

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Zuschriften sowie eine Reihe von hier nicht aufgeführten Aufsätzen, Highlights und Essays sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Early View.

M. P. Johansson,* D. Sundholm, J. Vaara:

Au₃₂: A 24-Carat Golden Fullerene

DOI: 10.1002/ange.200453986

Online veröffentlicht: 22. April 2004

F. Glorius,* N. Spielkamp, S. Holle, R. Goddard, C. W. Lehmann:

Effiziente asymmetrische Hydrierung von Pyridinen

DOI: 10.1002/ange.200453942

Online veröffentlicht: 26. April 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.

Web Sites

<http://www.organische-chemie.ch/> 2522 Organische Chemie – bunte Mischung

K. Muñiz

Bücher

Electron Spin Resonance Spectroscopy of
Organic Radicals 2523 Fabian Gerson, Walter Huber

rezensiert von H.-G. Korth

Peptides and Proteins 2524 Shawn Doonan

rezensiert von A. G. Beck-Sickinger

Maßmenschen 2524 Ernst Schwenk

rezensiert von D. Linke

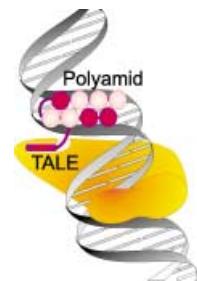
Highlights

Regulation der Genexpression

K. Schmitz, U. Schepers* — 2526–2529

Polyamide als artificielle Transkriptionsfaktoren: neue Hilfsmittel der molekularen Medizin?

Die Fehlregulation von Genen führt oft zu schweren Störungen in der Entwicklung von Organismen oder zu unkontrolliertem Zellwachstum, etwa bei Krebs. Daher wurden künstliche Transkriptionsfaktoren entwickelt, die die Expression der betroffenen Gene regulieren können, um die normale Zellregulation wieder herzustellen. Dervan et al. synthetisierten mehrere DNA bindende Polyamide, die ein großes Potenzial zur Behandlung solcher Erkrankungen haben.



Analysemethoden

U. Karst* — 2530–2532

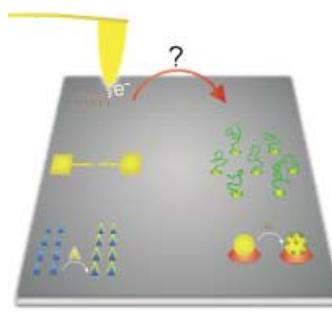
Elektrochemie/Massenspektrometrie (EC/MS) – eine Technik für Metabolismusstudien und die Untersuchung von Reaktionsmechanismen

Kombiniere: Die Kopplung von Elektrochemie und Massenspektrometrie (EC/MS) eröffnet neue Möglichkeiten für die Analytik – nicht nur in der Biochemie bei der Untersuchung von Naturstoffen und Metabolismen, sondern auch beim Screening kombinatorischer Bibliotheken

und bei der Charakterisierung von Übergangsmetallverbindungen. Funktionsweise, Anwendungsbreite und Perspektiven der wichtigsten aktuellen EC/MS-Methoden sind das Thema dieses Highlights.

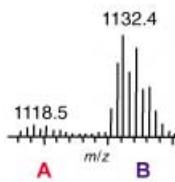
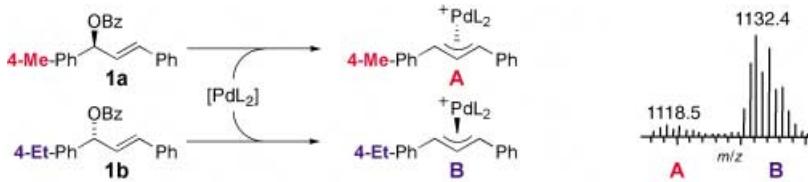
Aufsätze

Je kleiner, desto besser: Rastersonden-techniken ebnen den Weg für die Herstellung kleinster Bauelemente. Dieser Aufsatz stellt mit der Oxidation durch Rastersondenlithographie ein erfolgversprechendes Verfahren für die Erzeugung von Nanostrukturen mit chemischen Funktionalitäten vor.

**Nanolithographie**

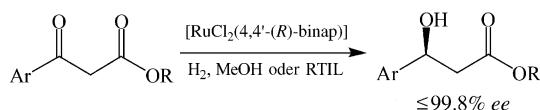
D. Wouters, U. S. Schubert* 2534–2550

Nanolithographie und Nanochemie:
Sondentechniken zur Strukturierung
und chemischen Modifizierung von
Nanobaulementen



Die Enantioselektivität chiraler Palladium-Katalysatoren bei der kinetischen Racematspaltung von Allylestern kann durch massenspektrometrische Bestimmung der Allyl-Pd-Intermediate **A** und **B** ermittelt werden, die aus den Pseudo-

enantiomeren **1a** bzw. **1b** entstehen. Im Unterschied zu konventionellen Screeningmethoden, die auf Produktanalyse beruhen, eignet sich dieses Verfahren zum Simultanscreening von Katalysator-mischungen in Lösung.



Chirale Diphosphane mit einstellbaren elektronischen und sterischen Eigen-schaften sind geeignete Liganden in der asymmetrischen Hydrierung von β -Aryl-ketoestern (bis zu 99.8 % ee). Die ausgezeichnete Performance dieser binap-Deri-

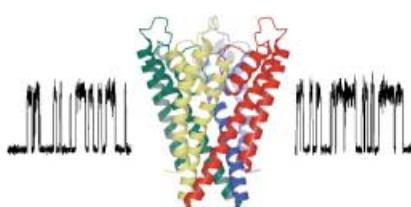
vate beruht auf bemerkenswerten 4,4'-Substituenteneffekten. Die hoch enantioselektiven Ru-Katalysatoren konnten in ionischen Raumtemperaturflüssigkeiten (RTILs) immobilisiert werden.

Asymmetrische Synthesen

A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin* 2555–2558

Remarkable 4,4'-Substituent Effects on Binap: Highly Enantioselective Ru Catalysts for Asymmetric Hydrogenation of β -Aryl Ketoesters and Their Immobilization in Room-Temperature Ionic Liquids

Selektive Ionenleitungseigenschaften in Lipidmembranen wurden bei einer semi-synthetischen KcsA-Kaliumkanalmutante (A98G) mit der Fähigkeit zur Kanalöffnung gefunden. Damit ist nun es möglich, die Ionenleitung durch einen K^+ -Kanal durch chemische Modifikation der Hauptkettenatome des Selektivitätsfilters zu untersuchen. Gezeigt ist die Struktur und das Einzelkanalverhalten des semi-synthetischen K^+ -Kanals.

**Ionenkanäle**F. I. Valiyaveetil, M. Sekedat, T. W. Muir,*
R. MacKinnon* 2558–2561

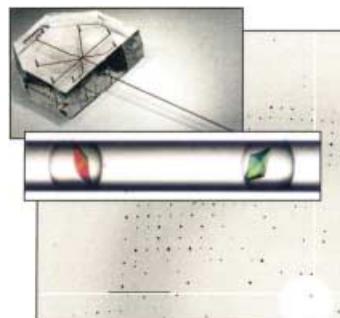
Semisynthesis of a Functional K^+ Channel



Kristallzüchtung

B. Zheng, J. D. Tice, L. S. Roach,
R. F. Ismagilov* **2562–2565**

A Droplet-Based, Composite PDMS/Glass Capillary Microfluidic System for Evaluating Protein Crystallization Conditions by Microbatch and Vapor-Diffusion Methods with On-Chip X-Ray Diffraction



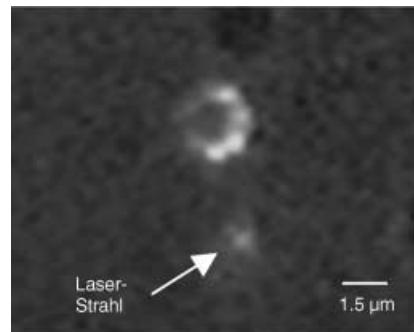
Aus einem Tröpfchen: Proteine können mit Mikrobatch- und Dampfdiffusions-techniken in PDMS/Glas-Kompositbau-teilen aus Volumina von wenigen Nano-litern kristallisiert werden (PDMS = Poly-dimethylsiloxan). Die Qualität der Kris-talle kann direkt mithilfe von On-Chip-Röntgenbeugung beurteilt werden (siehe Bild).

Beschichtete SiO₂-Mikropartikel

G. McNay, F. T. Docherty, D. Graham,
W. E. Smith,* P. Jordan, M. Padgett,
J. Leach, G. Sinclair, P. B. Monaghan,
J. M. Cooper **2566–2568**

Visual Observations of SERRS from Single Silver-Coated Silica Microparticles within Optical Tweezers

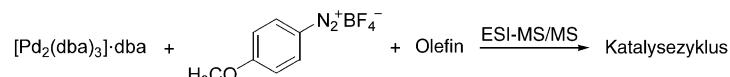
Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Streuung (SERRS, surface-enhanced resonance Raman scattering) ist eine weitaus effizientere Methode für die Detektion von Einzelmolekülen als die Raman-Spektroskopie. Mithilfe von Laserpinzetten wurden starke kurzelebige SERRS-Emissionen (< 100 ms) einzelner, teilweise mit Silber und einem Farbstoff beschichteter Mikropartikel beobachtet (siehe Bild).



Reaktive Intermediate

A. A. Sabino, A. H. L. Machado,
C. R. D. Correia,
M. N. Eberlin* **2568–2572**

Probing the Mechanism of the Heck Reaction with Arene Diazonium Salts by Electrospray Mass and Tandem Mass Spectrometry



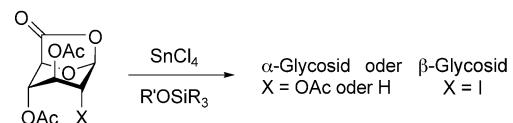
Ionische Schlüsselintermediate in der Heck-Reaktion von Arendiazoniumsalzen wurden mit ESI-MS/MS abgefangen und strukturell charakterisiert. Durch Elektrospray-Ionisation können die ionischen

Spezies zerstörungsfrei in die Gasphase überführt werden. Ein Katalysezyklus wird vorgeschlagen, der alle in der Reaktion abgefangenen kationischen Pd-Spezies umfasst (siehe Schema).

Stereoselektive Glycosidsynthese

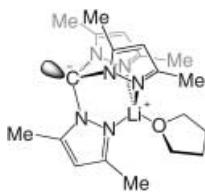
M. Poláková, N. Pitt, M. Tosin,
P. V. Murphy* **2572–2575**

Glycosidation Reactions of Silyl Ethers with Conformationally Inverted Donors Derived from Glucuronic Acid: Stereoselective Synthesis of Glycosides and 2-Deoxyglycosides



Der Donor entscheidet: Die durch Zinn(IV)-chlorid katalysierte Kupplung von Silylethern an Glucuronsäurederivate als Donoren (siehe Schema) belegt, dass Silylether deutlich bessere Aczeptoren sind als die entsprechenden Alkohole oder

Phenole. Die Reaktionen sind hoch stereoselektiv und von der Struktur des Donors abhängig und liefern 1,2-*trans*- und 1,2-*cis*-(Desoxy)glycoside in akzeptablen bis ausgezeichneten Ausbeuten.



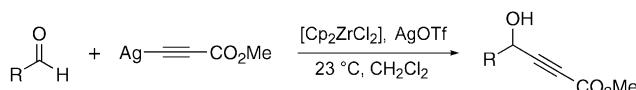
Das passende Zaumzeug in Form einer intramolekularen Chelatisierung des Lithiumkations bei fehlender π -Delokalisation

sation führte zur ersten monomeren Organolithiumverbindung mit einem freien tetraedrischen Carbanionenzentrum (siehe Strukturformel). Die zwitterionische Struktur im Festkörper bleibt in Lösung erhalten. Es liegen lediglich schwache elektrostatische $\text{Li}^+ \cdots \text{C}^-$ -Wechselwirkungen und keine direkten Li-C-Kontakte vor, sodass keine „klassische“ Aggregation auftritt.

Pyramidale Carbanionen

F. Breher,* J. Grunenberg, S. C. Lawrence, P. Mountford, H. Rüegger — 2575–2578

A Monomeric Organolithium Compound Containing a Free Pyramidal Carbanion in Solution and in the Solid State



Die Eleganz des Silbers zeigt sich in der Alkylierung funktionalisierter Aldehyde und Ketone. Silberacetylide von Alkinylpropiolaten addieren in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ und AgOTf an Carbonylverbin-

dungen (siehe Schema), wobei sowohl basen- als auch säureempfindliche funktionelle Gruppen toleriert werden. Tf = Trifluormethansulfonyl.



Metalcluster in einer Proteinkapsel: Solche *in situ* durch chemische Reduktion von Palladium(II)-Ionen im Apoferritin-Käfig erzeugte Cluster ermöglichen grö-

ßenselektive Olefin-Hydrierungen wegen der durch die Ferritinkanäle bedingten Größenlimitierung (siehe Schema).

Alkylierungen

S. P. Shahi, K. Koide* — 2579–2581

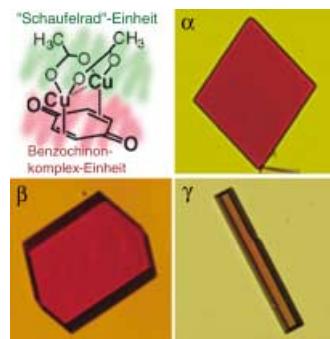
A Mild Method for the Preparation of γ -Hydroxy- α,β -Acetylenic Esters

Hydrierungskatalysatoren

T. Ueno,* M. Suzuki, T. Goto, T. Matsumoto, K. Nagayama, Y. Watanabe* — 2581–2584

Size-Selective Olefin Hydrogenation by a Pd Nanocluster Provided in an Apo-Ferritin Cage

Drei supramolekulare Isomere, $[\text{Cu}_2^{\text{l}}(\mu_4\text{-BQ})(\mu_2\text{-OAc})_2]_n$ (α -Phase), $[\text{Cu}_2^{\text{l}}(\mu_3\text{-BQ})(\mu_2\text{-OAc})(\mu_3\text{-OAc})]_n$ (β -Phase) und $[\text{Cu}_2^{\text{l}}(\mu_2\text{-BQ})(\mu_3\text{-OAc})_2]_n$ (γ Phase), kristallisieren unter Anwendung des gezeigten metallorganischen Bausteins – der zwei Typen supramolekularer Synthons enthält – aus dem gleichen Lösungsmittel. BQ = Benzochinon.



Koordinationspolymere

S. Masaoka, D. Tanaka, Y. Nakanishi, S. Kitagawa* — 2584–2588

Reaction-Temperature-Dependent Supramolecular Isomerism of Coordination Networks Based on the Organometallic Building Block $[\text{Cu}_2^{\text{l}}(\mu_2\text{-BQ})(\mu_2\text{-OAc})_2]$

Proteinsynthesen

D. Bang, S. B. H. Kent* — 2588–2592

A One-Pot Total Synthesis of Crambin



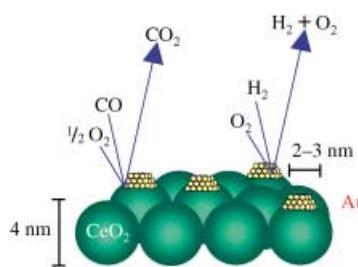
Zeitsparend: Die Eintopfsynthese von Crambin (siehe Struktur) liefert nach nur zwei Tagen und einem einzigen abschließenden Reinigungsschritt ca. 40% Gesamtausbeute an hochreinem Protein. Durch native chemische Ligation werden dabei drei nichtgeschützte Peptidsegmente verknüpft. Die Polypeptidkette faltet sich auch ohne Zwischenreinigung zur 3D-Struktur.



Gold-Katalyse

S. Garretin, P. Concepción, A. Corma,*
J. M. López Nieto,
V. F. Puntes — 2592–2594

Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude

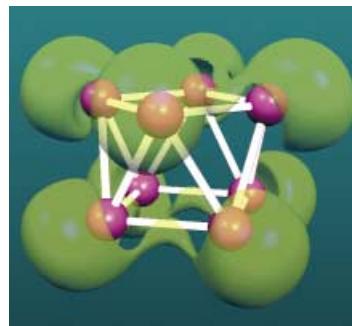


Je kleiner, je besser: Die Abscheidung von Gold auf nanokristallinen Ceriooxid-Partikeln – statt auf einem regulären Ceriooxid-Träger – erhöht die Aktivität des resultierenden Katalysators in der selektiven Oxidation von CO zu CO₂ selbst in Gegenwart von H₂ (siehe Bild) um zwei Größenordnungen.

Clusterverbindungen

M. Lindsjö, A. Fischer,
L. Kloo* — 2594–2597

Sb₈(GaCl₄)₂: Isolation of a Homopolyatomic Antimony Cation

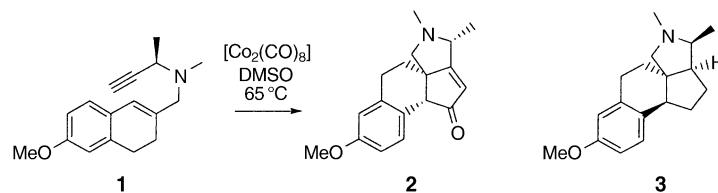


In Einklang mit den Wade-Regeln hat der Cluster Sb₈²⁺ eine nahezu perfekte quadratisch-antiprismatische Geometrie (siehe Bild). Die Titelverbindung, synthetisiert in Benzol bei Raumtemperatur, ist die erste Verbindung, die mit einem homopolyatomigen Antimonkation isoliert werden konnte; die Sb-Sb-Bindungs-längen liegen zwischen 285 und 300 pm.

Alkaloid-Synthesen

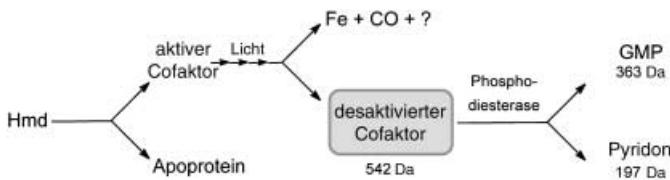
B. Jiang,* M. Xu — 2597–2600

Highly Enantioselective Construction of Fused Pyrrolidine Systems That Contain a Quaternary Stereocenter: Concise Formal Synthesis of (+)-Conessine



Ohne Schutzgruppen und unter milden Bedingungen gelingt die direkte und atomökonomische Synthese des chiralen tetracyclischen Pyrrolidins **3**. Das kompakte Vierringgerüst einschließlich seines

quartären Stereozentrums entsteht in einer hoch diastereoselektiven Pauson-Khand-Reaktion (**1**→**2**). Der Substituent an der Propargyl-Einheit bestimmt die Stereoselektivität der Cycloaddition.



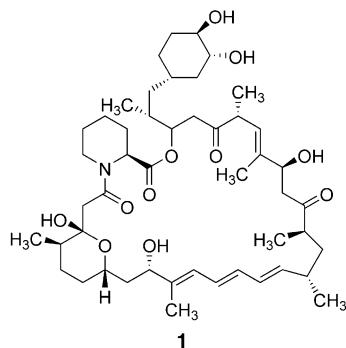
Eine Kombination von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie lieferte die entscheidenden Informationen bei der Bestimmung der Struktur einer relativ stabilen, durch Licht desaktivierte Form

des Cofaktors der Hydrogenase Hmd (siehe Schema). Den Untersuchungen zufolge ist ein Pyridon-Chromophor über eine Phosphatgruppe an GMP gebunden.

Strukturaufklärung

S. Shima, E. J. Lyon, M. Sordel-Klippert, M. Kauf, J. Kahnt, R. K. Thauer,* K. Steinbach, X. Xie, L. Verdier, C. Griesinger* **2601 – 2605**

The Cofactor of the Iron–Sulfur Cluster Free Hydrogenase Hmd: Structure of the Light-Inactivation Product

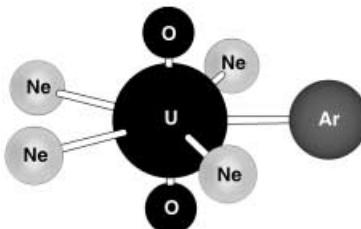


Es liegt in den Genen: Mithilfe einer Strategie mit doppelter Rekombination wurde die Bildung eines Schlüsselintermediats in der Biosynthese von Rapamycin aufgeklärt. Entfernung eines Teils des Rapamycin-Genclusters von *Streptomyces hygroscopicus* lieferte einen Stamm, der kein Rapamycin produziert. Eine Gen-Komplementierung ergab überraschenderweise, dass die Akkumulation des sonst schwer fassbaren Intermediats Prä-Rapamycin (**1**) von der Gegenwart des *rapK*-Gens abhängt.

Naturstoff-Biosynthese

M. A. Gregory, S. Gaisser, R. E. Lill, H. Hong, R. M. Sheridan, B. Wilkinson, H. Petkovic, A. J. Weston, I. Carletti, H.-L. Lee, J. Staunton, P. F. Leadlay* **2605 – 2607**

Isolation and Characterization of Pre-rapamycin, the First Macroyclic Intermediate in the Biosynthesis of the Immunosuppressant Rapamycin by *S. hygroscopicus*

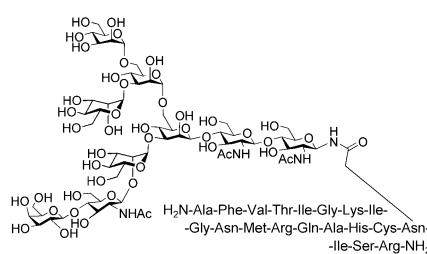


Edles Gas, gemeinses Kation: Durch Laser-Ablation erzeugte Urankationen reagieren mit O_2 zu UO_2^+ , das durch Kondensation mit einem Überschuss an Edelgas Komplexe vom Typ $[UO_2(Ng)_x]^+$ bildet ($Ng = Ne, Ar, Kr, Xe$). In Experimenten mit Edelgasmischungen werden fünf neue IR-Absorptionen gemischter $[UO_2(Ng)_x(Ng')_y]^+$ -Komplexe beobachtet, und für $Ng = Ar, Kr$ und Xe wird Fünf-fachkoordination nachgewiesen (siehe Bild).

Edelgaskomplexe

X. Wang, L. Andrews,* J. Li,* B. E. Bursten **2608 – 2611**

Significant Interactions between Uranium and Noble-Gas Atoms: Coordination of the UO_2^+ Cation by Ne, Ar, Kr, and Xe Atoms



Glycopeptide (1)

M. Mandal, V. Y. Dudkin, X. Geng, S. J. Danishefsky* **2611 – 2615**

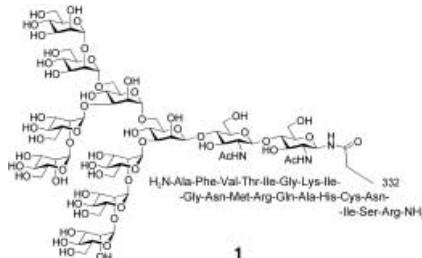
In Pursuit of Carbohydrate-Based HIV Vaccines, Part 1: The Total Synthesis of Hybrid-Type gp120 Fragments

Schlüsselschritte in der erfolgreichen Synthese von hybriden gp120-Fragmenten (siehe Bild) umfassen β -Mannosylierungen zum Aufbau des Trisaccharidkerns und eine Fragmentkupplung zur Einführung der „oberen“ High-Mannose-Einheiten.

Glycopeptide (2)

X. Geng, V. Y. Dudkin, M. Mandal,
S. J. Danishefsky* ————— 2616–2619

In Pursuit of Carbohydrate-Based HIV Vaccines, Part 2: The Total Synthesis of High-Mannose-Type gp120 Fragments—Evaluation of Strategies Directed to Maximal Convergence



Ein „schichtweiser“ Ansatz und ein „blockweiser“ Ansatz wurden zum Aufbau des High-Mannose-Glycans von gp120-Glycopeptid-Fragmenten (z. B. den High-Mannose-Konjugaten gp120^{316–335}, 1) genutzt. Das Glycan wurde nachfolgend durch direkte Aspartylierung mit den gp120-Peptidsegmenten verknüpft.

Redoxchemie von Rhodium-Komplexen

C. Laporte, F. Breher, J. Geier, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher* ————— 2621–2624

Stereochemische Kontrolle des Redoxpotentials von tetrakoordinierten Rhodium-Komplexen

Die Diastereomere des vierzähligen Liganden

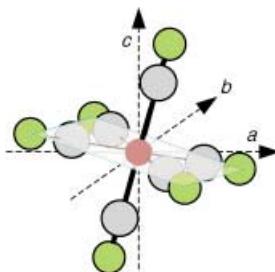
1,3-Bis[(5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl)phenylphosphanyl]propan, Bis(tropf^{Ph})propan, steuern das Redoxpotential von 16e-Rhodium(I)-Komplexen. Während das *R,S*-Isomer eine planare Struktur erzwingt, die schwer zu reduzieren ist, begünstigt das *R,R(S,S)*-Isomer eine tetraedrisch verzerrte Struktur, die leicht zu einem stabilen Rhodium(0)-Komplex reduziert werden kann (siehe Bild; Rh silber, P gelb, C schwarz, H weiß).



Spinverteilung

F. H. Köhler,*
R. Lescouëzec ————— 2625–2627

Hochauflöste Spindichteverteilung in den Preußischblau-Vorläufern Cs₂K[Fe(CN)₆] und Cs₂K[Mn(CN)₆]



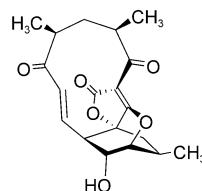
Im Hinblick auf magnetische Materialien des Typs Preußischblau wurde ¹³C- und ¹⁵N-NMR-spektroskopisch ermittelt, welcher Anteil der ungepaarten Elektronen eines einfachen Hexacyanometallats vom Metall (rot) auf die Kohlenstoff- (grau) und Stickstoffatome (grün) gelangt. Für die axialen und äquatorialen CN-Liganden kann der Betrag, das Vorzeichen und die Gestalt der Spindichte ermittelt werden. Auf den N-Atomen findet sich überraschend wenig Spin.



Naturstoffe

B. Bister, D. Bischoff, M. Ströbele, J. Riedlinger, A. Reicke, F. Wolter, A. T. Bull, H. Zähner, H.-P. Fiedler, R. D. Süssmuth* ————— 2628–2630

Abyssomicin C – ein polycyclisches Antibiotikum aus einem marinem *Verrucosporangium*-Stamm als Inhibitor für die p-Aminobenzoësäure/Tetrahydrofolat-Biosynthese



Aus der Tiefe: Der Biosyntheseweg von p-Aminobenzoësäure bietet mehrere

Angriffspunkte zur Bekämpfung pathogener Mikroorganismen. Abyssomicin C (siehe Formel) ist ein neues Antibiotikum, das die Biosyntheseschritte zwischen Chorisminsäure und p-Aminobenzoësäure hemmt. Die antibiotische Aktivität beruht möglicherweise auf einer irreversiblen Enzymaktivierung, die durch eine Michael-Addition vermittelt wird.

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

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 2634

Autorenregister 2635

Inhalt der Schwesternzeitschriften
der Angewandten 2632 – 2633

Stellenanzeigen A47

Vorschau 2637

Wir stellen aus...

Multi-Reaktions-Systeme

High Throughput unter Druck und Temperatur
für die kombinatorische Chemie u. Katalyse

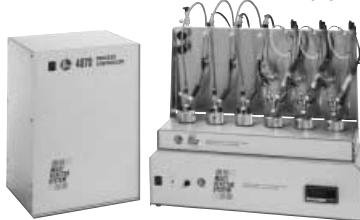
Glas-/Niedrigdruck-Reaktoren

Glas- und Metallzyylinder 0,16 bis 1,5 Lit.

Hochdruck-Kompakt-Reaktoren

Kompakte Tischreaktoren 25 - 600 ml

Labor-Reaktoren und -Druckbehälter bis 20 Liter



Analytica 2004 Halle A1 Stand 297

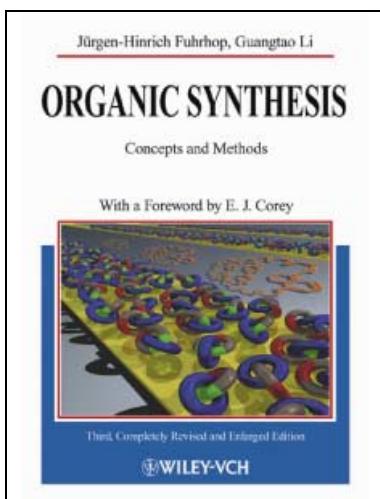
Kalorimeter Reaktoren Druckbehälter Aufschluss-Systeme



Parr Instrument (Deutschland) GmbH
Roßkopfstraße 25 · D - 60439 Frankfurt a. M.
Tel. 069 / 57 10 58 · Fax 069 / 5 87 03 00

info@parrinst.de · www.parrinst.de

A Bestseller in its 3rd Edition



ISBN 3-527-30272-7 Hbk.
€ 95,- / sFr 140,-
ISBN 3-527-30273-5 Pbk.
€ 55,- / sFr 81,-

JÜRGEN-HINRICH FUHRHOP
and GUANGTAO LI, both of FU
Berlin, Germany

Organic Synthesis

Concepts and Methods
3rd completely revised and
enlarged edition
2003. XVI, 517pp Hbk

Every student of organic chemistry will need to cover this topic at some point, and this third edition of a well-proven textbook is specially written for advanced undergraduates and graduates. 50% of the text is new and includes chapters on combinatoric chemistry, non-covalent molecular assemblies and using the Web for searching

chemical compounds. The authors have chosen the methods for their efficiency, elegance, and didactic value and have highlighted important reactions within the text, making this equally useful for research chemists.

From reviews of the second edition:

'The text is very readable, and the authors are especially gifted at explaining complex concepts clearly and succinctly... This book is highly recommended reading for anyone wishing to gain an overview of organic synthesis.'

J. Am. Chem. Soc.

Wiley-VCH Verlag
Fax: +49 (0)6201 606 184
e-Mail: service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de

Register now for the free
WILEY-VCH Newsletter!
www.wiley-vch.de/home/pas

WILEY-VCH

50503032_kn