

# 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.

P. Wang, A. Fichera, K. Kumar, D. A. Tirrell\*:

**Alternative Translations of a Single RNA Message: An Identity Switch of (2S,3R)-4,4,4-Trifluorovaline between Valine and Isoleucine Codons**

DOI: 10.1002/ange.200454036

Online veröffentlicht: 21. Juni 2004

Z. Deng, C. Mao\*:

**Molecular Lithography with DNA Nanostructures**

DOI: 10.1002/ange.200460257

Online veröffentlicht: 17. Juni 2004

A. Pfitzner,\* M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert\*:

**Phosphorus Nanorods—Two Allotropic Modifications of a Long-Known Element**

DOI: 10.1002/ange.200460244

Online veröffentlicht: 17. 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.

## Nachruf

S. Chandrasekhar (1930–2004): Discotische Flüssigkristalle \_\_\_\_\_ **3438** P. E. Cladis, B. R. Ratna und R. Shashidar

## Bücher

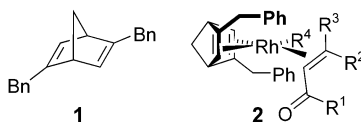
Photochromism _____ <b>3440</b>	Heinz Dürr, Henri Bouas-Laurent	rezensiert von K. Uchida
Affinity, That Elusive Dream _____ <b>3440</b>	Mi Gyung Kim	rezensiert von S. Tomic, P. M. Vauthelin
Brennstoffzellentechnik _____ <b>3441</b>	Peter Kurzweil	rezensiert von B. Höhle

## Highlights

### Ligandendesign

F. Glorius\* \_\_\_\_\_ **3444–3446**

Chirale Olefinliganden – neue „Zuschauer“ in der asymmetrischen Katalyse



**Stereoselektive Zaungäste:** Zweizählige chirale Olefinliganden wie **1** (gezeigt mit dem katalytisch aktiven Rh-Komplex **2**)

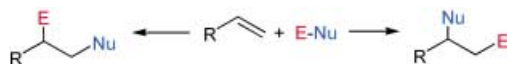
wurden erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Die elektronischen Eigenschaften dieser Klasse von Olefinliganden können weitreichend abgestimmt werden, sodass Katalysatoren mit erhöhter Stabilität, Selektivität und Aktivität zugänglich sein sollten.

## Aufsätze

### Additionen an C-C-Mehrfachbindungen

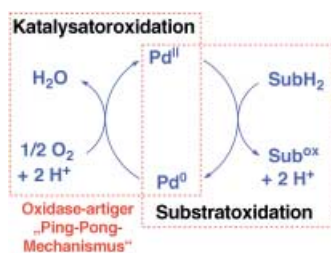
M. Beller,\* J. Seayad, A. Tillack,  
H. Jiao 3448–3479

Katalytische Markownikow- und Anti-Markownikow-Funktionalisierung von Alkenen und Alkinen



Schon im 19. Jahrhundert hat Vladimir Markownikow seine Regel für die Regio-selektivität von Additionsreaktionen aufgestellt. Abweichend von den traditionellen Ansichten ist es heute oft möglich, die Regioselektivität solcher Additionen an C-C-Mehrfachbindungen durch Über-

gangsmetallkatalysatoren zugunsten der Markownikow- oder Anti-Markownikow-Produkte zu steuern. In diesem Aufsatz werden Fortschritte bei der selektiven Funktionalisierung von Alkenen und Alkinen zusammengefasst.

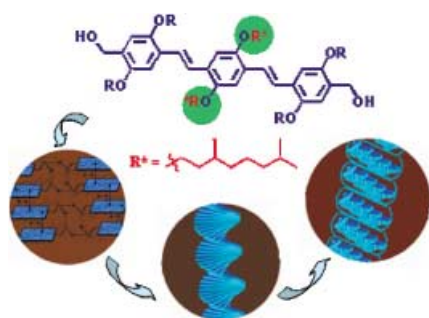


Ein Fernziel greifbar nahe: Die selektive Oxidation mit molekularem Sauerstoff, ein zentrales Thema in der Synthese- und Katalysechemie, wurde mit der Entwicklung von „Palladiumoxidasereaktionen“ ein gehöriges Stück vorangebracht. Neue Katalysatoren zeigen verbesserte Stabilität und Aktivität und verwenden oxidations-stabile Liganden zur Abstimmung der Selektivität.

### Katalytische Oxidationen

S. S. Stahl\* 3480–3501

Palladiumoxidasereaktionen: selektive Oxidation durch direkte disauerstoffgekoppelte Umsetzung



Linksgängig helicale Nanoseile entstehen beim Gelieren eines starren  $\pi$ -konjugierten Oligo(*p*-phenylenvinylens) mit entfernten chiralen Hanteln (siehe Bild;  $R = C_{12}H_{25}$ ) aus Ensembles höherer Ordnung von chiralen Aggregaten. Die konzentrations- und temperaturabhängigen Änderungen der CD-Signale dieser Ensembles sind charakteristisch für einen Helixübergang. Der Prozess erinnert an das Falten und Entfalten helicaler biologischer Makromoleküle.

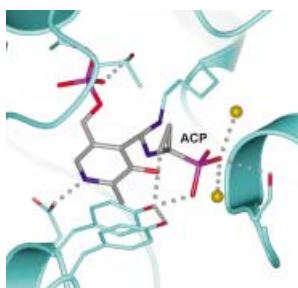
## Zuschriften

### Helicale Nanostrukturen

S. J. George, A. Ajayaghosh,\* P. Jonkheijm,  
A. P. H. J. Schenning,  
E. W. Meijer 3504–3507

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

Die Angriffsstelle finden: Strukturstudien an 1-Aminocyclopropan-1-carboxylat-(ACC)-Desaminase im Komplex mit dem fest bindenden Inhibitor 1-Aminocyclopropanphosphonat (ACP, siehe Bild) ergaben das Auftreten eines Aminyladukts als Intermediat. Die Struktur des Enzyms im Kristall und Mutationsstudien sprechen dafür, dass ein nucleophiler Angriff durch Tyr 294 die ACC-Ringöffnung auslöst.



### Enzymmechanismen

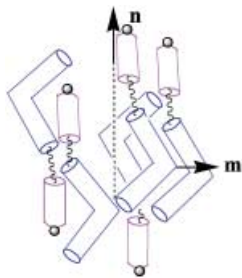
S. Karthikeyan, Z. Zhao, C.-I. Kao, Q. Zhou,  
Z. Tao, H. Zhang,\*  
H.-w. Liu\* 3507–3511

Structural Analysis of 1-Aminocyclopropane-1-Carboxylate Deaminase: Observation of an Aminyl Intermediate and Identification of Tyr 294 as the Active-Site Nucleophile

## Flüssigkristalle

C. V. Yelamaggad, S. Krishna Prasad,\*  
G. G. Nair, I. S. Shashikala,  
D. S. Shankar Rao, C. V. Lobo,  
S. Chandrasekhar ————— 3511–3514

A Low-Molar-Mass, Monodisperse,  
Bent-Rod Dimer Exhibiting Biaxial  
Nematic and Smectic A Phases

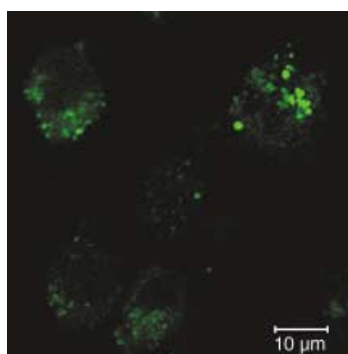


Einer „schälbaren Banane“ ähnliche Moleküle entstehen durch Verküpfung einer gekrümmten Einheit mit einem stabförmigen Mesogen über einen flexiblen aliphatischen Spacer. Dieses neuartige niedermolekulare organische System zeigt einen Übergang von einer biaxialen nematischen ( $N_b$ ) Phase zu einer biaxialen smektischen A-Phase. Im Bild sind die Dimere in der  $N_b$ -Phase schematisiert (links) sowie die zugehörigen Texturen und konoskopischen Muster zu sehen.

## Fluoreszierende Aminosäuren

M.-P. Brun, L. Bischoff,  
C. Garbay\* ————— 3514–3518

A Very Short Route to Enantiomerically  
Pure Coumarin-Bearing Fluorescent  
Amino Acids



Nicht sperriger als ein Tryptophan- oder Tyrosinrest sind die beschriebenen fluoreszierenden Cumarylaminosäuren. Diese schnell und hoch enantiomerenrein erhältlichen Bausteine können leicht in eine Peptidsequenz eingeführt werden. Ihre Fluoreszenzeigenschaften ermöglichen es beispielsweise, den Ort eines markierten Peptids in einer Zelle mithilfe der Konfokalfuoreszenzmikroskopie zu ermitteln (siehe Bild).

## Magnetismus in Clustern

K. Hegetschweiler,\* B. Morgenstern,  
J. Zubieta,\* P. J. Hagrman, N. Lima,  
R. Sessoli,\* F. Totti ————— 3518–3521

Strong Ferromagnetic Interactions in  
 $[V_8O_{14}(H_2taci)_2]$ : An Unprecedented  
Large Spin Ground State for a Vanadyl  
Cluster



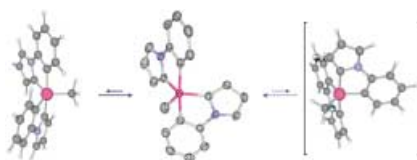
**Taktik mit taci:** Starke ferromagnetische Wechselwirkungen (bis etwa  $150\text{ cm}^{-1}$ ) und ein  $S=3$ -Grundzustand kennzeich-

nen den achtkernigen Vanadylcluster  $[V_8O_{14}(H_2taci)_2]$  ( $taci = 1,3,5$ -Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit; siehe Struktur: V gelb, O rot, N blau, C schwarz), bei dem der mehrzählige taci-Ligand für einige der Koordinationspolyeder eine zueinander orthogonale Anordnung erzwingt. Ab-initio-DFT-Rechnungen bestätigen die Magnetostrukturanalyse.

## Pentaorganosilicat-Pseudorotamere

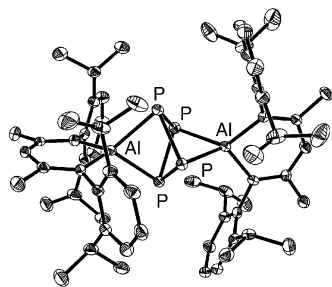
E. P. A. Couzijn, M. Schakel,  
F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz,  
A. L. Spek,  
K. Lammertsma\* ————— 3522–3524

Dynamic Configurational Isomerism of a  
Stable Pentaorganosilicate



**Ein Molekül mit drei Gesichtern:** Zwei der drei möglichen Konfigurationen eines stabilen Silicats mit fünf Kohlenstoffsubstituenten sowie ein dynamisches Gleich-

gewicht zwischen ihnen über eine Berry-Pseudorotation wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die thermodynamischen und kinetischen Daten für diesen Prozess wurden durch Rechnungen bestätigt. In der Bildmitte ist die Hauptkonfiguration (aus der Kristallstrukturanalyse des  $nBu_4N^+$ -Salzes) wiedergegeben.

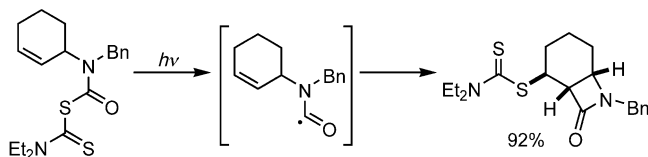


„Aufgeschnitten“ wird der  $P_4$ -Tetraeder von weißem Phosphor bei der Reaktion mit  $AlI^I$ , und es entsteht der erste Hauptgruppenmetallkomplex mit einer  $\{P_4\}^{4-}$ -Einheit:  $[(LAl)_2P_4]$  ( $L = HC(CMe-NAr)_2$ ,  $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ). In ihm sind zwei P-P-Kanten des Tetraeders geöffnet und jeweils durch eine  $LAl$ -Einheit überbrückt (siehe Struktur). Die Ergebnisse werden durch quantenchemische Rechnungen gestützt.

### Phosphorverbindungen

Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky,\*  
J. Magull, C. E. Hughes — 3525–3527

$[(HC(CMeNAr)_2)_2Al_2P_4]$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ): A Reduction to a Formal  $\{P_4\}^{4-}$  Charged Species



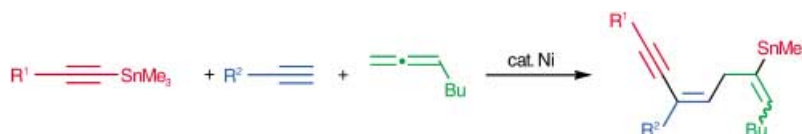
**Sauerstoff oder Stickstoff?** Radikalchemiker nutzen weit überwiegend Xanthate und nicht die analogen Dithiocarbamate; doch bei einer neuartigen Erzeugung von Carbamoylradi-kalen sind letztere deutlich geeigneter. Funktionalisierte Lactame

unterschiedlicher Ringgröße werden in einem einfachen Verfahren erhalten, das ein Bestrahlen oder Erhitzen in Gegenwart eines Radikalstarters einschließt (siehe Schema).

### Radikalreaktionen

R. S. Grainger,\*  
P. Innocenti — 3527–3530

Dithiocarbamate Group Transfer  
Cyclization Reactions of Carbamoyl  
Radicals under „Tin-Free“ Conditions



**Alkine und 1,2-Diene inserieren in die Kohlenstoff-Zinn-Bindung** von Alkynylstannanen. Bei dieser nickelt-katalysierten Reaktion entsteht eine Vielfalt an Stannyldieninen (siehe Schema). Hierbei han-

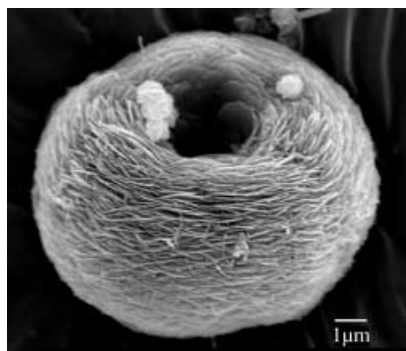
delt es sich um das erste Beispiel einer übergangsmetallkatalysierten Tandem-Carbometallierung von zwei verschiedenen ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

### C-C-Kupplungsreaktionen

E. Shirakawa,\* Y. Yamamoto, Y. Nakao,  
S. Oda, T. Tsuchimoto,  
T. Hiyama\* — 3530–3533

Nickel-Catalyzed Tandem Carbostannylation of Alkynes and 1,2-Dienes with Alkynylstannanes

**Zeolithische hierarchische Strukturen** mit komplexen Morphologien wie die gezeigte Überstruktur in Form einer Pfingstrose werden in einer Eintopfreaktion unter Nutzung zweier Template synthetisiert. Ein Templat steuert als strukturdirigierendes Agens den Aufbau des mikroporösen Bausteins (des Zeoliths), ein zweites dient dazu, diese Bausteine zum Übergitter zusammenzufügen.



### Nanostrukturen

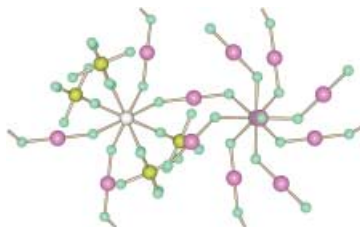
G. Hu, D. Ma,\* L. Liu, M. Cheng,  
X. Bao\* — 3534–3538

In Situ Assembly of Zeolitic Building  
Blocks into High-Order Structures

## Edelgasverbindungen

M. Tramšek,\* P. Benkič,  
B. Žemva\* — 3538–3540

The First Compound Containing a Metal Center in a Homoleptic Environment of  $\text{XeF}_2$  Molecules

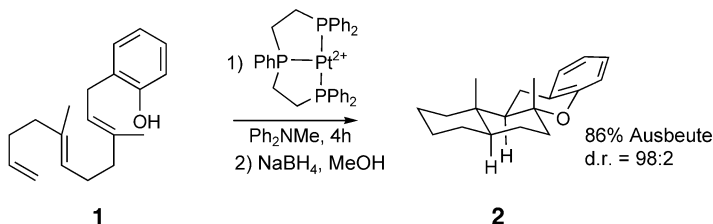


**Dicht umhüllt von Edelgasfluorid:** Komplexe mit  $\text{XeF}_2$ -Molekülen als Liganden sind häufiger, als man früher annahm. In der Koordinationsverbindung  $\text{Ca}_2(\text{XeF}_2)_9$  ( $\text{AsF}_6$ )<sub>4</sub> liegen ein homoleptisches Calciumzentrum mit ausschließlich  $\text{XeF}_2$ -Liganden und ein Calciumzentrum mit  $\text{XeF}_2$ - und  $[\text{AsF}_6]^-$ -Liganden vor (siehe Bild; As gelb, Ca grau, F grün, Xe magenta).

## Cyclisierungen

J. H. Koh, M. R. Gagné\* — 3541–3543

$\text{Pd}^{\text{II}}$ - and  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Mediated Polycyclization Reactions of 1,5- and 1,6-Dienes: Evidence in Support of Carbocation Intermediates



**Dikationische Pinzettenkomplexe** von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  erzeugen Kationen aus 1,5- und 1,6-Dienen. Diese werden selektiv von Heteroatomen oder Doppelbindungen

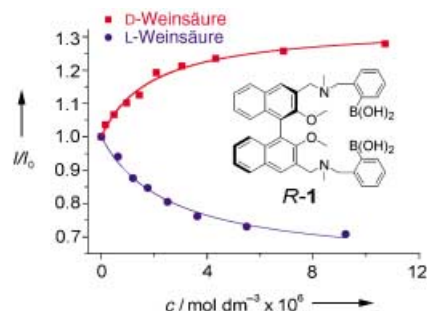
sowie durch Pinakol-Umlagerungen abgefangen. So liefert das Trienylphenol 1 den Tetracyclus 2 in hoher Ausbeute und Diastereoselektivität (siehe Schema).

## Enantioselektive Sensoren

J. Zhao, T. M. Fyles,  
T. D. James\* — 3543–3546

Chiral Binol-Bisboronic Acid as Fluorescence Sensor for Sugar Acids

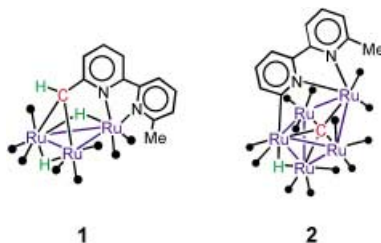
Eine neuartige Fluoreszenzantwort geben die Binol-Bisboronsäure-Sensoren **R-1** und **S-1** auf enantiomere Analyten: Das eine Enantiomer des Analyten verstärkt und das andere schwächt die Fluoreszenz. So wurde die Fluoreszenzintensität von **R-1** durch D-Weinsäure verstärkt und durch L-Weinsäure geschwächt (siehe Schema). Spiegelbildlich verhielt sich der **S**-Sensor.



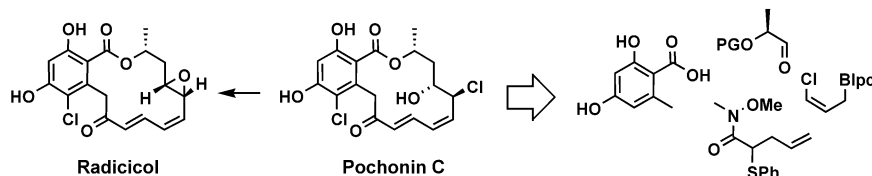
## C-H- und C-C-Aktivierung

J. A. Cabeza,\* I. da Silva, I. del Río,  
L. Martínez-Méndez, D. Miguel,  
V. Riera — 3546–3549

Activation of All Bonds of a Methyl Group Attached to an Organic Fragment



Eine C-C- und drei C-H-Bindungen des organischen Liganden 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin ( $\text{Me}_2\text{bipy}$ ) werden bei der Reaktion mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  aktiviert. Dabei wurden nicht nur zwei Verbindungen isoliert, die durch Aktivierung von zwei (1) bzw. drei C-H-Bindungen einer Methylgruppe von  $\text{Me}_2\text{bipy}$  entstehen, sondern auch der Fünfkerncluster 2, dessen Carbidligand sich von einer Methylgruppe des Liganden ableitet. ● = CO.



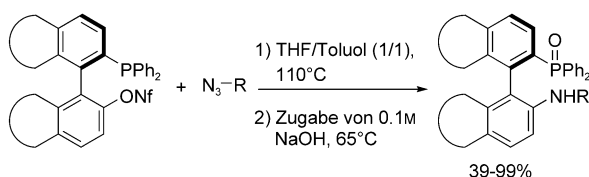
**Zurück zu den Ursprüngen:** In elf Schritten wurde Pochonin C aus den vier im Schema gezeigten Fragmenten synthetisiert. Diese asymmetrische Synthese und

die Überführung von Pochonin C in Radicicol belegen die *S*-Konfiguration des chlortragenden Zentrums. Ipc = Isopinocampheyl, PG = Schutzgruppe.

### Naturstoffsynthese

S. Barluenga, P. Lopez, E. Moulin  
N. Winssinger\* — 3549–3552

Modular Asymmetric Synthesis of Pochonin C



### Eine intramolekulare $S_NAr$ -Reaktion

ermöglichte die Synthese enantiomerenreiner P,N-Liganden vom MAP(O)-Typ in hohen Ausbeuten (siehe Schema). Dies belegt, dass das Synthesepotenzial der 85

Jahre alten Staudinger-Reaktion zwischen Phosphanen und Aziden noch bei weitem nicht ausgeschöpft ist. Nf = Nonafluorobutansulfonat.

### Zweizählige P,N-Liganden

P. N. M. Botman, O. David, A. Amore,  
J. Dinkelaar, M. T. Vlaar, K. Goubitz,  
J. Fraanje, H. Schenk, H. Hiemstra,\*  
J. H. van Maarseveen\* — 3553–3555

A Staudinger Approach towards Binol-Derived MAP-Type Bidentate P,N Ligands

**Das thermisch stabile** Silylen  $\text{Si}\{1,2-(\text{NCH}_2\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$  reagiert mit 1*H*-Phosphirenen zu den ersten isolierten 2,3-Dihydro-1,3-phosphasilenen, einem einzigartigen Typ von Zwitterion, und 1,2-Dihydro-1,2-phosphasilenen. Das neuartige 2-Phospha-4-silabicyclo[1.1.0]butan (siehe Bild) ist eine reaktive Zwischenstufe der Reaktion, deren Verlauf durch



die Wahl der Substituenten beeinflusst werden kann.

### Phosphorheterocyclen

J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter,  
M. Schakel, A. W. Ehlers, B. Gehrhus,  
M. Lutz, A. M. Mills, A. L. Spek,  
K. Lammertsma\* — 3556–3559

2-Phospha-4-silabicyclo[1.1.0]butane as a Reactive Intermediate



**Schnell und vollautomatisch** kann die Faltung von Proteinen mit bis zu 125

Aminosäuren durch Kombination der NMR-Spektroskopie in verdünnten flüssigkristallinen Phasen mit bioinformatischen Methoden bestimmt werden (siehe Bild). Eine sequenzspezifische Signalzuordnung vor der Strukturbestimmung ist nicht mehr erforderlich, was eine Proteinstrukturbestimmung erheblich beschleunigt.

### Proteinstrukturen

Y.-S. Jung, M. Sharma,  
M. Zweckstetter\* — 3561–3563

Simultane Signalzuordnung und Strukturbestimmung des Rückgrats von Proteinen mithilfe dipolarer NMR-Kopplungen

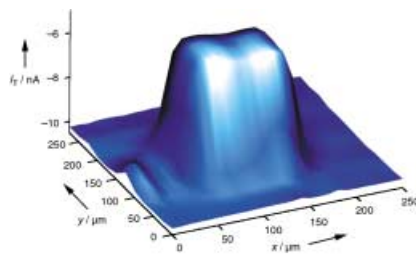




## Rastersondenverfahren

F. Turcu, A. Schulte, G. Hartwich,  
W. Schuhmann\* — 3564–3567

Markerfreie elektrochemische Detektion von DNA-Hybridisierung durch Modulation des Feedbackstroms in der elektrochemischen Rastermikroskopie



Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Phosphatgruppen oberflächengebun-

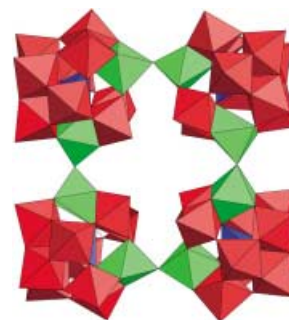
dener DNA und einem frei diffundierenden, anionischen Redoxmediator bedingt eine Modulation des Feedbackstroms bei Messungen mit der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM). Dieser Effekt wurde genutzt, um DNA-Spots abzubilden (siehe Bild) und eine einfache und markerfreie elektrochemische Detektion für die komplementäre Hybridisierung auf DNA-Mikroarrays zu entwickeln.

## Polyoxometallate

F. Hussain, B. S. Bassil, L.-H. Bi,  
M. Reicke, U. Kortz\* — 3567–3571

Strukturkontrolle auf der Nanoskala: Selbstorganisation des ringförmigen Polyoxowolframats  $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$

Im Titan(IV)-substituierten Polyoxowolframmat  $[\{\beta\text{-Ti}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{39}\}_4]^{24-}$  (**1**) sind vier  $\beta$ -Keggin-Einheiten durch Ti-O-Ti-Bindungen zu einer cyclischen Struktur verknüpft (siehe Bild,  $\text{WO}_6$  rot,  $\text{TiO}_6$  grün,  $\text{SiO}_4$  blau). In der Synthese von **1** wurde die dilakunare Vorstufe  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  eingesetzt. Aus den Untersuchungen ergeben sich Informationen über den Bildungsmechanismus supramolekularer Polyoxoanionen.



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

## Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

31/2004	22. Juli	Erscheinungstermin: 6. August
32/2004	29. Juli	Erscheinungstermin: 13. August

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung:

Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65

Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

## Service

Stichwortregister — 3574

Autorenregister — 3575

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten — 3572–3573

Stellenanzeigen — A63

Vorschau — 3577