

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.

D. H. Paik, D.-S. Yang, I.-R. Lee, A. H. Zewail*:

The Transition State of Thermal Organic Reactions: Direct Observation in Real Time

DOI: 10.1002/ange.200453962

Online veröffentlicht: 28. April 2004

W. U. Dittmer, A. Reuter, F. C. Simmel*:

Eine DNA-basierte Maschine, die Thrombin abwechselnd binden und wieder freigeben kann

DOI: 10.1002/ange.200353537

Online veröffentlicht: 28. 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://cfpub.epa.gov/si/> _____ 2649

EPA-Umweltdatenbank nicht nur für Amerikaner

K. W. Fried, D. Lenoir

Bücher

Asymmetric Catalysis on Industrial Scale _____ 2651

Hans-Ulrich Blaser, Elke Schmidt

rezensiert von R. Stürmer

Relativistic Electronic Structure Theory _____ 2651

Peter Schwerdtfeger

rezensiert von L. Gagliardi

Nanobiotechnologie als Wirtschaftskraft _____ 2653

Vlad Georgescu, Marita Vollborn

rezensiert von C. M. Niemeyer

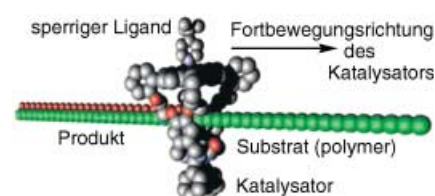
Highlights

Supramolekulare Chemie

P. R. Carlier* _____ 2654 – 2657

Einfädeln: eine Nachahmung natürlicher toroidaler Katalysatoren

Kann ein hohler Katalysator ein Polymer-substrat durch „Einfädeln“ verarbeiten? DNA verarbeitende natürliche Enzyme nutzen mühelos diesen Pseudorotaxan-Mechanismus, ein synthetisches supramolekulares System mit dieser Topologie wurde jedoch erst kürzlich realisiert. Rowan, Nolte et al. legten überzeugende Belege dafür vor, dass ein toroidales Metalloporphyrin genau diesen Mecha-

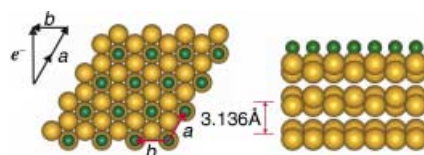


nismus bei der Epoxidierung von Polybutadien nutzt (siehe Bild).

Elektronenkristallographie

J. M. Thomas* _____ 2658 – 2662

Ultraschnelle Elektronenkristallographie: Anbruch einer neuen Ära



Mit Empfindlichkeiten im Submonoschichtbereich, räumlichen Auflösungen von 0.02 Å und Zeitaufösungen unterhalb

von Pikosekunden können dank der neuesten Entwicklungen von Zewail und Mitarbeitern Strukturen auf festen Oberflächen aufgeklärt werden (siehe Bild). Den Weg zu dieser außergewöhnlich leistungsstarken Technik und ihre Abgrenzung zu anderen Verfahren der Strukturaufklärung schildert dieser Beitrag.

Essays

Strukturaufklärung

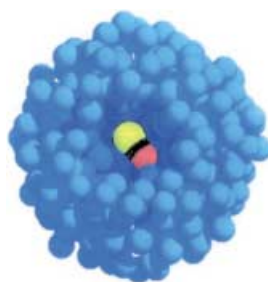
J. A. Labinger,*
S. J. Weininger* _____ 2664 – 2672

Kontroversen in der Chemie: Was gilt als Beweis? – Zwei Studien zur Struktur von Molekülen

Hinterher ist man immer schlauer: Kontroversen zu charakterisieren, während sie im Gange sind, ist schwierig. Viel leichter ist dies, wie sich bei der Stereochemie und der Bindungslängenisomerie gezeigt hat, wenn alle Beweise vorliegen. Beide Beispiele belegen, wie wichtig es ist, alle

experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen, bevor Schlüsse gezogen werden. Vor allem das zweite Beispiel zeigt, dass manche Beweise gleicher sind als andere – der Kristallstrukturuntersuchung galt in allen Phasen das größte Vertrauen.

Kaltgestellt: Heliumtröpfchen (siehe Bild) sind bemerkenswerte Matrices für spektroskopische Experimente und zur Untersuchung chemischer Reaktionen von Molekülen und molekularen Komplexen. Diese außergewöhnliche Technik bietet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für viele Bereiche der Physik und Chemie.

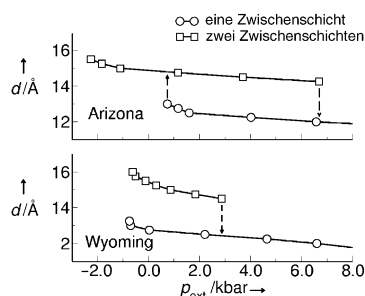


Aufsätze

Matrixtechniken

J. P. Toennies,* A. F. Vilesov 2674 – 2702

Suprafluide Heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrices für Moleküle und molekulare Komplexe



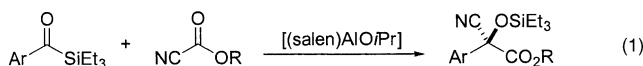
Ideen in Ton: Molekülsimulationen werden herangezogen, um den Mechanismus des hysteretischen Quellens von Ton zu untersuchen. Als molekularer Ursprung der Hysterese wurde eine Freie-Energie-Barriere identifiziert, die stabile Schichthydrate voneinander trennt. Aus den Simulationen geht außerdem hervor, dass die Änderung des äußeren Drucks auf ein Tonmineral Hysterese induzieren kann (siehe Graph).

Zuschriften

Tonmineralien

T. J. Tambach,* P. G. Bolhuis,
B. Smit _____ 2704 – 2706

A Molecular Mechanism of Hysteresis in Clay Swelling



Ein enantiomerenreiner (Salen)aluminiumalkoxid-Komplex katalysiert die asymmetrische Kupplung von Acylsilanen an Cyanformate [Gl. (1), R = Bn, Et]. Die Reaktionen liefern unsymmetrische, vollständig geschützte

Malonsäurederivate, die in nichtnatürliche β -Aminosäurederivate überführt werden können, und sind die ersten asymmetrischen katalytischen Reaktionen unter Beteiligung geschützter Cyanhydrinane.

Cyanhydrinane

D. A. Nicewicz, C. M. Yates,
J. S. Johnson* _____ 2706 – 2709

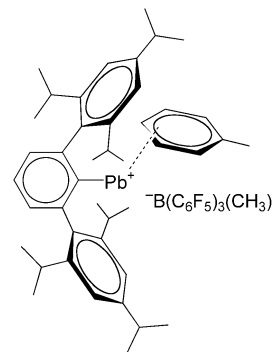
Catalytic Asymmetric Acylation of (Silyloxy)nitrile Anions

Niederkoordinierte Spezies

S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips,
P. P. Power* 2709–2712

Synthesis and Characterization of a
Quasi-One-Coordinate Lead Cation

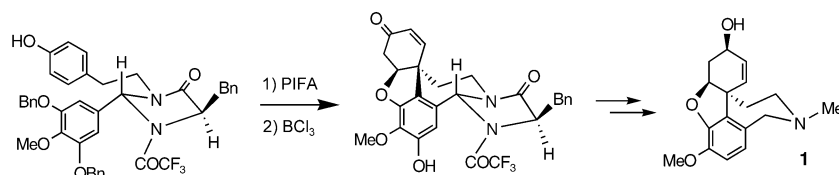
Demethylierung von $[\text{PbMe}(\text{2,6-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit $\text{Tris}(\text{perfluorphenyl})\text{boran}$ in Toluol ergibt $[\text{Pb}(\text{2,6-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^2\text{-MeC}_6\text{H}_5)]$ $[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (siehe Struktur). Das Bleizentrum ist durch eine Einfachbindung mit dem 2,6-Trip₂C₆H₃-Liganden verknüpft und wird durch ein Toluolmolekül schwach solvatisiert.



Naturstoffsynthesen

S. Kodama, Y. Hamashima, K. Nishide,
M. Node* 2713–2715

Total Synthesis of (–)-Galanthamine by
Remote Asymmetric Induction



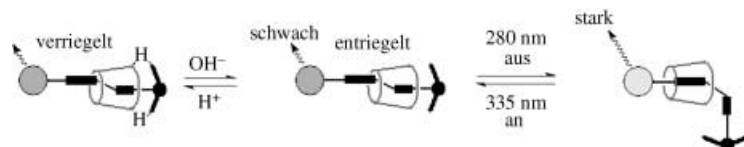
Die entscheidende intramolekulare Michael-Addition zur Bildung des 5,7,5-Ringgerüsts von (–)-Galanthamin (**1**) gelang durch asymmetrische Ferninduktion eines von D-Phenylalanin abgeleiteten

chiralen Imidazolidinon-Auxiliars (siehe Schema). Diese Totalsynthese von **1** verläuft im Unterschied zu früheren Synthesen nicht über das stark allergene Enon Narwedien.

Molekulare Funktionseinheiten

Q.-C. Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen,
H. Tian* 2715–2719

A Lockable Light-Driven Molecular Shuttle
with a Fluorescent Signal



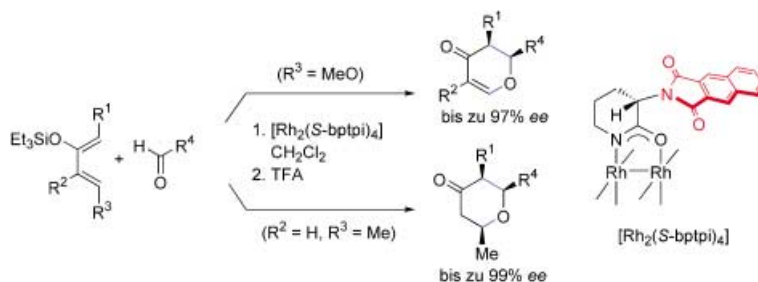
Hin und her: Ein [2]Rotaxan aus einem α -Cyclodextrin und einem Stilbenderivat bildet ein verriegelbares molekulares Shuttle. Die Position des Shuttle wird durch den fluoreszierenden Naphthalimid-Stopper angezeigt. Im entriegelten

Zustand wird das Shuttle durch Bestrahlung bei 335 nm verschoben (zur Rückkehr dient Bestrahlung bei 280 nm). Verriegelt und entriegelt wird das Shuttle durch Zugabe von Säure bzw. Base (siehe Bild).

Cycloadditionen

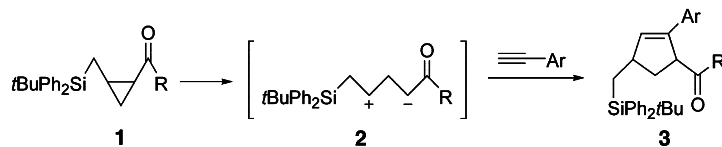
M. Anada, T. Washio, N. Shimada,
S. Kitagaki, M. Nakajima, M. Shiro,
S. Hashimoto* 2719–2722

A New Dirhodium(II) Carboxamidate
Complex as a Chiral Lewis Acid Catalyst
for Enantioselective Hetero-Diels–Alder
Reactions



Hohe Enantioselektivitäten (bis zu 99% ee) und Umsatzzahlen (bis zu 48 000) wurden in der Hetero-Diels-Alder-

Reaktion diverser Aldehyde mit aktivierten Dienen in Gegenwart des Katalysators $[\text{Rh}_2(\text{S-bptpi})_4]$ erzielt (siehe Schema).



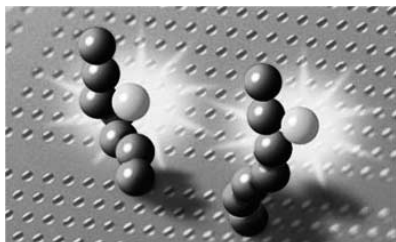
Push-pull-Substitution macht Cyclopropane zu Syntheseäquivalenten für die 1,3-dipolaren Synthone **2**, die formale [3+2]-Additionen mit Arylacetylenen eingehen. Die *tert*-Butyldiphenylsilylmethyl-substi-

tuieren Cyclopropylketone **1** reagieren in Gegenwart von TiCl_4 mit Arylacetylenen regio- und stereoselektiv zu den Cyclopenten-Derivaten **3** ($\text{R} = n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Ph}$).

Cyclopropan-Reagentien

V. K. Yadav,* V. Sriramurthy 2723–2725

Formal [3+2] Addition of Acceptor-Substituted Cyclopropylmethylsilanes with Aryl Acetylenes



Tausende Kinase-Assays auf einen Streich werden durch den Einsatz von hochdich-

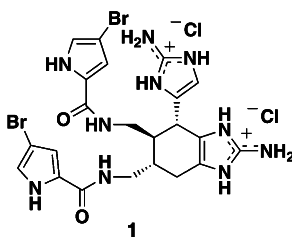
ten Peptid-Mikroarrays möglich. Auf diesem Weg sind Informationen über peptidische Kinase-Substrate zugänglich, und die Entwicklung von Hochdurchsatz-Screening-Assays wird beschleunigt. Zudem ermöglicht die wissensbasierte Wahl humaner Sequenzen die verlässliche Detektion von nachgeordneten Proteinkinase-Zielen, wie anhand der 3-Phosphoinositid-abhängigen Proteinkinase gezeigt wurde.

Automatisierte Synthesen

M. Schutkowski,* U. Reimer, S. Panse, L. Dong, J. M. Lizcano, D. R. Alessi, J. Schneider-Mergener* 2725–2728

High-Content Peptide Microarrays for Deciphering Kinase Specificity and Biology

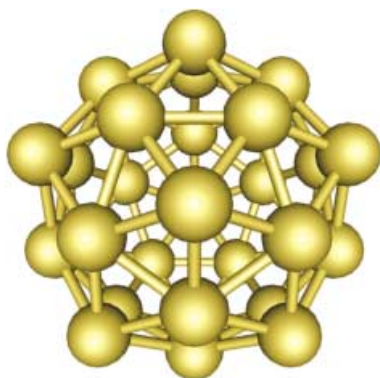
Magische Mikrowellen: Allgemein nimmt man an, dass die Biosynthese des antiviralen marinen Alkaloids Ageliferin (**1**) über eine Diels-Alder-Reaktion verläuft – eine experimentelle Bestätigung steht allerdings noch aus. Eine Totalsynthese von **1** ausgehend von Sceptrin führte nun zu einer alternativen Hypothese für die Biosynthese von **1** und anderen dimeren Pyrrol-Imidazol-Alkaloiden.



Naturstoffsynthese

P. S. Baran,* D. P. O'Malley, A. L. Zografos 2728–2731

Sceptrin as a Potential Biosynthetic Precursor to Complex Pyrrole-Imidazole Alkaloids: The Total Synthesis of Ageliferin



Goldene Bälle! Relativistische Quantenmechanik spricht für die Existenz eines interessanten und überraschenden Goldclusters. Das vollständig aus Gold bestehende Fullerene Au_{32} (siehe Bild) ähnelt strukturell dem vertrauten Buckminsterfullerene C_{60} : Es ist annähernd gleich groß und hohl. Au_{32} wird durch relativistische Effekte und sphärische Aromatizität stabilisiert; für die magnetische Abschirmung im Zentrum des Fulleren wird ein Rekordwert vorhergesagt.

Goldfullerene

M. P. Johansson,* D. Sundholm, J. Vaara 2732–2735

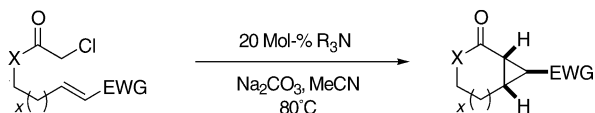
Au_{32} : A 24-Carat Golden Fullerene



Intramolekulare Cyclisierungen

N. Bremeyer, S. C. Smith, S. V. Ley,
M. J. Gaunt* 2735 – 2738

An Intramolecular Organocatalytic
Cyclopropanation Reaction



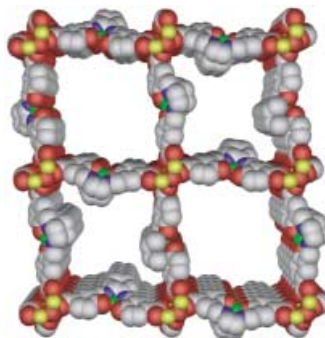
Nucleophile tertiäre Amine katalysieren die intramolekulare Cyclopropanierung zu [n.1.0]Bicycloalkanen in guten Ausbeuten (siehe Schema). Die Reaktion toleriert eine breite Spanne funktioneller Gruppen

und ist hoch diastereoselektiv. Mit einem chiralen Cinchona-Alkaloid als Katalysator entstehen Cyclopropanderivate mit bis zu 94 % ee. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Kristall-Engineering

R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto,
R. Matsuda, S.-i. Noro,
S. Kitagawa* 2738 – 2741

Immobilization of a Metallo Schiff Base
into a Microporous Coordination Polymer



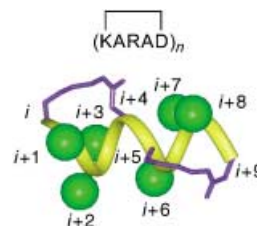
Wandschmuck: Koordinativ ungesättigte Metallzentren (Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II}) können in die Porenwand eines mikroporösen Koordinationspolymers, das Metalloliganden $[\text{M}(\text{salphdc})]^{2-}$ vom Schiff-Base-Typ enthält, eingebettet werden. Diese Koordinationspolymere sind durch 1D-Kanäle von etwa $14 \times 14 \text{ \AA}^2$ Größe gekennzeichnet (siehe Bild). $\text{H}_4\text{salphdc} = N,N'$ -o-Phenylbis(salicylidimin-5,5'-dicarbonsäure).

Helicale Strukturen

N. E. Shepherd, G. Abbenante,
D. P. Fairlie* 2741 – 2744

Consecutive Cyclic Pentapeptide Modules
Form Short α -Helices that are Very Stable
to Water and Denaturants

Ein allgemeiner Ansatz zur Nachahmung von α -Helices durch Sequenzen von makrocyclischen Pentapeptiden (z. B. $\text{cyclo}(1 \rightarrow 5)\text{-Ac-[KARAD]}_n\text{-NH}_2$) ergab 3-Turn- (siehe Bild) und 4-Turn- α -Helices, die in Wasser eine hohe Konformationsstabilität zeigen und auch unter denaturierenden Bedingungen (65°C , 8 M Guanidin-HCl, Trypsin-Verdau) beständig sind.

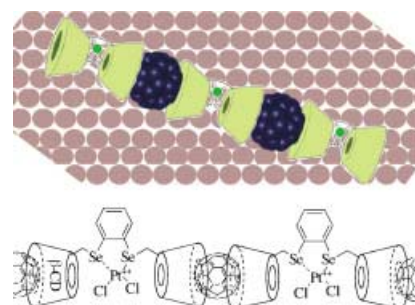


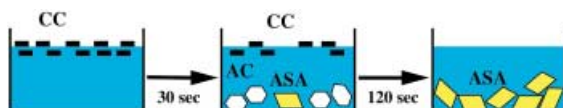
Supramolekulare Chemie

Y. Liu,* H. Wang, P. Liang,
H.-Y. Zhang 2744 – 2748

Water-Soluble Supramolecular Fullerene
Assembly Mediated by Metallobridged
 β -Cyclodextrins

Ein koordiniertes Metallzentrum verbessert die Wasserlöslichkeit eines supramolekularen Fullerenaggregats. Je zwei Cyclodextrinringe sind über Platin(IV)-Komplexe zu Einheiten verbrückt, die mit Fullerenmolekülen eine Kette von Einschlusskomplexen bilden (siehe Bild). Das Aggregat kann als effizientes lichtgetriebenes DNA-Spaltungsreagens fungieren.





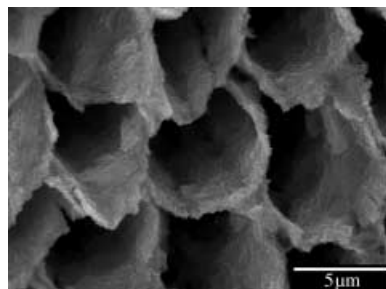
Genauerer Hinsehen lohnt sich: Die Struktur von Carbasalatum Calcium (CC) wurde durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie bestimmt. Eine gründliche Untersuchung der Kristallauflösung und Keimbildung zeigte, dass der Abbau von CC in

Wasser über die schwer fassbare Spezies Acetylsalicylatum Calcium (AC) verläuft, die ihre Acetylsalicylsäure(ASA)-Liganden schnell gegen Wasser austauscht (siehe Schema). Die Kristallstruktur von AC wird ebenfalls vorgestellt.

Strukturaufklärung

P. Ochsenbein,* M. Bonin, O. Masson, D. Loyaux, G. Chapuis, K. J. Schenk _____ **2748 – 2751**

Direct Evidence for a Furtive State in the Degradation of Carbasalatum Calcium



Kleiner geht's nicht! Nanometergroße Kristallite lösen sich nicht unbedingt weiter auf. Sind sie ähnlich groß wie die beim Auflösen entstehenden Vertiefungen (siehe Bild), können sie kinetisch stabilisiert sein, auch wenn die umgebende Lösung nicht gesättigt ist. In Biosystemen sorgt dieses Verhalten für die bemerkenswerte Selbsterhaltung von Biomineralien in wechselnder Umgebung.

Biomineralien

R. Tang, L. Wang, C. A. Orme, T. Bonstein, P. J. Bush, G. H. Nancollas* **2751 – 2755**

Dissolution at the Nanoscale: Self-Preservation of Biominerals

Amphiphile Porenwände erleichtern die reversible Sorption von kurzkettigen Alkoholen durch das mikroporöse organisch-anorganische 1D-Hybrid $[1-\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, das aus dem Calix[4]aren- Na^+ -Komplex $1-\text{Na}^+$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) und dem Polyoxowolframat-Ion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ aufgebaut ist. Das analoge, mit $2-\text{Na}^+$ ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$) erhaltene Aggregat hat eine mikroporöse 3D-Architektur.

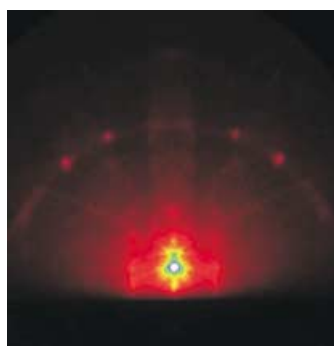


Hybridmaterialien

Y. Ishii, Y. Takenaka, K. Konishi* _____ **2756 – 2759**

Porous Organic-Inorganic Assemblies Constructed from Keggin Polyoxometalate Anions and Calix[4]arene- Na^+ Complexes: Structures and Guest-Sorption Profiles

Ein würdiger Mitstreiter der Röntgenbeugung ist die ultraschnelle Elektronenkrystallographie. Während sich die Röntgenbeugung besser für Untersuchungen der Volumenphase eignet, liefern die Zeit-, Längen- und Empfindlichkeitskalen der Elektronenkrystallographie umfassende und komplementäre Informationen über dynamische Prozesse auf Oberflächen in atomarer Auflösung (siehe Beugungsbild eines GaAs-Kristalls).



Elektronenbeugung

F. Vigliotti, S. Chen, C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail* _____ **2759 – 2763**

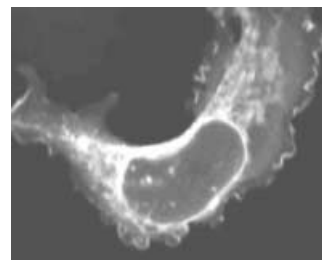
Ultrafast Electron Crystallography of Surface Structural Dynamics with Atomic-Scale Resolution

Fluoreszenzsonden

R. Reents, M. Wagner, J. Kuhlmann,*
H. Waldmann* _____ **2765 – 2768**

Synthese und Anwendung fluoreszenzmarkierter Ras-Proteine in der Bildgebung lebender Zellen

Sehen heißt glauben: Die Entwicklung semisynthetischer Ras-Proteine für Untersuchungen der zellulären Lokalisation wird beschrieben. Nach Einführung eines Fluoreszenzmarkers in die Lipopeptidomäne werden die Proteinkonstrukte von der zellulären Palmitoylierungsmaschinerie akzeptiert und können als Sonden für intrazellulären Transport und Verteilung in der konfokalen Laser-Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt werden.



Stereoselektive Polymerisationen

S. Harder* _____ **2768 – 2773**

Die Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} : erstaunlich ähnlich, aber nicht identisch

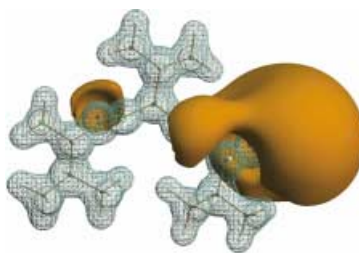
Kein Rot-Grün-Stereobild, sondern die überlagerten Strukturen eines Ca- und eines Yb-Benzylkomplexes im Kristall sind abgebildet. Obwohl Kristallstrukturen, NMR- und IR-Spektren nahezu deckungsgleich sind, zeigen die Komplexe ein völlig unterschiedliches Verhalten bei der Styrolpolymerisation. Der Dibenzyl-ytterbium(II)-Komplex liefert Polystyrol hoher Syndiotaktizität ($r = 94.9\%$, $rr = 90.0\%$).



Elektronendichtestudien

B. Dittrich,* T. Koritsánszky,
P. Luger _____ **2773 – 2776**

Ein einfacher Zugang zu asphärischen Elektronendichten mithilfe von Invariomen



Durch Transfer von Multipolparametern berechneter Pseudoatome (Invariome) können auch aus schlecht aufgelösten Röntgenbeugungsdatensätzen asphärische Elektronendichten und abgeleitete Eigenschaften bestimmt werden, wie das auf diese Weise erhaltene elektrostatische Potential von Tri(L-valin) zeigt (siehe Bild).



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 _____ **2778**

Autorenregister _____ **2779**

Stellenanzeigen _____ **A49**

Vorschau _____ **2781**