduction of Oxides of  
Nitrogen with CO Catalyzed by Atomic  
Transition-Metal Cations



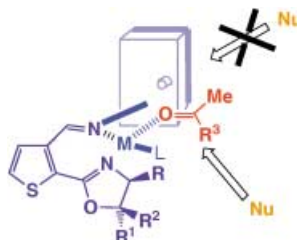
**Eine neuartige katalytische Rolle** bei der homogenen Umwandlung von NO<sub>2</sub>, NO

oder N<sub>2</sub>O und CO in N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wird aus thermodynamischen und kinetischen Studien der Gasphasenreaktionen für 29 Übergangsmetallkationen und einige ihrer Oxide abgeleitet (siehe Schema). Fe<sup>+</sup>, Os<sup>+</sup> und Ir<sup>+</sup>-Ionen erweisen sich als die effektivsten Spezies. Die mechanistischen Einzelheiten könnten eine praktische Bedeutung beim Design von Katalysatoren haben.

## Enantioselektive Alkoholsynthese

M. Locatelli, P. G. Cozzi\* — 5078 – 5080

Effective Modular Iminooxazoline (IMOX)  
Ligands for Asymmetric Catalysis:  
[Zn(IMOX)]-Promoted Enantioselective  
Reduction of Ketones by Catecholborane

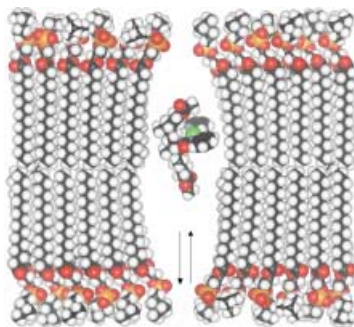


**Das Verhindern des nucleophilen Angriffs** auf einer Seite des Substrats durch einen sperrigen Substituenten (siehe Schema)

war entscheidend, um die hoch enantio-selektive Reduktion von Methylketonen durch Catecholboran in Gegenwart von Zinkkomplexen neuer chiraler Iminooxazolin(IMOX)-Liganden zu erreichen. Der modulare Charakter, das einfache Design und die Möglichkeit, maßgeschneiderte IMOX-Liganden herzustellen, könnten beim Design der nächsten Generation dieser chiralen Liganden helfen.

### Hilfe beim Überwinden von Barrieren:

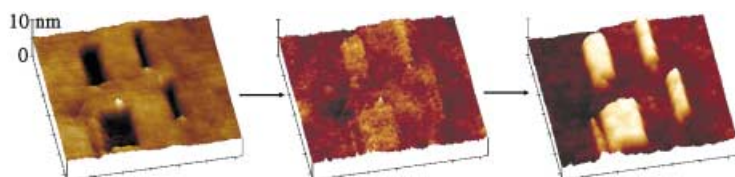
Membrantransport, von neutralen Kationenrezeptoren wie Valinomycin wohl bekannt, konnte auch für die Anionen-bindenden „Cholapode“ nachgewiesen werden. Die Cholapode unterstützen das Ausströmen von Chloridionen aus Vesikeln durch einen Antiport-Mechanismus und vermitteln den Anionenfluss durch lebende Zellen, die als Epithelzellen gezüchtet wurden (siehe schematische Darstellung).



### Membrantransport

A. V. Koulov, T. N. Lambert, R. Shukla  
M. Jain, J. M. Boon, B. D. Smith,\*  
H. Li, D. N. Sheppard,\* J.-B. Joos,  
J. P. Clare, A. P. Davis\* — 5081 – 5083

Chloride Transport Across Vesicle and Cell Membranes by Steroid-Based Receptors



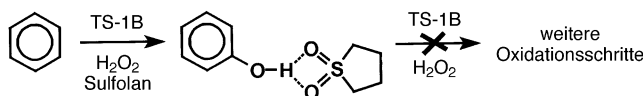
Weniger als  $10^{-21}$  mol nichtmarkierte DNA können mit hoher Sequenzspezifität quantitativ detektiert werden. Dazu werden mit Kraftmikroskopie charakteristische Einzelstrang-DNA-Spuren auf einer

Oberfläche erzeugt und die topographischen Änderungen beim Kontakt mit komplementärer DNA verfolgt (siehe Schema).

### Detektion der DNA-Hybridisierung

D. Zhou, K. Sinniah, C. Abell,\*  
T. Rayment\* — 5084 – 5087

Label-Free Detection of DNA Hybridization at the Nanoscale: A Highly Sensitive and Selective Approach Using Atomic-Force Microscopy



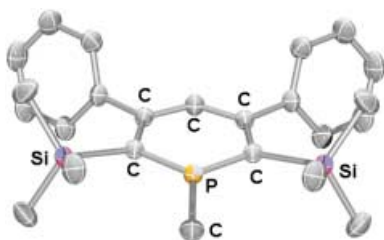
**Auf den Punkt gebracht:** Der Zeolithkatalysator TS-1B für die Oxidation von Benzol mit Wasserstoffperoxid wird durch Modifizierung von Titan-Silicalit mit  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten. In Gegenwart von Sulfolan bleibt die Oxidation mit diesem neuen Katalysator selektiv auf der Stufe von Phenol stehen (siehe Schema).

### Selektive Oxidation von Benzol

L. Balducci, D. Bianchi,\* R. Bortolo,  
R. D'Aloisio, M. Ricci, R. Tassinari,  
R. Ungarelli — 5087 – 5090

Direct Oxidation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide over a Modified Titanium Silicalite



**Ein vierbindiges Phosphoratom in einem aromatischen System!** Ein 1-Methylphosphoniumtetrachlorogallat wurde synthetisiert und vollständig charakterisiert (siehe Struktur). Seine aromatischen Eigenschaften ähneln denen von Phosphinin, Pyridin und Pyridiniumsalzen. Diese Merkmale wurden durch DFT-Rechnungen bestätigt und quantifiziert. Das Phosphoniumsalz reagiert leicht mit einem Alkin in einer Diels-Alder-Reaktion zu einem Phosphaborelleniumsalz.

### Phosphoniumverbindungen

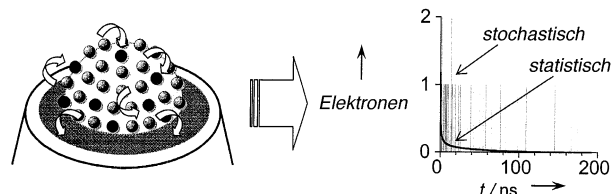
A. Moores, L. Ricard,  
P. Le Floch\* — 5090 – 5094

A 1-Methyl-Phosphonium Compound: Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and DFT Calculations

## Elektrochemie einzelner Moleküle

C. Amatore,\* F. Grün,  
E. Maisonhaute — 5094 – 5097

Electrochemistry within a Limited Number of Molecules: Delineating the Fringe Between Stochastic and Statistical Behavior



**Das Verhalten eines Ensembles aus wenigen Molekülen** sollte ausgeprägt stochastisch sein und somit deutlich von den Geschwindigkeitsgesetzen üblicher chemischer Reaktionen abweichen. Diese Gegensätzlichkeit wurde am Beispiel der elektrochemischen Oxidation eines PAMAM-Dendrimers mit 64 redoxaktiven

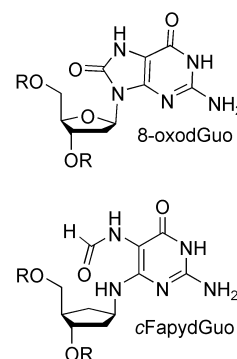
Ruthenium-Einheiten theoretisch untersucht (siehe Bild). Die maximale Anzahl adsorbierter Moleküle, für die noch stochastisches Verhalten beobachtet wird, kann entweder direkt oder anhand von instrumentellen Verzerrungen ermittelt werden.

## Modellverbindungen für DNA-Schäden

M. Ober, U. Linne, J. Gierlich,  
T. Carell\* — 5097 – 5101

The Two Main DNA Lesions 8-Oxo-7,8-dihydroguanine and 2,6-Diamino-5-formamido-4-hydroxypyrimidine Exhibit Strongly Different Pairing Properties

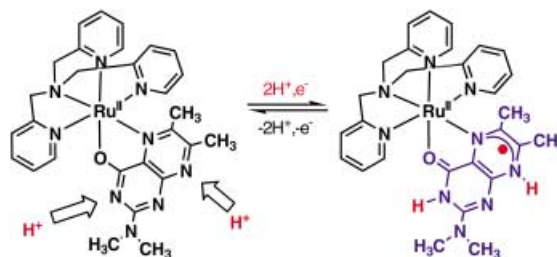
**Ein stabiles Analogon** (cFapydGuo) des wichtigsten Produkts der oxidativen DNA-Schädigung (FapydGuo) konnte hergestellt werden.  $\beta$ -cFapydGuo und die oxidierte DNA-Base  $\beta$ -8-oxodGuo (siehe Bild) haben sehr unterschiedliche Basenpaarungs-Eigenschaften. Dies führt zu unerwarteten Unterschieden bei der Mutagenese.



## Ruthenium-Pterinradikal-Komplex

T. Kojima,\* T. Sakamoto, Y. Matsuda,  
K. Ohkubo, S. Fukuzumi — 5101 – 5104

A Ruthenium Pterin Complex Showing Proton-Coupled Electron Transfer: Synthesis and Characterization



**Gekoppelt mit dem Coenzym:** Ruthenium(II)-Komplexe mit einem redoxaktiven heteroaromatischen Pterinliganden zeigen ein reversibles protonenabhängiges Redoxverhalten (siehe Schema). Der

Pterinligand wird durch protonengekoppelten Elektronentransfer unter Einelektronenreduktion in ein Ruthenium(II)-koordiniertes Monohydropteridinradikal überführt.

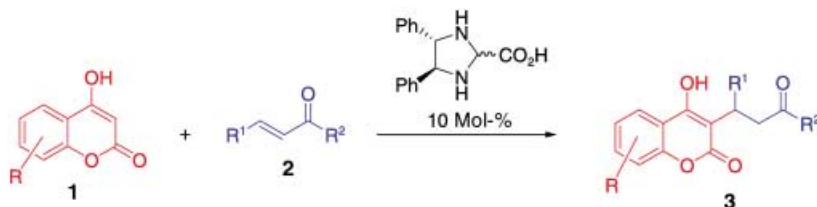




### Asymmetrische Michael-Additionen

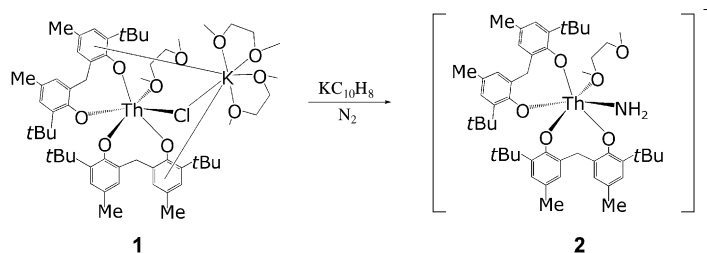
N. Halland, T. Hansen,  
K. A. Jørgensen\* 5105–5107

Organocatalytic Asymmetric Michael Reaction of Cyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones—A Highly Atom-Economic Catalytic One-Step Formation of Optically Active Warfarin Anticoagulant



Eine Vielzahl von Produkten **3** ist durch die organokatalytische asymmetrische Michael-Addition cyclischer 1,3-Dicarbonylverbindungen **1** an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone **2** zugänglich. Der chirale Anti-

koagulant Warfarin und einige seiner Analoga **3** werden mit bis zu 99% Ausbeute und 88% ee (> 99.9% ee nach einer Umkristallisation) in Eintropfsynthesen im Kilogramm-Maßstab erhalten.



**Reduktion durch Spaltung:** Bei der Reduktion von Thorium(IV)-Komplex **1** mit Kaliumnaphthalid beobachtet man Spaltung und partielle Hydrierung von

Distickstoff – vermutlich wird ein Thorium(0)-Amid-Komplex **2** gebildet (siehe Schema).

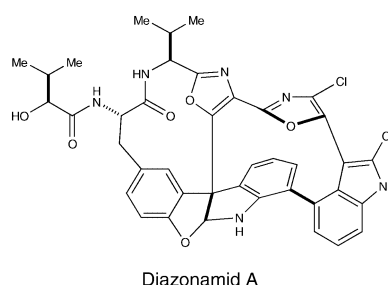
### Niedervalente Thoriumkomplexe

I. Korobkov, S. Gambarotta,\*  
G. P. A. Yap 5108–5111

Amide from Dinitrogen by In Situ Cleavage and Partial Hydrogenation Promoted by a Transient Zero-Valent Thorium Synthon



Der durch eine  $I^{III}$ -Spezies vermittelte Ringschluss eines acyclischen Tripeptids ist der Schlüsselschritt der hier vorgestellten Totalsynthese von (–)-Diazonamid A. Dieser Zugang ist nicht nur schnell, sondern bietet auch etliche Möglichkeiten zur Diversifizierung.



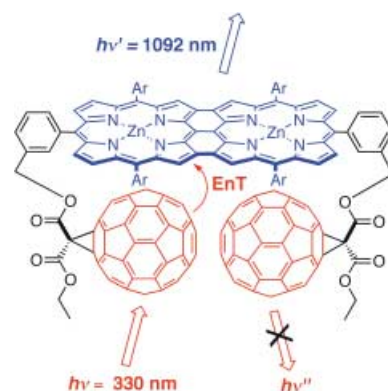
### Naturstoffsynthese

A. W. G. Burgett, Q. Li, Q. Wei,  
P. G. Harran\* 5111–5116

A Concise and Flexible Total Synthesis of (–)-Diazonamid A



Ein dreifach verbrücktes Porphyrindimer, das mit zwei [60]Fulleren-Einheiten konjugiert ist, kann bis zu fünfzehn Elektronen reversibel aufnehmen. In seinen photophysikalischen Eigenschaften unterscheidet es sich grundlegend von den bislang bekannten Porphyrin-Fulleren-Konjugaten: Photochemische Anregung der  $C_{60}$ -Einheiten führt zur quantitativen Sensibilisierung des tieflegenden (ca. 1 eV) und sehr kurzlebigen niedrigsten Singulett-Zustands des Porphyrinteils (siehe Schema).



### Porphyrin- $C_{60}$ -Konjugate

D. Bonifazi, M. Scholl, F. Song,  
L. Echegoyen,\* G. Accorsi, N. Armaroli,\*  
F. Diederich\* 5116–5120

Exceptional Redox and Photophysical Properties of a Triply Fused Diporphyrin- $C_{60}$  Conjugate: Novel Scaffolds for Multicharge Storage in Molecular Scale Electronics



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.

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa  
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

Stichwortregister ..... 5122

Autorenregister ..... 5123

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten ..... 5124–5125

Vorschau ..... 5127

## Berichtigung

In der Zuschrift „6-Amino-3-Pyridinols:  
Towards Diffusion-Controlled Chain-Brea-  
king Antioxidants“ von D. A. Pratt, L.  
Valgimigli, G. F. Pedulli, N. A. Porter et al.  
(*Angew. Chem.* **2003**, 115, 4506–4509;  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4370–

4373) muss es auf S. 4506 in dem Satz  
„Calculations predicted that incorporation  
of two nitrogen atoms at the 3- and 5-  
positions of the phenolic ring significantly  
raises the IP and greatly improves the  
stability of the compound in air while only

minimally lowering the O–H BDE.<sup>[4]“  
„increasing“ anstelle von „lowering“  
heißen. Die Autoren bitten, diesen Fehler  
zu entschuldigen.</sup>