

## 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](http://www.angewandte.de), Early View.

F. Turcu, A. Schulte, G. Hartwich, W. Schuhmann\*:  
**Markerfreie elektrochemische Detektion von DNA-Hybridisierung durch Modulation des Feedbackstroms in der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM)**  
 DOI: 10.1002/ange.200454228  
 Online veröffentlicht: 9. Juni 2004

S. J. George, A. Ajayaghosh,\* P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer:  
**Coiled-Coil Gel Nanostructures of Oligo(*p*-phenylenevinylene)s: Gelation-Induced Helix Transition in a Higher-Order Supramolecular Self-Assembly of a Rigid  $\pi$ -Conjugated System**  
 DOI: 10.1002/ange.200453874  
 Online veröffentlicht: 4. Juni 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.

## Tagungsberichte

Geordnete poröse Nanoarchitekturen mit speziellen Eigenschaften — 3278–3279 N. Hüsing

## Bücher

Bioactive Natural Products — 3280 Atta-ur-Rahman *rezensiert von F. von Nussbaum*

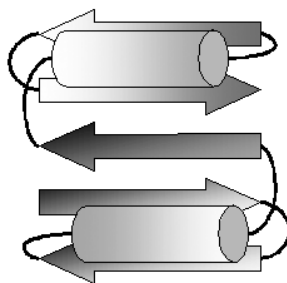
Fundamental World of Quantum Chemistry — 3281 Erkki J. Brändas, Eugene S. Kryachko *rezensiert von M. Reiher*

## Highlights

### Proteindesign

A. Tramontano\* — 3284–3285

Eine bessere Zukunft für Proteindesigner



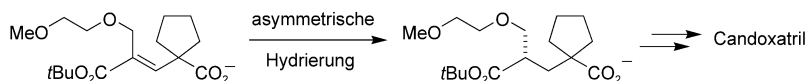
**Verbesserte Vorstellungen** von Sequenz-Struktur-Beziehungen in Proteinen liefern jüngste Untersuchungen zum Proteindesign. Das erfolgreiche Design eines Proteins mit einer in der Natur bisher nicht nachgewiesenen Topologie (siehe Bild) bestätigt die zunehmende Bedeutung der Computerbiologie und sollte den Weg zur Konstruktion von molekularen Maschinen mit spezifischen Eigenschaften und Wirkungen freimachen.

## Essays

### Industrielle Chemie

J. M. Hawkins,\*  
 T. J. N. Watson — 3286–3290

Asymmetrische Katalyse in der pharmazeutischen Industrie



**Der „chemisch“ beste Katalysator** ist nicht unbedingt auch der wirtschaftlichste. Zum Beispiel war bei der Suche nach einem Verfahren zur Synthese von Candoxatril (siehe Schema) der bei der asymmetrischen Hydrierung selektivste Katalysator letztlich nicht der Katalysator

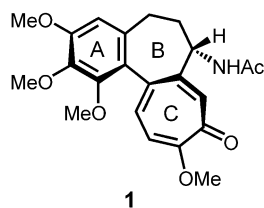
der Wahl. Dieser Essay diskutiert die Randbedingungen, die in der pharmazeutischen Industrie beim Einsatz der asymmetrischen Katalyse in großtechnischen Wirkstoff-Synthesen zu beachten sind.

## Aufsätze

### Naturstoffsynthesen

T. Graening,  
H.-G. Schmalz\* \_\_\_\_\_ 3292–3318

Colchicin-Totalsynthesen im Vergleich:  
eine Reise durch 50 Jahre Organische  
Synthesechemie



Colchicin-Totalsynthesen im Vergleich:  
eine Reise durch 50 Jahre Organische  
Synthesechemie

Das bekannte Alkaloid der Herbstzeitlose, Colchicin (1), hat wegen seiner Tubulin-Bindungseigenschaften als Mitose-hemmender Wirkstoff ein großes pharmazeutisches Potenzial. Wie kaum ein anderer Naturstoff beschäftigt diese Verbindung seit einem halben Jahrhundert die Synthesechemie. Ein Vergleich der verblüffenden Synthesestrategien zeigt, warum diese vermeintlich einfache Zielverbin-

## Zuschriften

### Additionsreaktionen

R. Matsubara, Y. Nakamura,  
S. Kobayashi\* \_\_\_\_\_ 3320–3322

Highly Diastereo- and Enantioselective  
Reactions of Enecarbamates with Ethyl  
Glyoxylate To Give Optically Active *syn* and  
*anti*  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -Hydroxy Imines and  
Ketones



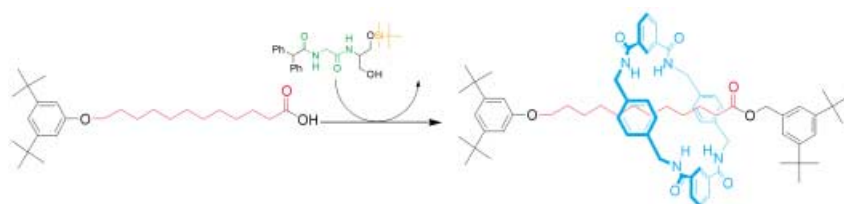
Die bemerkenswert selektive Addition von Enecarbamaten 2 in Gegenwart eines Kupfer-Diimin-Katalysators (0.1 Mol-%) an Ethylglyoxylat (1) liefert die Imine 3 in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichne-

ten Enantioselektivitäten. Zur Erklärung des stereochemischen Verlaufs wurde ein Reaktionsmechanismus ähnlich dem einer konzertierten Aza-En-Reaktion vorgeschlagen.

### Molekulare Shuttles

J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh,\*  
C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin,  
S. G. Stitches \_\_\_\_\_ 3322–3326

Controlled Submolecular Translational  
Motion in Synthesis: A Mechanically  
Interlocking Auxiliary



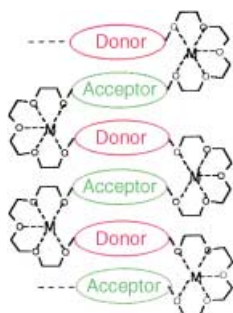
Geschickt eingefädelt: Keine Erkennung zwischen den Komponenten ist für das hier beschriebene molekulare Einfädeln nötig. Ein Auxiliar fixiert den Makrocyclus in einer geeigneten Position, sodass der Ring in einer kontrollierten submolekula-

ren Bewegung über die Alkylkette des Substrats schlüpfen kann. Die Abspaltung des Auxiliars führt schließlich zu einem scheinbar „unmöglichen“ Rotaxan (siehe Schema).

### Gefaltete Polymere

S. Ghosh,  
S. Ramakrishnan\* \_\_\_\_\_ 3326–3330

Aromatic Donor–Acceptor Charge-Transfer and Metal-Ion-Complexation-Assisted Folding of a Synthetic Polymer

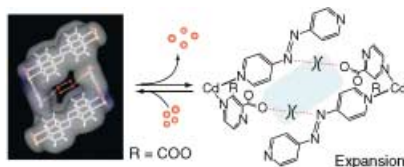


Designerfalten: Das Zusammenspiel dreier Designelemente (Ladungstransferkomplexierung zwischen aromatischem Donor und Acceptor, solvophober Effekt, Metallionenkomplexierung) ermöglichte die Synthese einer gefalteten Struktur (siehe Bild) in einem synthetischen Makromolekül. Belege dafür lieferten UV/Vis- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

## Mikroporöse Materialien

T. K. Maji, K. Uemura, H.-C. Chang,  
R. Matsuda, S. Kitagawa\* — 3331–3334

Expanding and Shrinking Porous  
Modulation Based on Pillared-Layer  
Coordination Polymers Showing  
Selective Guest Adsorption



Die beiden rational entworfenen und synthetisierten mikroporösen 3D-Netzwerke, in denen Schichten durch säulenartig angeordnete Liganden (siehe Formeln) verknüpft sind, sind thermisch beständig



und weisen hoch selektive Adsorptionseigenschaften auf, doch das Entfernen von eingelagerten Wassermolekülen führt beim einen zu einer Expansion und beim anderen zu einer Kontraktion.

## Mechanisch verknüpfte Verbindungen

J. D. Badjić, S. J. Cantrill, R. H. Grubbs,\*  
E. N. Guidry, R. Orenes,  
J. F. Stoddart\* — 3335–3340

The Exclusivity of Multivalency in Dynamic  
Covalent Processes

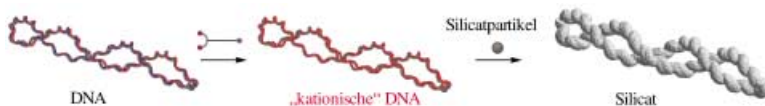
Weniger ist mehr: Es ist viel weniger effizient, die beiden Komponenten einer multivalenten Erkennungseinheit separat zu synthetisieren, als eine multivalente Komponente als Templat für den katalytischen Aufbau der anderen Komponente zu nutzen. Dies belegt die Bildung des gezeigten mechanisch verknüpften, dreifach aufgefädelten molekularen Bündels. Die Situation erinnert an natürlich vorkommende Systeme.



## Templatsynthese

M. Numata, K. Sugiyasu, T. Hasegawa,  
S. Shinkai\* — 3341–3345

Sol–Gel Reaction Using DNA as a  
Template: An Attempt Toward  
Transcription of DNA into Inorganic  
Materials



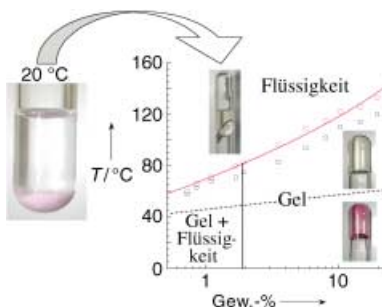
Die topologisch unterschiedlichen Strukturen von Plasmid-DNA in Silicatstrukturen umzusetzen gelingt, wenn die DNA als Templat für eine Sol-Gel-Polykondensation von Tetraethoxysilan nach zwei Kationenaustauschschritten genutzt wird

(siehe Schema). Aus diesen Befunden lässt sich folgern, dass die unterschiedlichen geordneten Silicatstrukturen mithilfe der Konformationsänderungen höherer Ordnung eines einzigen Templats erzeugt werden können.

## Spin-Crossover in Gelen

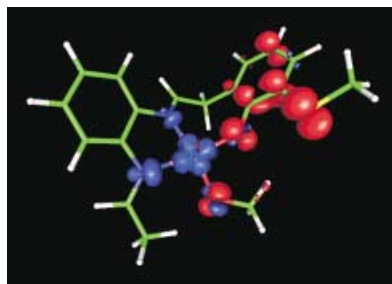
O. Roubeau, A. Colin, V. Schmitt,  
R. Clérac\* — 3345–3348

Thermoreversible Gels as  
Magneto-Optical Switches



**Spin-Crossover in Gelen:** Thermoreversible, schaltbare Gele mit einstellbaren magnetischen, optischen und rheologischen Eigenschaften werden aus einer modifizierten polymeren Spin-Crossover-Vorstufe und Alkansolventien erhalten (siehe Bild). Das als Gelator fungierende Eisentriazolpolymer geht einen Spin-Crossover ein, der mit einer Änderung der Farbe des Gels verbunden ist.

**Ab-initio-Rechnungen** halfen beim rationalen Design effizienter Katalysatoren für die Alkoholoxidation, die das Enzym Galactose-Oxidase nachahmen. Dabei wurden sowohl für das natürliche Redoxzentrum Kupfer (gezeigt) als auch für alternative Zentren (Rhodium) mehrere Ligandensubstitutionen getestet. Die berechnete Umsatzgeschwindigkeit des effizientesten Kupfer-basierten Biomimetikums ist höher als die des natürlichen Enzyms.

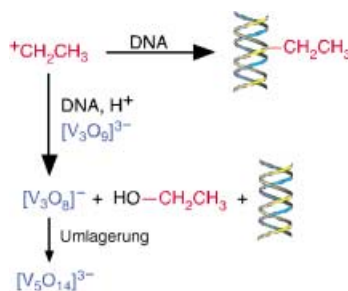


### Computerchemie

L. Guidoni, K. Spiegel, M. Zumstein, U. Röthlisberger\* 3348–3351

Green Oxidation Catalysts:  
Computational Design of High-Efficiency  
Models of Galactose Oxidase

**Carcinogene entfernen:** Dass anorganische Spezies wie Selen und Vanadium vor Krebs schützen können, ist wohlbekannt, doch das mechanistische Verständnis ist dürftig. Es wird gezeigt, dass anorganische Oxoverbindungen (z. B.  $[\text{SeO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{VO}_4]^{3-}$ ) sowohl die DNA-Alkylierung verhindern können als auch Alkylierungsagentien entgiften, indem sie die Hydrolyse zu relativ harmlosen Alkoholen fördern (siehe Schema).

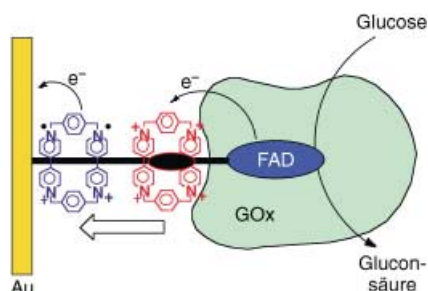


### Schutz vor Krebs

E. E. Hamilton, J. J. Wilker\* 3352–3354

Inorganic Oxo Compounds React with  
Alkylating Agents: Implications for DNA  
Damage

**Ein Elektronenshuttle:** Ein redoxaktives Bispyridiniumcyclophan, das durch das Enzym Glucose-Oxidase (GOx) in einer Rotaxankonfiguration auf einem molekularen Draht fixiert ist, der mit einer Gold-elektrode verbunden ist (siehe Bild), bewirkt den effektiven elektrischen Kontakt zum Biokatalysator, der Glucose bei  $-0.4\text{ V}$  gegen die gesättigte Kalomelektrode oxidiert.

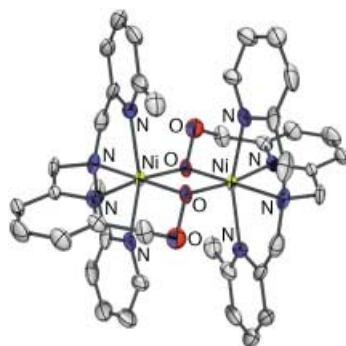


### Nanotechnologie

E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia, I. Willner\* 3354–3362

Electrical Contacting of Glucose Oxidase  
in a Redox-Active Rotaxane Configuration

**Radikalische Methoden:** Die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2]^{2+}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultierte in der Peroxidierung einer Methylgruppe des  $\text{Me}_2\text{-tpa}$ -Liganden. Der im Bild gezeigte Bis( $\mu$ -alkylperoxy)dinickel(II)-Komplex tritt als Intermediat bei der Oxidation zu den Carboxylato- und Alkoxo-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{Me}_1\text{-tpa-COO})]^+$  bzw.  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_1\text{-tpa-CH}_2\text{O})_2]^{2+}$  auf.  $\text{Me}_2\text{-tpa}$  = Bis[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]-(2-pyridyl)methyl]amin.



### Reaktive Intermediate

J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki\* 3362–3365

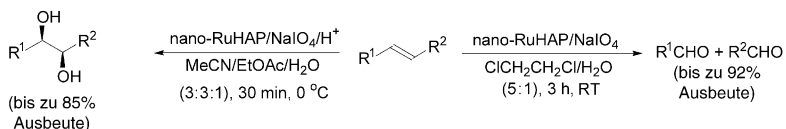
A Bis( $\mu$ -alkylperoxy)dinickel(II) Complex  
as a Reaction Intermediate for the  
Oxidation of the Methyl Groups of the  
 $\text{Me}_2\text{-tpa}$  Ligand to Carboxylate and  
Alkoxide Ligands

## Trägerkatalysatoren

C.-M. Ho, W.-Y. Yu,\*

C.-M. Che\* 3365–3369

Ruthenium Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite as an Efficient and Recyclable Catalyst for *cis*-Dihydroxylation and Oxidative Cleavage of Alkenes



**Das Aufbringen von kolloidalem Ruthenium** auf Hydroxyapatit liefert einen Katalysator, der die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen zu den *cis*-1,2-Diolen und ihre oxidative Spaltung zu den entsprechenden Carbonylverbindungen in guten bis

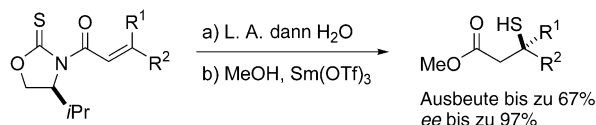
ausgezeichneten Ausbeuten bewirkt (siehe Schema). Der Trägerkatalysator kann einfach zurückgewonnen und für Folgeumsetzungen genutzt werden, ohne dass seine Katalyseaktivität signifikant abnimmt.  $R^1$ ,  $R^2$  = H, Alkyl, Aryl.

## Asymmetrische Synthesen

C. Palomo,\* M. Oiarbide, F. Dias,

R. López, A. Linden 3369–3372

Construction of C–S Bonds with a Quaternary Stereocenter through a Formal Michael Reaction: Asymmetric Synthesis of Tertiary Thiols



**Quartäre Stereozentren mit Schwefelsubstituenten** entstehen annähernd stereospezifisch in einer Art intramolekularer Michael-Addition (siehe Schema). Lewis-Säuren (L.A.) beschleunigen die intramo-

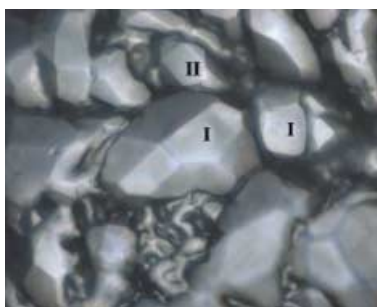
lekulare Übertragung des S-Atoms von der Oxazolidin-2-thion-Einheit auf das  $\beta$ -C-Atom der  $\beta,\beta$ -disubstituierten Enoylgruppe. Der chirale Heterocyclus bestimmt die Konfiguration des Produkts.

## Kinetik versus Thermodynamik

J. M. Schicks,\*

J. A. Ripmeester 3372–3375

The Coexistence of Two Different Methane Hydrate Phases under Moderate Pressure and Temperature Conditions: Kinetic versus Thermodynamic Products



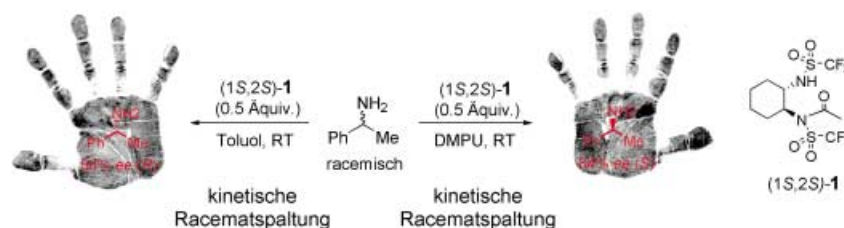
**Die unerwartete Koexistenz** von sI- und sII-Methanhydraten unter Bedingungen, unter denen nur sI-Hydrate stabil sein sollten (siehe Bild), spricht für eine kinetisch bestimmte Bildung des Primärprodukts. Sowohl die Koexistenz beider Hydratphasen als auch die Umwandlung des metastabilen sII- in das stabile sI-Hydrat wurden durch Beobachtung unter dem Mikroskop und durch Raman-Spektroskopie belegt.

## Enantiomerensynthese

S. Arseniyadis, A. Valleix, A. Wagner,\*

C. Mioskowski\* 3376–3379

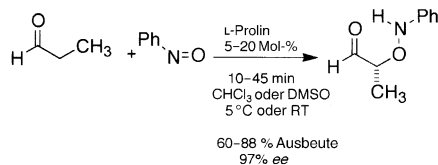
Kinetic Resolution of Amines: A Highly Enantioselective and Chemoselective Acetylating Agent with a Unique Solvent-Induced Reversal of Stereoselectivity



**Handreichung durch das Lösungsmittel:** Die umgekehrte Stereoselektivität erhält man bei der Acetylierung von Aminen mit (1S,2S)-1, wenn statt 1,3-Dimethyltetrahydropyrimidin-2-on (DMPU) Toluol als

Lösungsmittel verwendet wird (siehe Schema). Unter optimierten Bedingungen wurde bei –20 °C in DMPU sogar ein *ee*-Wert von 90% (S) bei 33% Umsatz erzielt.

**Als Modell für die Entwicklung der Homochiralität** ausgehend von einfachen organischen Molekülen könnte die Prolin-vermittelte Aminoxylierung von Aldehyden dienen (siehe Schema). Die beobachtete Beschleunigung der Reaktion und die Amplifizierung des Enantiomerenüberschusses des Produkts werden mit einer durch ein Addukt aus Prolin und

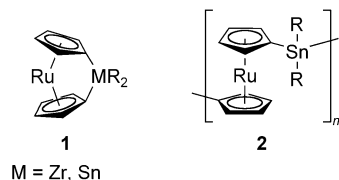


dem Produkt autoinduzierten Reaktion erklärt.

### Asymmetrische Amplifizierung

S. P. Mathew, H. Iwamura,  
D. G. Blackmond\* — 3379–3383

Amplification of Enantiomeric Excess in a Proline-Mediated Reaction



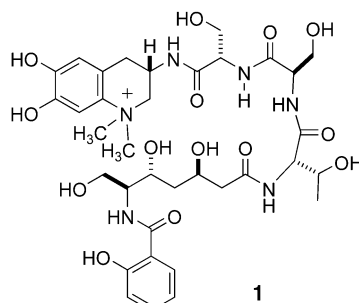
**Gespannt und durch verkippte Ringe gekennzeichnet** sind die hier beschriebenen [1]Ruthenocenophane **1**. Durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) eines Komplexes **1** mit Sn-Brücke wurde das neuartige, hochmolekulare Dimetall-Polyruthenocenylstannan **2** (R = Mesityl) zugänglich.

### Dimetallpolymere

U. Vogel, A. J. Lough,  
I. Manners\* — 3383–3387

Isolation of [1]Ruthenocenophanes: Synthesis of Polyruthenocenylstannanes by Ring-Opening Polymerization

**Basierend auf einer postulierten Biogenese** wurde ein präparativer Zugang zum Naturstoff Anachelin H (**1**) eröffnet. Schlüsselschritte waren eine Tellur-vermittelte oxidative Azaanellierung und Claisen-Kondensationen unter neutralen Bedingungen. Des Weiteren wurde mit einem Modellsystem gezeigt, dass ein Enzym vom Typ Catechol-Oxidase an der Biosynthese des Anachelinchromophors beteiligt sein könnte.

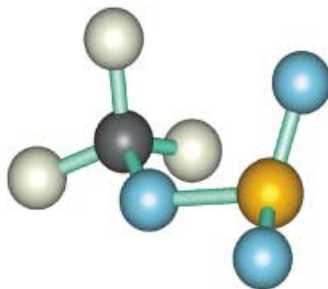


### Biomimetische Synthesen

K. Gademann,\* Y. Bethuel — 3389–3391

Eine biomimetische Syntheseroute zum Peptidalkaloid Anachelin

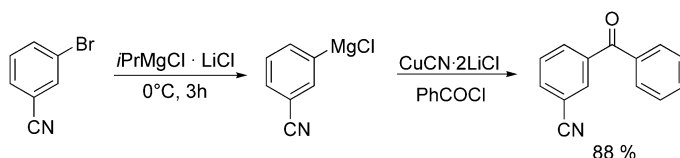
**Matrixisolierte CF<sub>3</sub>O-Radikale** reagieren mit SO<sub>2</sub> zu CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub><sup>•</sup> (siehe Bild) beim Tempern auf 35 K. Das neue Radikal wird spektroskopisch und durch Dichtefunktionalrechnungen charakterisiert. Die Bedeutung von CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub><sup>•</sup> für die Atmosphärenchemie wird diskutiert.



### Atmosphärenchemie

S. von Ahnen,\*  
J. S. Francisco — 3392–3395

Das Trifluormethoxysulfonylradikal, CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub><sup>•</sup>



**Zahlreiche Aryl- und Heteroaryl bromide** (Beispiel siehe Schema) werden in einer durch *i*PrMgCl·LiCl vermittelten Br/Mg-Austauschreaktion in die entsprechenden

Grignard-Reagentien überführt, die mit unterschiedlichen Elektrophilen in guten Ausbeuten umgesetzt werden können.

### Grignard-Reaktionen

A. Krasovskiy, P. Knochel\* — 3396–3399

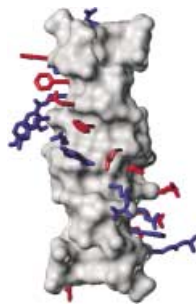
Eine LiCl-vermittelte Br/Mg-Austauschreaktion zur Herstellung funktionalisierter Aryl- und Heteroarylmagnesium-Verbindungen ausgehend von organischen Bromiden



## DNA-Modifikationen

S. Jäger, M. Famulok\* — 3399–3403

Erzeugung und enzymatische Amplifikation hochgradig funktionalisierter DNA-Doppelstränge



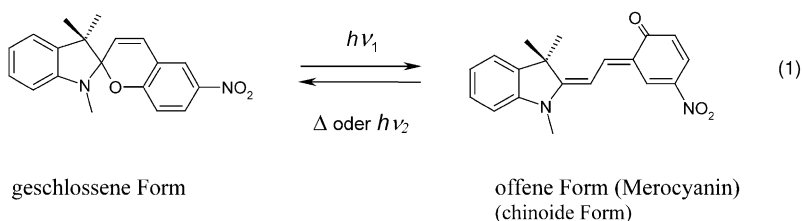
**Bis zu acht Modifikationen** konnten in einen DNA-Heteroduplex eingebaut werden (siehe Bild). Dies gelang durch Verwendung verschiedener Sätze von 2'-Desoxynucleotid-Derivaten durch DNA-Polymerase-vermittelte Primer-Verlängerung. Alle vier natürlichen Nucleobasen in jedem Strang wurden durch basenmodifizierte Analoga ersetzt. PCR-Bedingungen für eine direkte Amplifikation voll funktionalisierter DNA-Doppelstränge werden beschrieben.

## IUPAC-Empfehlungen

### Photochromie

H. Dürr — 3404–3418

Organische Photochromie



**Selbsttönende Brillengläser** sind sicherlich die bekannteste Anwendung des photochromen Effekts, dessen vielschichtige Ursachen und Anwendungen Thema

des hier in deutscher Übersetzung vorliegenden technischen Berichts der IUPAC sind. Ein Beispiel für ein photochromes System zeigt Gleichung (1).



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

**Die Junihefte 2004 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:**  
Heft 21: 12. Mai • Heft 22: 19. Mai • Heft 23: 1. Juni • Heft 24: 9. Juni

## 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 — 3420

Autorenregister — 3421

Bezugsquellen — A57–A60

Stellenanzeigen — A61


Vorschau — 3423

## Entschuldigung

In der Zuschrift „Block-Selected Molecular Recognition and Formation of Polypseudorotaxanes between Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Triblock Copolymers and  $\alpha$ -Cyclodextrin“ von J. Li, X. Ni und K. Leong

(*Angew. Chem.* **2003**, 115, 73–76; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 69–72) haben es die Autoren versäumt, auf ihre thematisch verwandte Veröffentlichung in *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1788–1795 von J. Li, X. Ni, Z. Zhou und K. Leong zu verweisen.

In diesem Full Paper werden die Details der Synthese und Charakterisierung der Polypseudorotaxane beschrieben. Die Autoren bitten um Entschuldigung für dieses Versehen.



Green, M.M. / Wittcoff, H.A.

### Organic Chemistry Principles and Industrial Practice

3527-30289-1 2003  
341pp with 166 figs and 5 tabs Pbk  
€ 39.90 / £ 29.95 / US\$ 39.00

08622083\_gu

“This very interesting book is going to find a unique place in the repertoire of organic textbooks.”  
*James Canary, New York University*

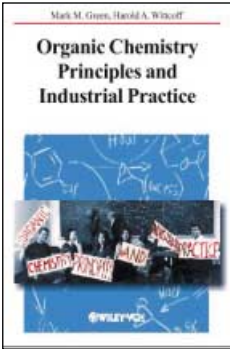
“This book is a joy to read (and re-read).”  
*James A. Moore, Rensselaer Polytechnic Institute*

“Simply put, this book is a gem. The chemistry described is rigorous but the warm, humorous, and conversational writing style makes the book a joy to read.”  
*Dasan M. Thamattoor, Colby College*

“I have never come across such an enticing mix of stories of discovery with basic chemistry!”  
*Ronald Hoffmann, Cornell University*

“This is a highly original book filling an obvious need.”  
*Herbert Morawetz, Polytechnic University*

“This book is a delightful contribution to the field of organic chemistry that offers a useful pedagogical approach.”  
*Pedro Cintas, Facultad de Ciencias-UEX Badajoz, Spain*



Wiley-VCH · P.O. Box 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Germany · Tel: +49 (0) 62 01-60 64 00  
Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · E-mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) · Internet: [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)