

Angewandte EarlyView®

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

B. Giese,* B. Carl, T. Carl, T. Carell,* C. Behrens, U. Hennecke,
O. Schiemann,* E. Feresin:

Excess Electron Transport Through DNA: A Single Electron Repairs More Than One UV-Induced Lesion

DOI: 10.1002/ange.200353264

Online veröffentlicht: 9. März 2004

A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud,
G. Christou*:

Giant Single-Molecule Magnets: A $\{\text{Mn}_{84}\}$ Torus and Its Supramolecular Nanotubes

DOI: 10.1002/ange.200353352

Online veröffentlicht: 9. März 2004

D. Sellmann, R. Prakash,* F. W. Heinemann, M. Moll,
M. Klimowicz:

Heterolytic Cleavage of H_2 at a Sulfur-Bridged Dinuclear Ruthenium Center

DOI: 10.1002/ange.200453717

Online veröffentlicht: 9. März 2004

B. Kiran, X. Li, H.-J. Zhai, L.-F. Cui, L.-S. Wang*:
[SiAu₄]: Aurosilane

DOI: 10.1002/ange.200353602

Online veröffentlicht: 11. März 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

B. Trost erhält Arthur C. Cope

Award ————— 1646

S. J. Miller mit Arthur C. Cope Scholar

Award ausgezeichnet ————— 1646

Arthur C. Cope Senior Scholar Award an

G. Posner ————— 1646

Bücher

Handbook of Radioactivity

Analysis ————— 1647

Michael F. L'Annunziata

rezensiert von J. F. Diehl

Chiral Reagents for Asymmetric

Synthesis ————— 1647

Leo A. Paquette

rezensiert von F. Glorius

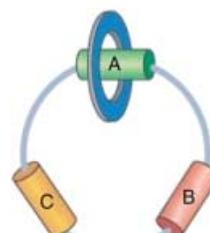
Highlights

Molekulare Maschinen

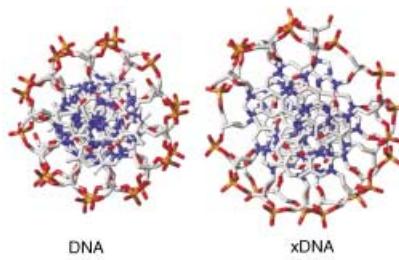
C. P. Mandl, B. König* ————— 1650–1652

Chemie mit Bewegung – molekulare „Motoren“ mit Vorzugsdrehrichtung

Links herum oder rechts herum? Diese Frage wird für Maschinen auf molekularer Ebene durch kinetische Kontrolle der verschiedenen Wege ins neue Minimum entschieden. Anhand von drei Beispielen wird verdeutlicht, wie sich dies realisieren lässt. Das Bild zeigt einen molekularen Rotor, dessen großer Makrocyclus drei Bindungsstellen hat, entlang derer sich der kleine Makrocyclus bewegt.



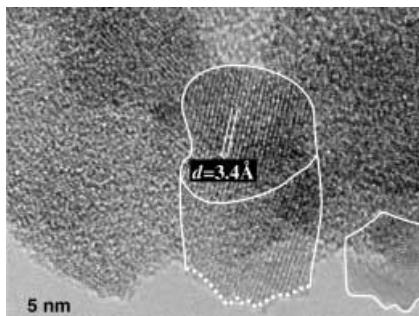
Ach du dicke DNA! Kürzlich wurde der Aufbau einer artifiziellen xDNA-Doppelhelix mit vergrößertem Durchmesser beschrieben. Das Paarungssystem basiert auf Nucleobasenanaloga, die die natürlichen Watson-Crick-Bindungsstellen erhalten, kombiniert mit größeren aromatischen Oberflächen. Das Bild zeigt eine Aufsicht auf DNA und xDNA.



DNA-Strukturen

A. Marx,* D. Summerer — **1653 – 1654**

Eine DNA-Doppelhelix mit größerem Durchmesser



Keine komplexe, sondern ein einfache Zusammensetzung kennzeichnet die strukturell definierten Katalysatoren, die als anorganische Polymere synthetisiert werden. Bei dem im Bild gezeigten Material handelt es sich um supramolekular geordnetes Molybdänoxid.

Kurzaufsätze

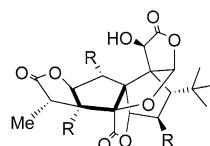
Anorganische Synthese

R. Schlögl,*
S. B. Abd Hamid* — **1656 – 1667**

Nanokatalyse: alter Wein aus neuen Schläuchen oder etwas wirklich Neues?

Dieses Baumes Blatt. Die pharmakologische Wirkung von Extrakten aus *Ginkgo biloba* – dem Ginkgobaum – beruht auf strukturell einzigartigen Komponenten: den Ginkgoliden (siehe Struktur; R = H oder OH) und Bilobalid. Ihre Chemie und Biologie, einschließlich Biosynthese, Totalsynthese, Struktur-Aktivitäts-Beziehun-

gen und pharmakologischer Wirkungen, werden beschrieben.

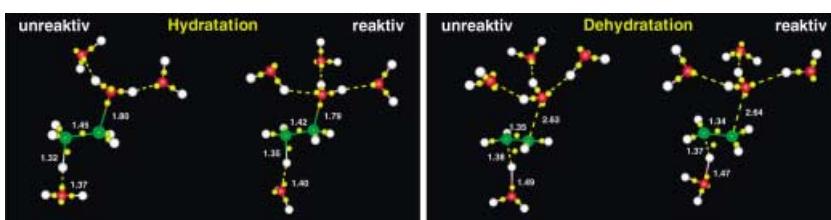


Aufsätze

Naturstoffchemie

K. Strømgaard,*
K. Nakanishi* — **1670 – 1689**

Chemie und Biologie von Terpentrilactonen aus *Ginkgo biloba*



Die spezifische Solvens-Koordination (siehe Bild) ist entscheidend für die Einleitung reaktiver Schritte in der reversiblen Protonen-vermittelten Hydratation von

Ethylen in wässriger Phase. Eine atomistische Beschreibung der Solvatation der reaktiven Spezies wurde durch diese Ab-initio-Moleküldynamikstudie möglich.

Zuschriften

Protonentransport

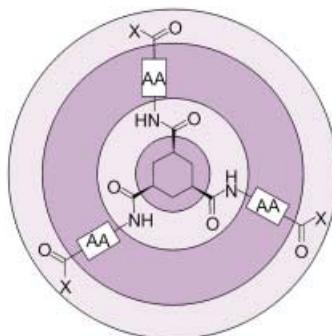
T. S. van Erp, E. J. Meijer* — **1692 – 1694**

Proton-Assisted Ethylene Hydration in Aqueous Solution

Modulare Hydrogelbildner

K. J. C. van Bommel,* C. van der Pol,
I. Muizebelt, A. Friggeri, A. Heeres,
A. Meetsma, B. L. Feringa,
J. van Esch* **1695–1699**

Responsive Cyclohexane-Based Low-Molecular-Weight Hydrogelators with Modular Architecture

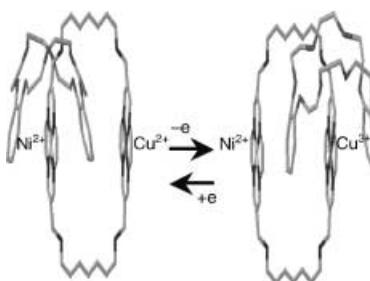


pH-empfindliche Gele: Durch Kupplung von Aminosäure-Substituenten an ein Cyclohexangerüst erhält man niedermolekulare Verbindungen, die in sehr niedrigen Konzentrationen Wasser gelieren. Ihr modularer Aufbau (siehe Bild; AA = Aminosäure(n), X = hydrophiler Substituent, hydrophobe Regionen violett, hydrophile Regionen rosa) ermöglicht die Abstimmung des thermisch und pH-induzierten Gel-Sol-Übergangs.

Molekulare Funktionseinheiten

B. Korybut-Daszkiewicz,* A. Więckowska,
R. Bilewicz,* S. Domagała,
K. Woźniak* **1700–1704**

An Electrochemically Controlled Molecular Shuttle

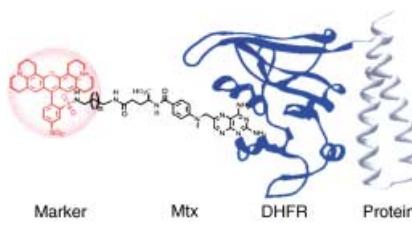


Die Krone an sich gerissen: In einem heterozweikernigen Übergangsmetall[2]-catenan findet eine kontrollierte intramolekulare Bewegung der Krone um den Ring statt. Zunächst um das Ni-Zentrum angeordnet, wandert die Krone im elektrischen Potential hin zum Cu-Zentrum (siehe Bild).

Proteinmarkierungen

L. W. Miller, J. Sable, P. Goelet,
M. P. Sheetz,
V. W. Cornish* **1704–1707**

Methotrexate Conjugates: A Molecular In Vivo Protein Tag

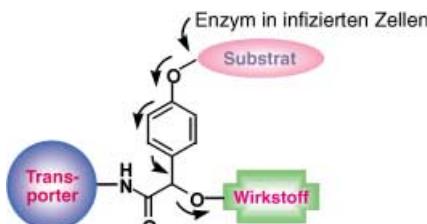


Die Fluoreszenzmarkierung von Proteinen in lebenden Zellen ist essenziell für zellbiologische Untersuchungen. Eine auf der Wechselwirkung zwischen der Dihydrofölat-Reduktase (DHFR) und Methotrexat (Mtx) beruhende Methode eignet sich generell zur Proteinmarkierung mit Fluoreszenzfarbstoffen oder kleinen funktionalen Molekülen *in vivo* (siehe Bild).

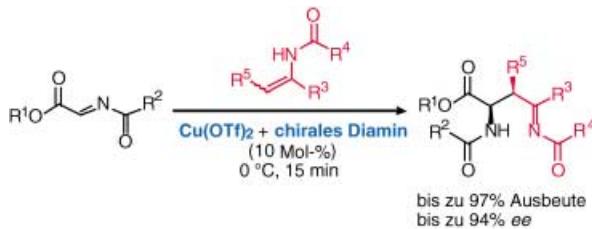
Wirkstoff-Transporter

M.-R. Lee, K.-H. Baek, H. J. Jin, Y.-G. Jung,
I. Shin* **1707–1710**

Targeted Enzyme-Responsive Drug Carriers: Studies on the Delivery of a Combination of Drugs



Doppelschlag: Mithilfe enzymresponsiver targetspezifischer Wirkstoff-Transporter (siehe Bild) wurden *E. coli*-Zellen effektiv und selektiv abgetötet. Der Transporter setzt die effektive Wirkstoffkonzentration herab, die für die Abtötung der Bakterien benötigt wird. Das System konnte so modifiziert werden, dass es eine Kombination aus zwei Wirkstoffen transportiert.



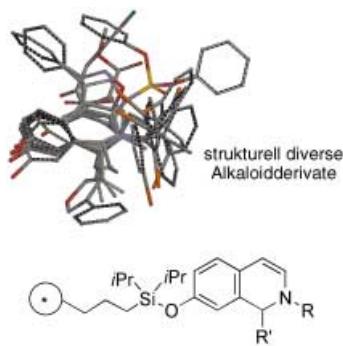
Enantioselektive Synthesen

R. Matsubara, Y. Nakamura,
S. Kobayashi* ————— 1711–1713

Copper(II)-Catalyzed Highly Enantioselective Addition of Enamides to Imines: The Use of Enamides as Nucleophiles in Asymmetric Catalysis

Einen effizienten Zugang zu optisch aktiven Aminosäuren und 1,3-Diaminderivaten bietet die katalytische enantioselektive Addition von Enamiden an Iminen in Gegenwart eines chiralen Kupferkatalysa-

tors (siehe Schema). Diese Reaktion bestätigt die nucleophilen Eigenschaften von Enamiden. Der Reaktionsmechanismus und die Struktur des chiralen Katalysators werden diskutiert.

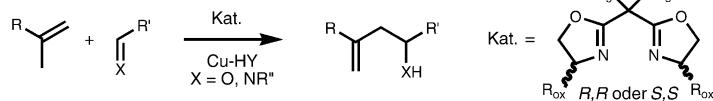


Strukturell diverse Alkaloidderivate wurden in nur drei Schritten aus einfachen Ausgangsmaterialien über eine Strategie erhalten, die auf Dihydropyridin- und Dihydroisochinolin-Zwischenstufen auf Makrokügelchen (siehe Formel) beruht. Die sonst instabile Enamin-Doppelbindung der Zwischenstufen kann eine Reihe von Reaktionen eingehen, wie Cycloadditionen, selektive Reduktionen und Alkylierungen.

Diversitäts-orientierte Synthese

S. J. Taylor, A. M. Taylor,
S. L. Schreiber* ————— 1713–1717

Synthetic Strategy toward Skeletal Diversity via Solid-Supported, Otherwise Unstable Reactive Intermediates



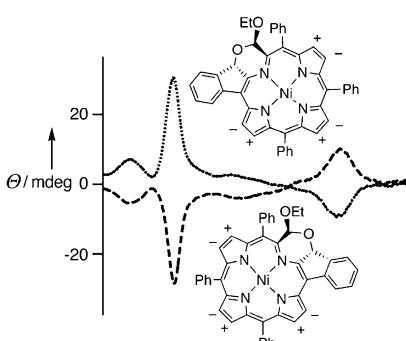
Enthusiastisch: Die ersten heterogen katalysierten enantioselektiven Carbonyl-En- und Imino-En-Reaktionen bieten einfache Alternativen zur Synthese von α -Hydroxy- und α -Aminocarbonylverbindungen mit hohen Ausbeuten und Enan-

tioselektivitäten. Als Katalysator dient ein Bis(oxazolin)-modifiziertes CuH-Zeolith-Y(Cu-HY)-System (siehe Schema; $\text{R}_{\text{ox}} = \text{CH}_3, \text{H}; \text{R}_{\text{brg}} = \text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_3$), das leicht zurückgewonnen werden kann.

Immobilisierte Katalysatoren

N. A. Caplan, F. E. Hancock,
P. C. Bulman Page,
G. J. Hutchings* ————— 1717–1720

Heterogeneous Enantioselective Catalyzed Carbonyl- and Imino-Ene Reactions using Copper Bis(Oxazoline) Zeolite Y



Chirale Konformere: Die Reaktion einer racemischen Mischung von (Secochlorinato)nickel(II) mit Cholesterin führt zu trennbaren Diastereomeren eines porphyrinoiden Chromophors mit einer direkten Bindung zwischen der β -Porphyrin- und der *o*-Phenylposition. Der Austausch der Cholesterylseitenkette gegen eine Ethylgruppe ergibt die enantiomeren Konformere des gewellten Makrocyclus (siehe Bild).

Chiralität

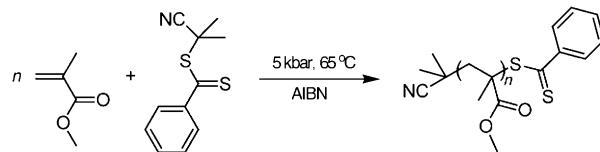
H. W. Daniell, C. Brückner* ————— 1720–1723

Enantiomeric Resolution of a Ruffled Porphyrinoid

Lebende Polymerisationen

J. Rzayev, J. Penelle* ————— 1723–1726

HP-RAFT: A Free-Radical Polymerization Technique for Obtaining Living Polymers of Ultrahigh Molecular Weights



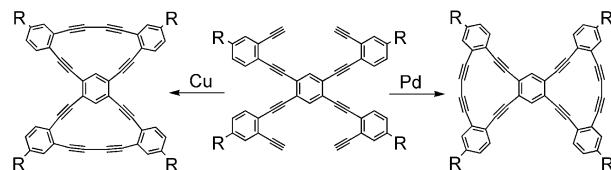
Poly(methylmethacrylate) mit sehr hohen Molekulargewichten ($> 10^6$) und einer engen Molekulargewichtsverteilung ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.2$) wurden durch kontrollierte lebende Radikalpolymerisation unter

hohem Druck erhalten (5 kbar; siehe Schema, AIBN = 2,2'-Azobis(isobutyronitril)). Der Prozess läuft unter Bedingungen ab, die sich für die industrielle Maßstabsvergrößerung eignen.

Homokupplung von Alkinen

J. A. Marsden, J. J. Miller,
M. M. Haley* ————— 1726–1729

Let the Best Ring Win: Selective Macrocycle Formation through Pd-Catalyzed or Cu-Mediated Alkyne Homocoupling



Konkurrenz belebt das Geschäft: Bei der Synthese von Makrocyclen mit Diacetylen-Einheiten bietet die Pd-katalysierte Homokupplung eine Alternative zur konventionellen Cu-vermittelten Reaktion.

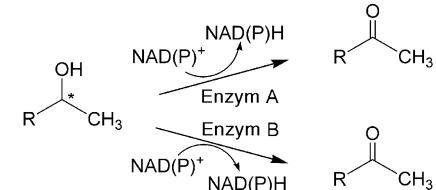
Die gleiche Ausgangsverbindung ergibt mit Cu(OAc)₂ das Bis[15]annulen, mit [PdCl₂(dppe)]/I₂ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) hingegen selektiv das Bis[14]annulen (siehe Schema).

Enantioselektivität

Z. Li,* L. Bütkofer,
B. Witholt ————— 1730–1734

High-Throughput Measurement of the Enantiomeric Excess of Chiral Alcohols by Using Two Enzymes

Schnelle ee-Bestimmung: In einer empfindlichen Hochdurchsatzmethode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee) chiraler Alkohole wird der Alkohol mit den Alkoholdehydrogenasen A und B enantioselektiv oxidiert (siehe Schema). Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden UV-spektroskopisch anhand der Bildung von NAD(P)H gemessen und der ee-Wert aus den Reak-

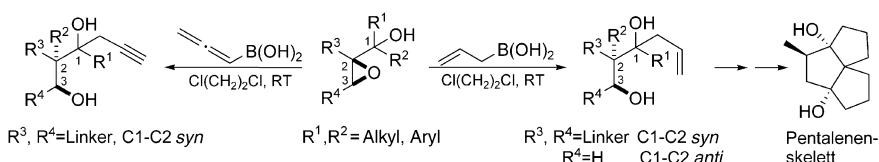


tionsgeschwindigkeiten und den kinetischen Konstanten der Enzyme berechnet.

Stereoselektive Synthesen

X.-D. Hu, C.-A. Fan, F.-M. Zhang,
Y. Q. Tu* ————— 1734–1737

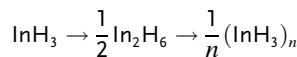
A Tandem Semipinacol Rearrangement/Alkylation of α -Epoxy Alcohols: An Efficient and Stereoselective Approach to Multifunctional 1,3-Diols



Drei benachbarte Stereozentren, zwei davon mit einem quaternär substituierten Kohlenstoffatom, werden durch eine Tandem-Semipinacol-Umlagerung/Alky-

lierung von α -Epoxyalkoholen mit RB(OH)₂ effizient und stereoselektiv aufgebaut (siehe Schema).

Bei Reaktionen laserabgelöster Indiumatome mit Wasserstoff beobachtet man scharfe IR-Absorptionsbanden von InH-Intermediaten. Die Einstrahlung bei 193 nm begünstigt die Weiterreaktion zu monomerem Indan (InH_3). Beim Tempern konnte zunächst die Existenz von In_2H_6 bestätigt werden, bevor die scharfen

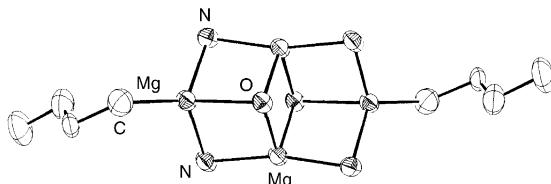


Banden durch eine breite IR-Bande um 1460 cm^{-1} ersetzt wurden, die festem Indan ($\text{InH}_3)_n$ zugeordnet wurde (siehe Gleichung).

Matrixisolation

L. Andrews,* X. Wang — 1738–1741

Infrared Spectra of Indium Hydrides in Solid Hydrogen and of Solid Indane



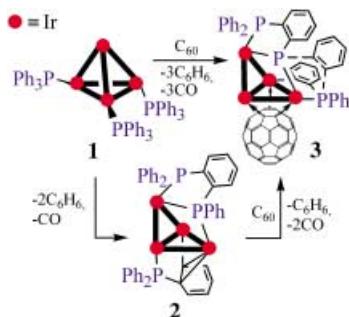
Inverse Krönung: Beschrieben wird die erste inverse Homometall ($\text{Mg}-\text{Mg}'$)-Kronenverbindung (siehe Bild). Ihre Synthese

basiert auf der Isovalenzbeziehung zwischen Alkalimetallionen und $(\text{BuMg})^+$.

Inverse Kronenverbindungen

E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,* S. Weatherstone — 1741–1744

Synthesis and Crystal Structure of $\{[\text{nBuMg}(\mu\text{-TMP})_2]\}$ and of a Homometallic Inverse Crown in Tetranuclear $\{[\text{nBuMg}_2[\mu\text{-N(H)}\text{Dipp}]_2(\mu_3\text{-OnBu})_2]\}$

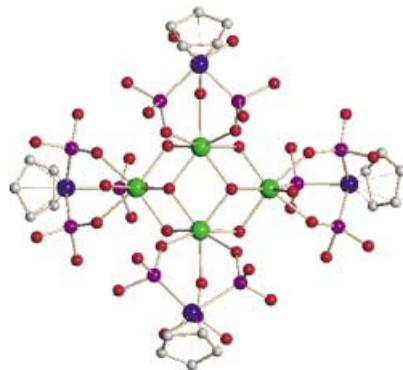


Stufenweise entstehen die Di- und Triphosphane **2** bzw. **3** in Gegenwart von C_{60} aus $[\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**). Der multifunktionelle C_{60} -Ligand spielt eine entscheidende Rolle bei der Umwandlung der drei PPh_3 -Liganden zum Triphosphanliganden $\mu_3\text{-PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(\eta^1\text{-o-C}_6\text{H}_4)$ in einer Abfolge von *ortho*-Phosphanierungen und *ortho*-Metallierungen am Ir_4 -Clusterkern.

Phosphanliganden

B. K. Park, M. A. Miah, G. Lee, Y.-J. Cho, K. Lee, S. Park, M.-G. Choi, J. T. Park* — 1744–1746

Novel [60]Fullerene-Assisted *ortho*-Phosphanation on a Tetrairidium Butterfly Framework



Wasserlöslich und stabil: Die Behandlung von Zirconylnitrat mit dem tripodalen Kläui-Sauerstoffliganden in verdünnter Salpetersäure führt zu einer wasserlöslichen, vierkernigen hydroxoverbrückten Zr^{IV} -Verbindung (siehe Bild; C grau, O rot, P lila, Co blau, Zr grün), die mit einem Phosphodiester zu einem Zr^{IV} -Phosphat-Cubancluster reagiert.

Clusterverbindungen

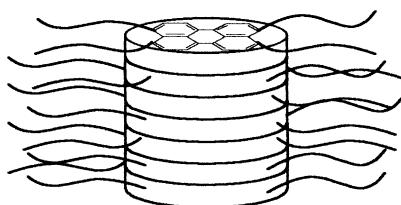
Q.-F. Zhang, T. C. H. Lam, E. Y. Y. Chan, S. M. F. Lo, I. D. Williams, W.-H. Leung* — 1747–1750

A Water-Soluble Tetranuclear Zr^{IV} Compound Supported by the Kläui Tripodal Ligand: A Model of Zr^{IV} in Aqueous Media

Selbstorganisation in Wasser

A. Arnaud, J. Belleney, F. Boué,
L. Bouteiller,* G. Carrot,
V. Wintgens **1750–1753**

Aqueous Supramolecular Polymer
Formed from an Amphiphilic Perylene
Derivative



Stapel- und hydrophobe Wechselwirkungen sind die treibenden Kräfte bei der reversiblen Selbstorganisation eines amphiphilen Perylenderivats in Wasser zu einem linearen Polymer (siehe Bild). Die Struktur der Polymere wurde durch Neutronenkleinkinkelstreuung und die Stärke der Assoziation durch NMR- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt.

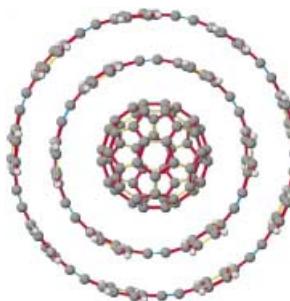


Einschlussverbindungen

T. Kawase,* K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai,
M. Oda* **1754–1756**

Onion-Type Complexation Based on
Carbon Nanorings and a Buckminster-
fullerene

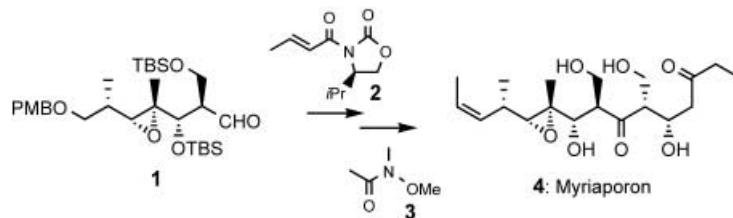
An **Matroschka-Puppen** erinnernde Multieschlussverbindungen wurden in unpolaren organischen Lösungsmitteln aus Kohlenstoff-Nanoringen und einem C₆₀-Molekül hergestellt (siehe Bild). Eine Untersuchung dieser Strukturen zeigt, dass sich die elektronischen Eigenschaften planarer und gekrümmter konjugierter Systeme beträchtlich unterscheiden.



Totalsynthesen

M. Pérez, C. del Pozo, F. Reyes,
A. Rodríguez, A. Francesch,
A. M. Echavarren,*
C. Cuevas* **1756–1759**

Total Synthesis of Natural Myriaporones



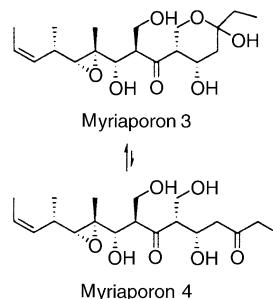
Die relative und die absolute Konfiguration der cytotoxischen Myriaporone (z. B. 4) wurde über ihre Totalsynthese aus dem Aldehyd 1 bestimmt. Schlüsselschritte

sind Aldolreaktionen mit dem Oxazolidinon 2 und dem Weinreb-Amid 3. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, PMB = *p*-Methoxybenzyl.

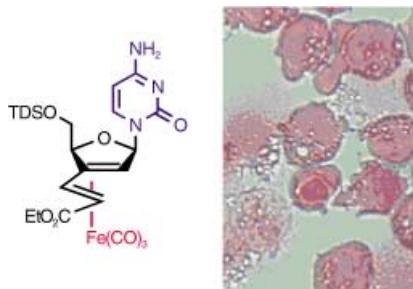
Totalsynthesen

K. N. Fleming, R. E. Taylor* **1760–1762**

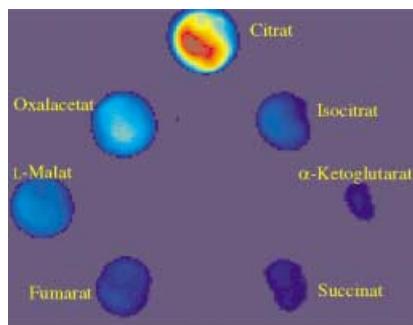
Total Synthesis and Stereochemical
Assignment of Myriaporones 1, 3, and 4



Zwei stereoselektive Aldolreaktionen, eine Nitriloxid-Cycloaddition und eine stereoselektive Epoxidierung sind die Schlüsselschritte in der Totalsynthese der Myriaporone 1, 3 und 4 (siehe Schema). Die Synthese ermöglicht erstmals die eindeutige Zuordnung der stereogenen Zentren dieser Verbindungen.



Metallorganische Verbindungen als biologische Wirkstoffe: Die stereoselektive Synthese eisenhaltiger Nucleosidanaloge gelingt in wenigen Schritten aus einfachen Kohlenhydraten. Die Produkte lösen bei Tumorzellen den programmierten Zelltod (Apoptose) aus. Das Bild zeigt die typischen morphologischen Merkmale bei apoptotischen BJAB-Tumorzellen.



Wir haben ein Bild! Citrat und andere Zwischenstufen des Citrat-Zyklus lassen sich durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie unter Verwendung eines Eu³⁺-Tetracyclin-Komplexes als Fluoreszenzsonde bildlich darstellen (siehe Bild). Die zeitliche Auflösung ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Zwischenstufen ohne den Einsatz von Enzymen.

Tumorthерапеутика

D. Schlawe, A. Majdalani, J. Velcicky,
E. Heßler, T. Wieder,* A. Prokop,*
H.-G. Schmalz* **1763 – 1766**

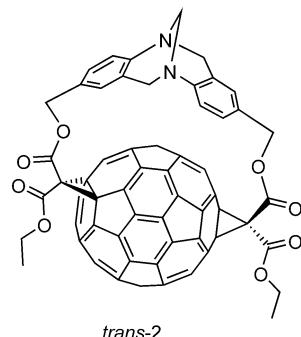
Eisenhaltige Nucleosidanaloge mit apoptoseinduzierender Wirksamkeit

Citrat-Zyklus

Z. Lin, M. Wu, M. Schäferling,
O. S. Wolfbeis* **1767 – 1770**

Fluoreszenz-Imaging von Citrat und anderen Zwischenprodukten des Citrat-Zyklus

Zwei prominente Moleküle verknüpft:
Ausgehend von Bismalonat-Derivaten der Trögerschen Base wurden C₆₀-Bisaddukte mit *trans*-1-, *trans*-2- und *trans*-4-Additionsmustern (siehe z. B. Struktur) regio- und diastereoselektiv in hohen Ausbeuten hergestellt. Mit enantiomerenreinen Spacern gelang darüber hinaus die selektive Synthese der beiden Enantiomere eines C₆₀-Bisaddukts mit dem inhärent chiralen *trans*-2-Additionsmuster.



Fullerene

S. Sergeyev, F. Diederich* **1770 – 1773**

Regio- und stereoselektive spacer-gesteuerte Fernfunktionalisierung von C₆₀ durch Derivate der Trögerschen Base



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

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 **1774**

Autorenregister **1775**

Bezugsquellen **A31 – A34**

Vorschau **1777**