

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Early View.

L. Quebatte, R. Scopelliti, K. Severin*:

Combinatorial Catalysis with Bimetallic Complexes: Robust and Efficient Catalysts for Atom-Transfer Radical Additions

DOI: 10.1002/ange.200353084

Online veröffentlicht: 16. Februar 2004

B. H. Lipshutz,* H. Shimizu:

Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylations of Imines at Ambient Temperatures

DOI: 10.1002/ange.200353294

Online veröffentlicht: 16. Februar 2004

C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado,

D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren*:

Cationic Gold(I) Complexes: Highly Alkynophilic Catalysts for the Exo- and Endo-Cyclization of Enynes

DOI: 10.1002/ange.200353207

Online veröffentlicht: 16. Februar 2004

R. K. Haynes,* W.-Y. Ho, H.-W. Chan, B. Fugmann, J. Stetter,

S. L. Croft, L. Vivas, W. Peters, B. L. Robinson:

Highly Antimalaria-Active Artemisinin Derivatives: Biological Activity Does Not Correlate with Chemical Reactivity

DOI: 10.1002/ange.200352343

Online veröffentlicht: 16. Februar 2004

T. Müller,* M. Juhasz, C. A. Reed*:

The X-ray Structure of a Vinyl Cation

DOI: 10.1002/ange.200352986

Online veröffentlicht: 16. Februar 2004

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

H. tom Dieck Ehrenmitglied der
GDCh _____ 1202

H. Schnöckel erhält Alfred-Stock-
Gedächtnispreis _____ 1202

Carl-Duisberg-Gedächtnispreis an
A. Terfort _____ 1202

Bücher

Esterification _____ 1203

Junzo Otera

rezensiert von P. J. Kocienski

Hydrocarbon Chemistry _____ 1204

George A. Olah, Árpád Molnár

rezensiert von P. R. Schreiner

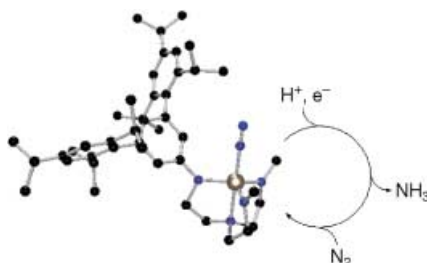
Highlights

Stickstofffixierung

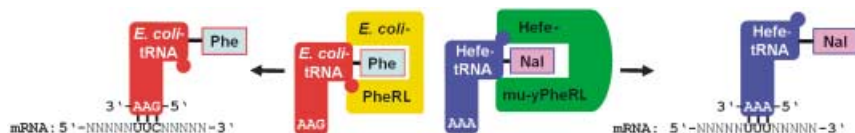
C. M. Kozak,*

P. Mountford* _____ 1206–1209

Distickstoffaktivierung und -funktionalisierung durch Metallkomplexe: ein Durchbruch



Ein Riesensprung für die Koordinationschemie ist die Entdeckung der katalytischen Reduktion von Distickstoff an definierten Molybdänkomplexen durch Protonen und Elektronen (siehe Bild). Auch wird die Frage wieder aktuell, welche Rolle Molybdän im FeMo-Nitrogenase-Cofaktor spielt.



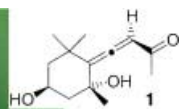
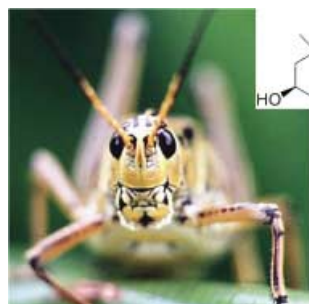
Die Degenerierung des genetischen Codes, also die Tatsache, dass 61 Codons der mRNA nur für 20 Aminosäurebausteine der ribosomalen Polypeptidsynthese codieren, bietet die Möglichkeit, Codons umzudefinieren, um künstliche Aminosäuren in definierten Sequenzposi-

tionen einzufügen. Gentechnisch konstruierte spezifische tRNAs und Aminoacyl-tRNA-Ligasen dienen dazu, Nicht-standardamino-säuren beim ribosomalen Polypeptidkettenwachstum einzuführen (siehe Bild).

Alloproteine

U. Hahn, G. J. Palm,
W. Hinrichs* _____ 1210–1213

Alte Codons – neue Aminosäuren



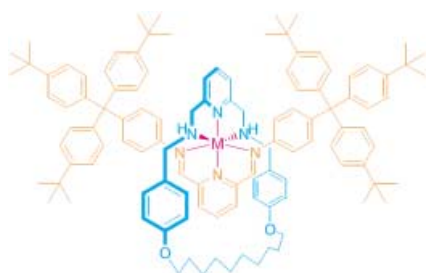
Faszinierende Strukturen werden in vielen allenischen Naturstoffen angetroffen. Zu diesen reizvollen Synthesezielen zählt auch das Heuschrecken-Keton (**1**) aus dem Abwehrsekret der großen, flugunfähigen Heuschrecke *Romalea microptera* (siehe Bild). Allene finden immer häufiger Anwendung als Enzyminhibitoren, Cyto-statika oder antivirale Wirkstoffe.

Aufsätze

Allene

A. Hoffmann-Röder,*
N. Krause* _____ 1216–1236

Synthese und Eigenschaften allenischer Natur- und Wirkstoffe



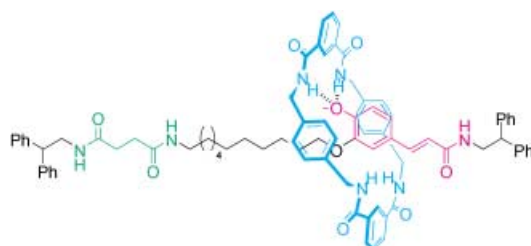
Ummantelt: Durch einfaches Rühren einer Mischung aus fünf Komponenten bei Raumtemperatur lässt sich eine Vielzahl oktaedrisch koordinierter [2]Metallo-rotaxane thermodynamisch kontrolliert herstellen (siehe Bild).

Zuschriften

Rotaxane

L. Hogg, D. A. Leigh,* P. J. Lusby,
A. Morelli, S. Parsons,
J. K. Y. Wong _____ 1238–1241

A Simple General Ligand System for Assembling Octahedral Metal–Rotaxane Complexes



Eine negative Antwort: Anionenbildung induziert die Translokation des Makrocyclus in einem molekularen Shuttle (siehe Bild). Der Transport findet nur in

polaren Lösungsmitteln statt und wird weder vom Gegenion noch von anderen Anionen beeinflusst.

Molekulare Shuttle

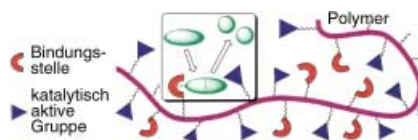
C. M. Keaveney,
D. A. Leigh* _____ 1242–1244

Shuttling through Anion Recognition

Künstliche Enzyme

W. B. Motherwell,* C. E. Atkinson,
A. E. Aliev, S. Y. F. Wong,
B. H. Warrington _____ 1245 – 1248

A Simple Protocol for the Modular
Assembly of „Millipede“ Artificial
Enzymes

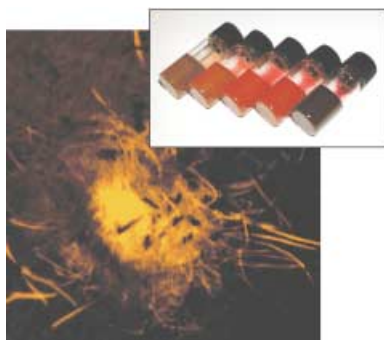


Künstliche „Tausendfüßler-Enzyme“
werden mit einer Mehrschrittstrategie
durch Anbindung zweier unterschiedli-
cher Molekülstränge an ein flexibles
Polymerrückgrat gebildet. Der erste
Strang enthält eine Substrat-Bindungs-
stelle, der zweite trägt eine katalytisch
aktive Gruppe (siehe Bild).

Photochemie

K. Sugiyasu, N. Fujita,
S. Shinkai* _____ 1249 – 1253

Visible-Light-Harvesting Organogel
Composed of Cholesterol-Based
Perylene Derivatives



Reiche Ernte: Mithilfe eines Organogel-
Mediums wurde ein lichtsammelndes
System für sichtbares Licht hergestellt
(siehe Bild; Einschub: verschiedene
Gelmischungen). Durch Mischen von vier
unterschiedlichen Perylen-Derivaten in
der Gelphase wird ein Energiegradient in
den Gelfibrillen erzeugt. Die Nanofasern
sammeln die Energie von sichtbarem
Licht unterschiedlicher Wellenlänge
schrittweise in einer Energiesenke.

Alternierende Copolymerisationen

D. Takeuchi, K. Anada,
K. Osakada* _____ 1253 – 1255

Cobalt-Complex-Catalyzed
Copolymerization of Ethylene with
2-Aryl-1-methylenecyclopropanes

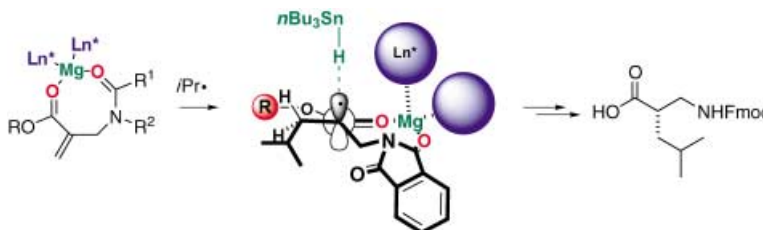
Sehr tolerant: Ein Bis(imino)pyridin-
Cobalt-Komplex fördert die alternierende
Copolymerisation von Ethylen mit 2-Aryl-
1-methylenecyclopropanen zu Polymeren
mit C₄-Wiederholungseinheiten, die einen
Cyclopropanring enthalten (siehe
Schema). Die Polymerisation toleriert
funktionelle Gruppen wie Methoxy- und
Chlorgruppen am Tricyclus.



Aminosäure-Synthesen

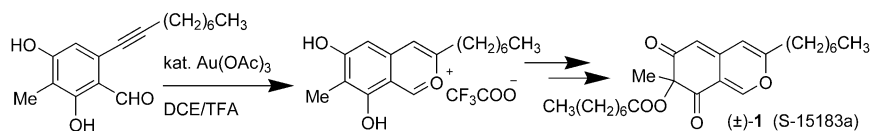
M. P. Sibi,* K. Patil _____ 1255 – 1258

Enantioselective H-Atom Transfer
Reactions: A New Methodology for
the Synthesis of β²-Amino Acids



Ein radikaler Schritt: Die Addition von
Radikalen an Aminoacrylate mit anschlie-
ßendem H-Atom-Transfer in Gegenwart

chiraler Lewis-Säure-Aktivatoren führt in
hohen Ausbeuten zu enantiomerenreinen
β²-Aminosäuren (siehe Schema).



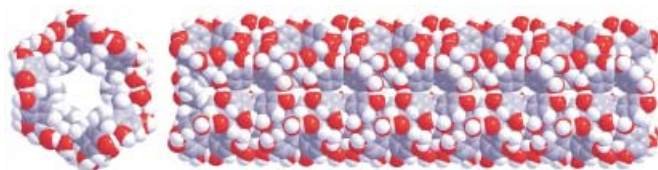
Eine Gold(III)-katalysierte Cycloisomerisierung von *o*-Alkynylbenzaldehyden zu 2-Benzopyrylium-Salzen mit anschließender In-situ-Oxidation wurde zum Aufbau der Kernstruktur von Azaphilonen eingesetzt

(siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan, TFA = Trifluoressigsäure). Neben einigen nichtnatürlichen Azaphilonen wurde der Sphingosinkinase-Inhibitor S-15183 synthetisiert.

Naturstoff-Synthese

J. Zhu, A. R. Germain,
J. A. Porco, Jr.* — 1259 – 1263

Synthesis of Azaphilonen and Related Molecules by Employing Cycloisomerization of *o*-Alkynylbenzaldehydes



Rohrpost: Unter bestimmten Kristallisationsbedingungen bildet C-Methylresorcinaren selbstorganisierte helicale Nanoröhren, die durch $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Das abgebildete Nanoröhrchen (rot O, weiß H,

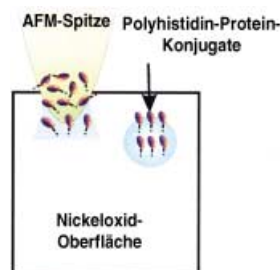
grau C) hat eine exo-funktionalisierte hydrophile Außenfläche, die Komplexe mit kationischen oder neutralen Gästen bilden kann, und eine hydrophobe Innenfläche zum möglichen Transport kleiner hydrophober Moleküle.

Nanostrukturen

H. Mansikkamäki, M. Nissinen,
K. Rissanen* — 1263 – 1266

Noncovalent $\pi \cdots \pi$ -Stacked Exo-Functional Nanotubes: Subtle Control of Resorcinarene Self-Assembly

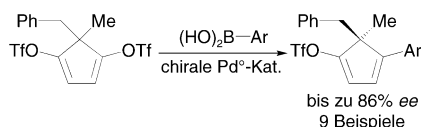
Protein-Tinte: Dip-Pen-Nanolithographie mit Poly(His)-markierten Proteinen (Ubiquitin und Thioredoxin) wurde ohne elektrisches Feld zur Herstellung biologisch aktiver Protein-Nanoarrays mit charakteristischen Größen von nur etwa 80 nm auf Nickeloxid-Oberflächen angewendet. Die Proteine scheinen von den Ni-beschichteten Kraftfeldmikroskop(AFM)-Spitzen zum Ni-beschichteten Substrat zu diffundieren (siehe Bild).



Nanolithographie

J.-M. Nam, S. W. Han, K.-B. Lee, X. Liu,
M. A. Ratner, C. A. Mirkin* — 1266 – 1269

Bioactive Protein Nanoarrays on Nickel Oxide Surfaces Formed by Dip-Pen Nanolithography



Prochirale Ditriflate können dank einer enantioselektiven Desymmetrisierungs-

strategie als Substrate in asymmetrischen Suzuki-Kupplungen eingesetzt werden. Die Produkte werden mit bis zu 86% ee erhalten. Neben einem quaternär substituierten Kohlenstoffzentrum enthalten sie auch eine präparativ interessante Vinyltriflatfunktion (siehe Schema).

Asymmetrische Katalyse

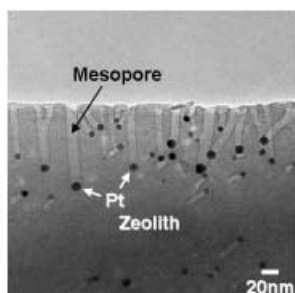
M. C. Willis,* L. H. W. Powell,
C. K. Claverie, S. J. Watson — 1269 – 1271

Enantioselective Suzuki Reactions: Catalytic Asymmetric Synthesis of Compounds Containing Quaternary Carbon Centers

Mesoporöse Materialien

H. Kato,* T. Minami, T. Kanazawa,
Y. Sasaki ————— 1271 – 1274

Mesopores Created by Platinum
Nanoparticles in Zeolite Crystals

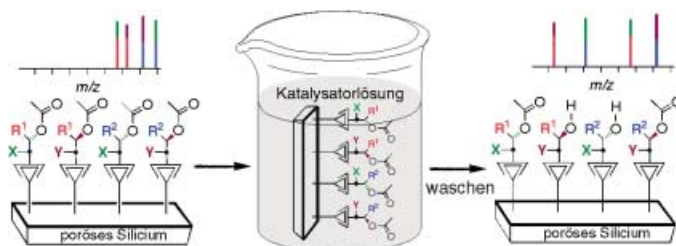


Platin raus und graben! Platinnanopartikel dringen von der Oberfläche eines Zeolithen in die Volumenphase ein und erzeugen hexagonale Mesoporen mit dem ungefähren Querschnitt der Platinpartikel (siehe mikroskopische Aufnahme). Die Mesoporen werden entlang Vorzugsrichtungen gebildet, ihre Wände bestehen aus spezifischen Zeolith-Kristallflächen.

Massenspektrometrie

J.-C. Meng, C. Averbuj, W. G. Lewis,
G. Siuzdak, M. G. Finn* — 1275 – 1280

Cleavable Linkers for Porous Silicon-
Based Mass Spectrometry



Dippen – waschen – analysieren: Moleküle können durch Diels-Alder-Reaktionen an maßgeschneiderte poröse Silicium-Wafer geknüpft und mit dem Laserpuls

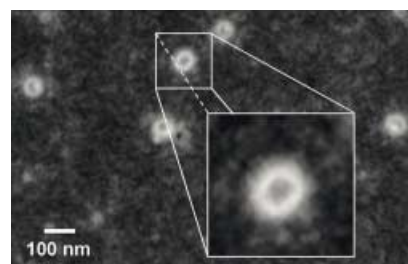
eines MALDI-Massenspektrometers positionscodiert effizient abgelöst und detektiert werden (siehe Schema).

Selbstorganisation

K. N. Power-Billard, R. J. Spontak,*
I. Manners* ————— 1280 – 1284

Redox-Active Organometallic Vesicles:
Aqueous Self-Assembly of a Diblock
Copolymer with a Hydrophilic Poly-
ferrocenylsilane Polyelectrolyte Block

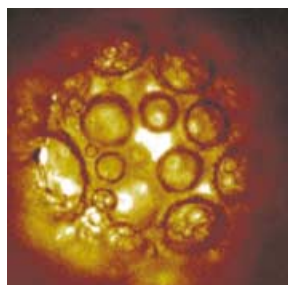
Blockveranstaltung: Die Selbstorganisation von wasserlöslichem Poly(dimethylsiloxan-*b*-ferrocenylsilan)-Diblockcopolymer mit hydrophilem kationischem Polyferrocen-Block ergibt redoxaktive Vesikeln mit einem Durchmesser von ca. 85 nm (siehe Bild). Der metallorganische Block befindet sich sowohl auf der inneren als auch auf der äußeren Seite der Aggregate.



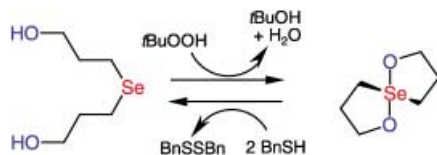
Weiche Materialien

F. M. Menger,* J. Bian,
V. A. Seredyuk ————— 1285 – 1287

Vesicular Latex



Keine Kreatur aus den Tiefen des Ozeans, sondern das Produkt einer chemischen Selbstorganisation zeigt die mikroskopische Aufnahme. Die dicht gepackten, hohlen Kugeln mit bläschenbedeckter Oberfläche könnten als einfach zugängliches Verkapselungssystem mit bemerkenswert hohem Einfangvolumen dienen.



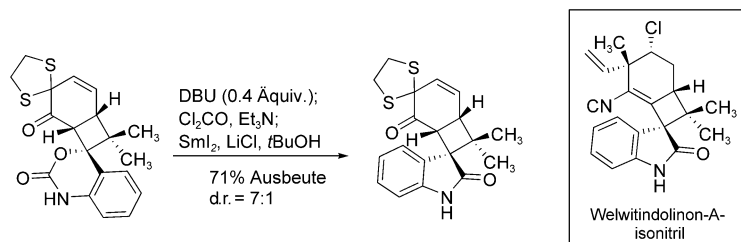
Stressminderung: Di(3-hydroxypropyl)selenid hat eine außerordentlich hohe

Glutathion-Peroxidase-ähnliche katalytische Aktivität bei der Reduktion von *tert*-Butylhydroperoxid mit Benzylthiol. Der katalytische Zyklus verläuft über ein Spirodioxaselenanonan, das isoliert und spektroskopisch sowie röntgenkristallographisch charakterisiert wurde (siehe Bild).

Enzym-Mimetika

T. G. Back,* Z. Moussa,
M. Parvez 1288 – 1290

The Exceptional Glutathione Peroxidase-Like Activity of Di(3-hydroxypropyl) Selenide and the Unexpected Role of a Novel Spirodioxaselenanonane Intermediate in the Catalytic Cycle



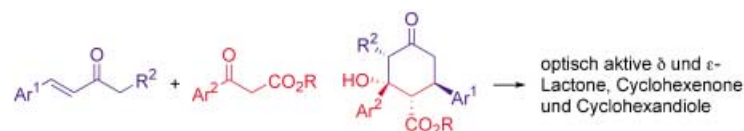
Das vollständige Kohlenstoffgerüst von Welwitindolinon-A-isonitril wurde durch eine [2+2]-Cycloaddition (Aufbau des Bicyclo[4.2.0]octan-Kerns) und eine Sml₂-vermittelte intramolekulare reduktive

Cyclisierung zwischen einem Enon und einem Arylisocyanat (stereoselektive Bildung der Spirooxindol-Gruppe) erhalten (siehe Schema; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en).

Naturstoff-Synthesen

J. M. Ready, S. E. Reisman, M. Hirata,
M. M. Weiss, K. Tamaki, T. V. Ovaska,
J. L. Wood* 1290 – 1292

A Mild and Efficient Synthesis of Oxindoles: Progress Towards the Synthesis of Welwitindolinone A Isonitrile.



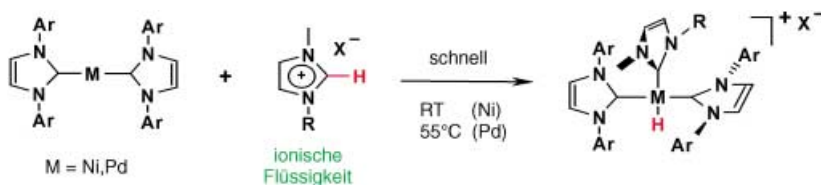
Drei oder vier benachbarte stereogene Zentren werden durch die Titelreaktion gezielt aufgebaut (siehe Schema). Man erhält bei ausgezeichneten Enantioselek-

tivitäten (bis 99% ee) jeweils nur ein Diastereomer der optisch aktiven Cyclohexanone, die in wertvolle Synthesebausteine umgewandelt werden können.

Additionsreaktionen

N. Halland, P. S. Aburel,
K. A. Jørgensen* 1292 – 1297

Highly Enantio- and Diastereoselective Organocatalytic Asymmetric Domino Michael–Aldol Reaction of β -Ketoesters and α,β -Unsaturated Ketones



Bei der C-H-Aktivierung von Imidazolumsalzen durch koordinativ ungesättigte niedervalente Ni- und Pd-Komplexe entstehen unter milden Bedingungen erstaunlich stabile Hydridkomplexe mit

N-heterocyclischen Carbenliganden (siehe Schema). Das zeigt, wie leicht ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kationen bei Katalysen mit Übergangsmetallkomplexen reagieren können.

Hydridokomplexe

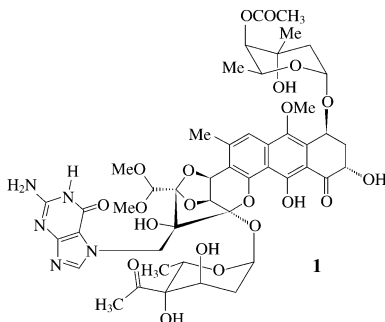
N. D. Clement, K. J. Cavell,* C. Jones,
C. J. Elsevier 1297 – 1299

Oxidative Addition of Imidazolium Salts to Ni⁰ and Pd⁰: Synthesis and Structural Characterization of Unusually Stable Metal–Hydride Complexes

Naturstoffe

R. P. Maskey, M. Sevvana, I. Usón,
E. Helmke, H. Laatsch* — 1301 – 1303

Gutingimycin: ein komplexer Metabolit
aus einem marinen Streptomyceten



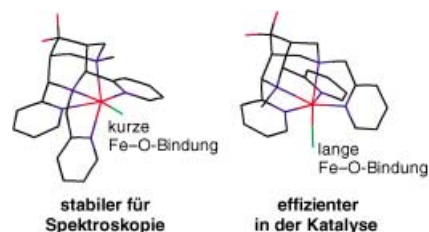
Aus dem Meer: Gutingimycin (1) aus dem marinen Streptomyceten B8652 ist ein Konjugat aus Guanin und Trioxacarin A, wie durch NMR-Untersuchungen und eine Kristallstrukturanalyse gezeigt wurde. Der Naturstoff entsteht wahrscheinlich durch einen selektiven Angriff von Trioxacarin A auf die bakterielle DNA, was zu Strangbrüchen führt und die hohe Cytotoxizität von Trioxacarin A erklärt.

Komplexchemie

M. R. Bukowski, P. Comba,* C. Limberg,
M. Merz, L. Que, Jr.,*
T. Wistuba — 1303 – 1307

Bispidin-Ligandeneffekte in der Eisen-Wasserstoffperoxid-Chemie

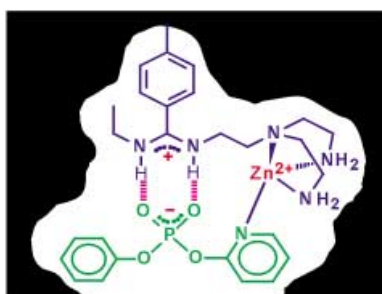
...und doch so verschieden: Nicht-Häm-Eisenkomplexe können die stereoselektive Oxidation von C-H- und C=C-Bindungen katalysieren. Die isomeren $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\eta^1\text{-Hydroperoxo-}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\eta^2\text{-Peroxo-}$ komplexe sind dabei wichtige Zwischenprodukte (siehe Bild). Über die spektroskopischen Eigenschaften der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Hydroperoxo-}$ und Peroxo- komplexe wird berichtet.



Enzymmodelle

J.-q. Liu, G. Wulff* — 1307 – 1311

Molekular geprägte Polymere mit starker Carboxypeptidase-A-Aktivität: Kombination einer Amidiniumfunktion mit einer Zink-Bindungsstelle in einem durch einen Übergangszustand geprägten Hohlraum

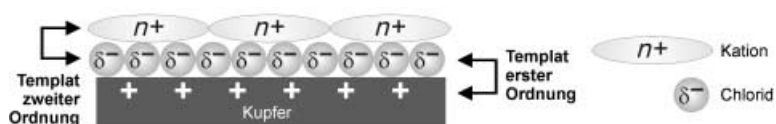


Deutlich aktiver als katalytische Antikörper ist ein neuartiger Polymerkatalysator für die Carbonathydrolyse. Der Katalysator wurde durch molekulares Prägen (Imprinting) mit einem stabilen Übergangszustandsanalogon sowie durch Einführen einer Amidiniumfunktion und eines Zn-Ions hergestellt (siehe Bild).

Adsorption

C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang,
P. Broekmann,* B. A. Hermann,*
C. A. Schalley* — 1311 – 1314

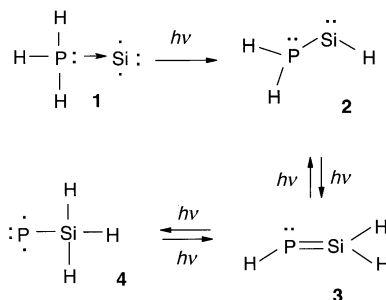
Template zweiter Ordnung: geordnete Schichten aus supramolekularen Quadraten auf einer Chlorid-bedeckten $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche



Die Antwort liegt darunter: Metallosupramolekulare Kationen adsorbieren geordnet auf einer Kupferoberfläche, die zuvor mit einer Schicht aus Chloridionen modifiziert wurde. Diese Anionenschicht wirkt

als Templat zweiter Ordnung, dessen Wechselwirkungen mit dem Kationen den Adsorptionsprozess bestimmen (siehe Schema).

Vier Isomere der Formel H_3PSi (**1–4**) wurden durch Matrixisoliations-Spektroskopie direkt nachgewiesen. Das n-Addukt **1** entsteht durch Cokondensation von Siliciumatomen mit Phosphan, anschließende Bestrahlung führt zu **2**, **3** und **4**. Die Strukturen wurden durch Vergleich der experimentellen und berechneten IR-Spektren aufgeklärt.



P-Si-Verbindungen

J. Glatthaar, G. Maier* — 1314–1317

Reaktion von atomarem Silicium mit Phosphan: eine matrix-spektroskopische Studie

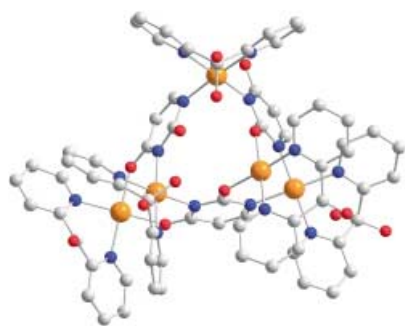
Netze mit Clustern als Spacern: Chirale, heterometallische Koordinationspolymere (siehe Bild) können gezielt durch Kombination des chiralen (2S,3S)-1,2,3,4-Tetraaminobutan-Liganden mit einem labilen zweiwertigen Übergangsmetallkation wie Cu^{2+} und einem mehrkernigen Rhenium-Chalkogenid-Cyano-Cluster erhalten werden.



Chirale Festkörperstrukturen

Y. V. Mironov, N. G. Naumov, K. A. Brylev, O. A. Efremova, V. E. Fedorov,* K. Hegetschweiler* — 1317–1321

Rhenium-Chalkogenid-Cyano-Cluster, Cu^{2+} und 1,2,3,4-Tetraaminobutan als molekulare Bausteine für chirale Koordinationspolymere



Erkannt und komplexiert: Ein neuartiger Typ von Metallocalixarenen für molekulare Erkennungsprozesse wurde synthetisiert. Die selbstaggregierenden Platin(II)-Makrocyclen sind aus Cisplatin-Analoga mit tertiären Aminliganden und der Nucleobase Uracil oder Thymin aufgebaut (siehe Bild; rot O, blau N, orange Pt). Die fünfkernigen Komplexbationen weisen eine asymmetrische Grundstruktur auf und binden Anionen durch supramolekulare Wechselwirkungen.

Metallocalixarene

M. J. Rauterkus, B. Krebs* — 1321–1324

Fünfkernige Platin(II)-Makrocyclen mit Nucleobasen



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

14/2004 11. März Erscheinungstermin: 26. März
15/2004 18. März Erscheinungstermin: 2. April

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

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

Service

Stichwortregister — 1326

Autorenregister — 1327

Stellenanzeigen — A27

Vorschau — 1329