

## 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.

M. Johnsson,\* S. Lidin, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, P. Millet:  
**Host–Guest Compounds in the Family of Tellurium–Nickel Oxohalogenides**

DOI: 10.1002/ange.200460001

Online veröffentlicht: 23. Juni 2004

K. C. Nicolaou,\* S. Vyskocil, T. V. Koftis, Y. M. A. Yamada, T. Ling,  
D. Y.-K. Chen, W. Tang, G. Petrovic, M. O. Frederick, Y. Li,  
M. Satake\*:

**Structural Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 1:  
Intelligence Gathering and Tentative Proposal**

DOI: 10.1002/ange.200460695

Online veröffentlicht: 25. Juni 2004

K. C. Nicolaou,\* T. V. Koftis, S. Vyskocil, G. Petrovic, T. Ling,  
Y. M. A. Yamada, W. Tang, M. O. Frederick:

**Structural Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 2:  
Definition of the ABCD Domain and Total Synthesis**

DOI: 10.1002/ange.200460696

Online veröffentlicht: 29. 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.

## Autoren

Preise der Chemischen

Gesellschaft Japans \_\_\_\_\_ 3590–3591

## Bücher

Molecular Biology in Medicinal  
Chemistry \_\_\_\_\_ 3592

Theodor Dingermann, Dieter Steinhilber,  
Gerd Folkers

rezensiert von R. Breinbauer

Physics and Chemistry of  
Interfaces \_\_\_\_\_ 3593

Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf,  
Michael Kappl

rezensiert von M. Steinhart

Nanocosm \_\_\_\_\_ 3594

William Illsey Atkinson

rezensiert von R. N. Zare

## Highlights

### Endogenes Ozon

H. Sies\* \_\_\_\_\_ 3596–3598

Ozon in arteriosklerotischen Plaques:  
die Suche nach dem „rauchenden Colt“...



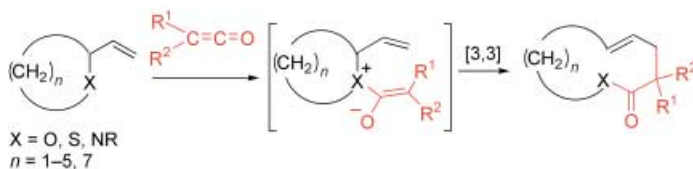
**Ozon als endogene Verbindung?** Die Entdeckung von 5,6-Secosterin – einem charakteristischen Produkt der In-vitro-Ozonolyse von Cholesterin – in arteriosklerotisch verengtem Gewebe (siehe Bild) legt die Bildung von Ozon bei biochemischen Prozessen nahe. Die generelle Eignung dieses und weiterer typischer oxidierter Reaktionsprodukte als Indikatoren („Biomarker“) für die Anwesenheit von körpereigenem Ozon wird diskutiert.

## Kurzaufsätze

### Sigmatrope Umlagerungen

J. Gonda\* \_\_\_\_\_ 3600–3608

Die Belluž-Claisen-Umlagerung



**Seit ihrer Entdeckung** vor 25 Jahren hat sich die Belluž-Claisen-Umlagerung von Ketenen mit Allylethern, -aminen und -thioethern zu einer zuverlässigen [3,3]-Umlagerung entwickelt. Die über eine

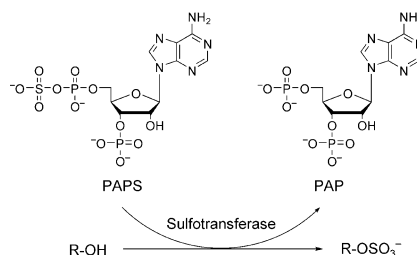
zwitterionische Zwischenstufe verlaufende Reaktion ist besonders leistungsfähig bei Ringerweiterungen cyclischer Allylsubstrate um vier Kohlenstoffatome (siehe Schema;  $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Cl}$ ).

## Aufsätze

### Enzymchemie

E. Chapman, M. D. Best, S. R. Hanson, C.-H. Wong\* \_\_\_\_\_ 3610–3632

Sulfotransferasen: Struktur, Mechanismus, biologische Aktivität, Inhibierung, Anwendung in Synthesen



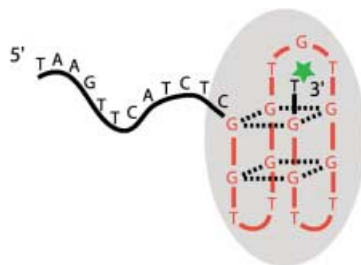
**Zahlreiche Biomoleküle**, darunter Steroide und Glycosaminoglycane, werden durch das Cosubstrat PAPS in Gegenwart von Sulfotransferasen enzymatisch sulfoniert (siehe Schema). Dass diese Enzyme mit mehreren pathophysiologischen Mechanismen in Verbindung gebracht wurden (Regulierung der Östrogensulfat-Synthese und Leukozytenadhäsion, Vireneintritt), macht sie zu vielversprechenden therapeutischen Targets.

## Zuschriften

### DNA-Strukturen

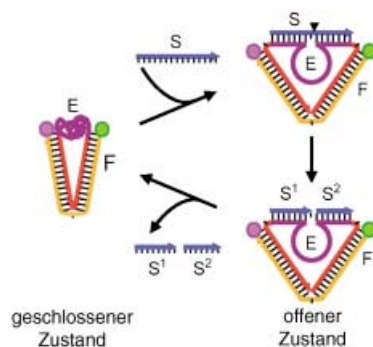
W. U. Dittmer, A. Reuter, F. C. Simmel\* \_\_\_\_\_ 3634–3637

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



**Eine DNA-Aptamerstruktur** liegt einer molekularen Maschine zugrunde, die durch DNA-Steuersequenzen angewiesen werden kann, den humanen Blutgerinnungsfaktor  $\alpha$ -Thrombin zu greifen oder wieder loszulassen. Das Bild zeigt die an Thrombin (graue Ellipse) gebundene Aptamerstruktur mit zwei aufeinander gestapelten Guanin-Quadruplexstrukturen.

**„Lebenskraft“:** Einem selbständigen DNA-Nanomotor (siehe Bild), der durch ein RNA-spaltendes DNA-Enzym angetrieben wird, liegen dieselben Prinzipien zugrunde wie den Proteinmotoren in Zellen. Der „Treibstoff“ für die mechanischen Bewegungen stammt aus molekularen Substraten, denen chemische Energie entzogen wird. Im Beispiel ist das RNA-Substrat des DNA-Enzyms der Treibstoff für den DNA-Nanomotor.



### Nanotechnologie

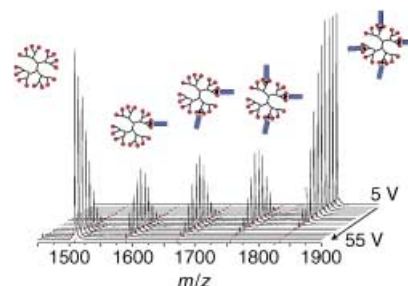
Y. Chen, M. Wang, C. Mao\* \_\_\_\_\_ 3638–3641

An Autonomous DNA Nanomotor Powered by a DNA Enzyme

M. A. C. Broeren, J. L. J. van Dongen,  
M. Pittelkow, J. B. Christensen,  
M. H. P. van Genderen,  
E. W. Meijer\* \_\_\_\_\_ **3641–3646**

Multivalency in the Gas Phase: The  
Study of Dendritic Aggregates by Mass  
Spectrometry

**Selektive Gastfreundschaft:** An der Peripherie eines Dendrimers der dritten Generation können bis zu acht Gastmoleküle gebunden werden. Massenspektrometrische Untersuchungen mit stoßinduzierter Fragmentierung (collision-induced dissociation, CID) haben gezeigt, dass gezielt ein Gastmolekül nach dem anderen entfernt wird (siehe Spektrum).

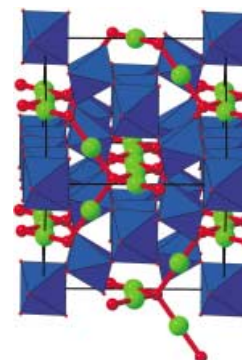


## Reduzierte Pyrochlore

G. D. Blundred, C. A. Bridges,  
M. J. Rosseinsky\* \_\_\_\_\_ **3646–3649**

New Oxidation States and Defect  
Chemistry in the Pyrochlore Structure

**Pyrochlore mit  $Ti^{III}$ -Zentren** auf bis zu 90 % der B-Plätze der  $A_2B_2O_6O'$ -Struktur (siehe Bild; blau:  $BO_6$ , grün: A, rot:  $O'$ ), die ansonsten hoch oxidierte Metallzentren auf den oktaedrischen B-Plätzen enthält, sind durch Reduktion der Lanthanoid-Pyrochlore  $Ln_2Ti_2O_7$  mit  $CaH_2$  bei  $\leq 650^\circ C$  zugänglich. Dabei tritt eine Reorganisation des Anionenteilgitters und eine Austauschfehlordnung zwischen den beiden unabhängigen Kationengittern auf.

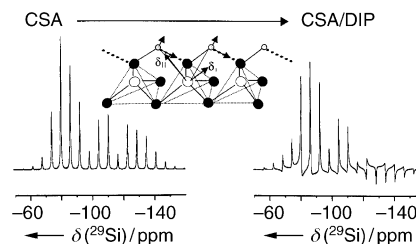


## NMR-Spektroskopie

C. Gardiennet, F. Marica, X. Assfeld,  
P. Tekely\* \_\_\_\_\_ **3649–3652**

Exploiting the Joint Action of Chemical  
Shielding and Heteronuclear Dipolar  
Interactions To Probe the Geometries of  
Strongly Hydrogen-Bonded Silanols

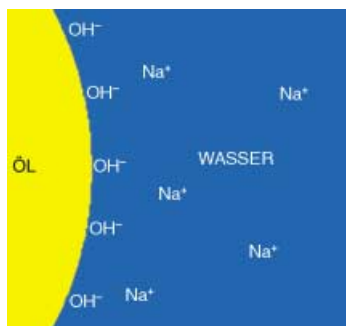
**Magische Sonden:** Die Geometrie stark H-Brücken-gebundener Silanole in Octosilicat lässt sich mit einer Kombination aus  $^1H$ -NMR-Abstandskorrelationen und dem Summeneffekt aus  $^{29}Si$ -Abschirmung und dipolaren  $^1H$ - $^{29}Si$ -Wechselwirkungen ermitteln. Aus dipolar modulierten  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektren können Si-H-Abstände sowie die Größe des  $^{29}Si$ -Abschirmtensors und seine Orientierung im Molekülgerüst abgeleitet werden.



## Tensidfreie Emulsionen

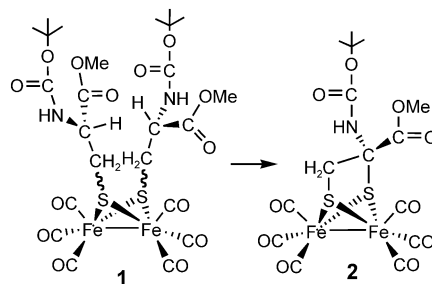
J. K. Beattie,\*  
A. M. Djerdjev \_\_\_\_\_ **3652–3655**

The Pristine Oil/Water Interface:  
Surfactant-Free Hydroxide-Charged  
Emulsions



**Emulsionen von Öl in Wasser** sind in alkalischer Lösung auch ohne Tenside stabil. Die durch Anlagerung von Hydroxidionen erzeugte Oberflächenladungsdichte (siehe Bild) bestimmt man aus der elektroakustisch ermittelten Tröpfchengröße und der Menge an NaOH, die benötigt wird, um den pH-Wert während der Homogenisierung konstant zu halten.

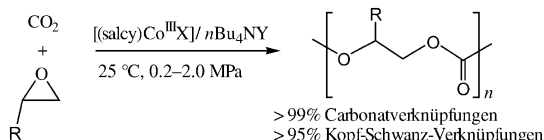
**Klassische Organometallchemie** wurde für die Synthese des zweikernigen Eisenkomplexes **1** mit zwei geschützten (Cysteinyl-S)-Liganden genutzt. Die oxidative Addition des Thiols an  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  lieferte den Komplex **1**, der eine ungewöhnliche intramolekulare nucleophile Cyclisierung unter Inversion der Konfiguration eingeht, bei der der chirale kohlenstoffüberbrückte Dieisenkomplex **2** entsteht.



### Bioanorganische Chemie

C. He, M. Wang,\* X. Zhang, Z. Wang, C. Chen, J. Liu, B. Åkermark, L. Sun\* **3655–3658**

An Unusual Cyclization in a Bis(cysteinyl-S) Diiron Complex Related to the Active Site of Fe-Only Hydrogenases



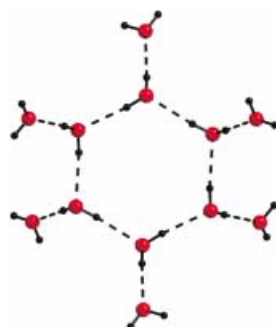
Mit **ausgezeichneter Aktivität und Selektivität** und bei sehr milden Temperatur- und Druckbedingungen verläuft die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden in Gegenwart eines binären Katalysatorsystems aus Nucleophil und Elektrophil,

das auf chiralen  $[(\text{salcy})\text{Co}^{\text{III}}\text{X}]$ -Komplexen und quartären Ammoniumsalzen beruht (siehe Schema). Es werden perfekt alternierende Copolymere mit >95% Kopf-Schwanz-Verknüpfungen erhalten.

### Copolymerisation

X.-B. Lu,\* Y. Wang **3658–3661**

Highly Active, Binary Catalyst Systems for the Alternating Copolymerization of  $\text{CO}_2$  and Epoxides under Mild Conditions

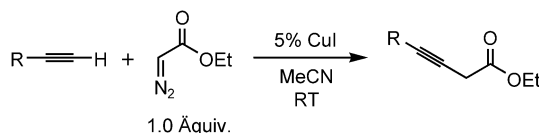


Ein **unendliches Netzwerk** entsteht durch die Wasserstoffbrückenbindungen eines Clusters aus zwölf H-Brücken-gebundenen Wassermolekülen (siehe Bild) an die sekundären Amino-Stickstoffatome eines lateral nichtsymmetrischen Azacryptanden. Diese Art der Assoziation war vorher weder vorhergesagt noch experimentell gefunden worden.

### Selbstorganisation

S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj\* **3661–3664**

A Dodecameric Water Cluster Built around a Cyclic Quasiplanar Hexameric Core in an Organic Supramolecular Complex of a Cryptand



**Diazoacetate in Kupplungsreaktionen:** CuI ist ein effektiver Katalysator für die Kupplung terminaler Alkine mit Diazoverbindungen zu 3-Alkynoaten (siehe Schema). Die Methode ist effizient (1:1-Verhältnis der Reaktanten), mild (Raum-

temperatur) und einfach (kein zusätzlicher Ligand) und kann in Gegenwart einer Vielzahl funktioneller Gruppen (z. B. C-C-Doppelbindungen, Heteroatome und Hydroxygruppen) angewendet werden.

### Kupplungsreaktionen

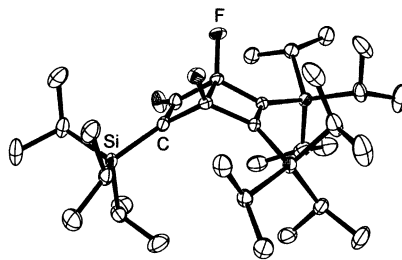
A. Suárez, G. C. Fu\* **3664–3666**

A Straightforward and Mild Synthesis of Functionalized 3-Alkynoates

## Gespannte Moleküle

T. Hanamoto,\* Y. Koga, T. Kawanami,  
H. Furuno, J. Inanaga — 3666–3668

Crystal Structure of a Dewar Benzene  
Derivative Formed from Fluoro(triisopropylsilyl)acetylene



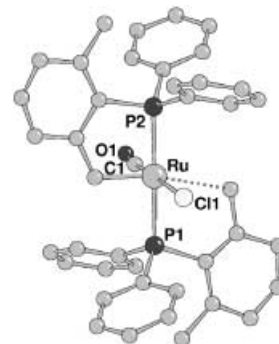
**Spontane Trimerisierung** von Fluor(triisopropylsilyl)acetylen, das aus 1,1-Difluorethylen in einem Schritt erhalten wird, liefert das entsprechende fluorierte Dewar-Benzol-Derivat, dessen Struktur durch Röntgenbeugung ermittelt wurde (siehe Bild).

## Homogene Katalyse

W. Baratta,\* P. Da Ros, A. Del Zotto,  
A. Sechi, E. Zangrando,  
P. Rigo — 3668–3672

Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes  
as Highly Active Transfer Hydrogenation  
Catalysts

**Gut für quantitativen Umsatz:** In Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  reagiert der 14-Elektronen-Komplex  $[\text{RuCl}_2\{(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{PPh}_2\}_2]$  mit  $\text{CH}_2\text{O}$  zu einem cyclometallierten Komplex, in dem eine  $\delta$ -agostische Wechselwirkung mit einer *ortho*-Methylgruppe vorliegt (siehe Bild). Der Austausch eines Phosphanrests gegen 2-(Aminomethyl)pyridin führt zu einem hoch aktiven Katalysator für die quantitative Reduktion von Ketonen zu Alkoholen.



## Gasphasenreaktionen

T. Girollo, L. A. Xavier,  
J. M. Riveros\* — 3672–3674

An Unusually Fast Nucleophilic Aromatic  
Displacement Reaction: The Gas-Phase  
Reaction of Fluoride Ions with  
Nitrobenzene



**Schnell reagiert:** Der nucleophile Nitrit-Fluorid-Austausch an Nitrobenzol in der Gasphase weist eine Geschwindigkeitskonstante nahe dem Stoßlimit auf. Aus

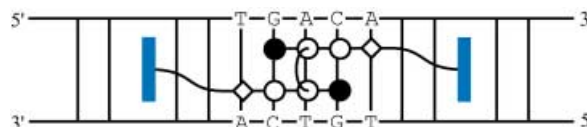
dem berechneten Energieprofil lässt sich schließen, dass die Reaktion über einen nicht in der Ebene erfolgenden Angriff verläuft, wobei der gezeigte Meisenheimer-Komplex der lokale Übergangszustand der Reaktion ist.



## DNA-Bisintercalatoren

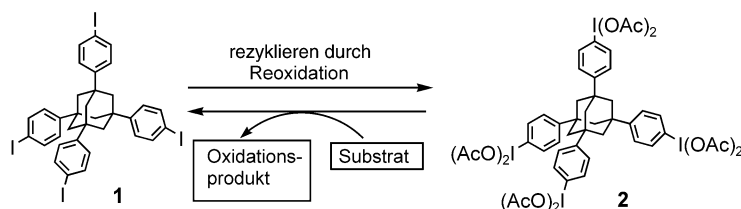
E. J. Fechter, B. Olenyuk,  
P. B. Dervan\* — 3675–3678

Design of a Sequence-Specific DNA  
Bisintercalator



**Programmierbare Bisintercalatoren:** Symmetrische synthetische DNA-Bisintercalatoren, die auf dem H-Brosche-Polyamid-

motiv beruhen (siehe Bild), bieten hohe Affinität und programmierbare Sequenzspezifität.



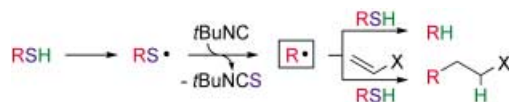
**Eine Vielzahl an Oxidationen** gelingt mit neuartigen, nichtpolymeren und rezyklierbaren hypervalenten I<sup>III</sup>-Reagentien (z. B. **2**). In allen Fällen konnte das Tetraiodid **1** durch einfaches Aufarbeiten nahezu

quantitativ in reiner Form zurückgewonnen werden. Die Reoxidation von **1** zu **2** mit *m*-Chlorperbenzoesäure verläuft ebenfalls quantitativ und ohne Verlust an Oxidationsaktivität.

## Oxidationen

H. Tohma,\* A. Maruyama, A. Maeda, T. Maegawa, T. Dohi, M. Shiro, T. Morita, Y. Kita\* — **3679–3682**

Preparation and Reactivity of 1,3,5,7-Tetrakis[4-(diacetoxyiodo)phenyl]adamantane, a Recyclable Hypervalent Iodine(III) Reagent



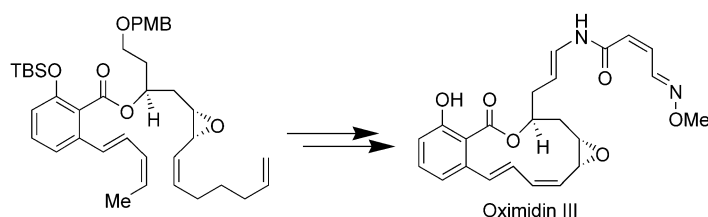
**Durch Entschwefelung zu Alkylradikalen:** Die Zugabe von Alkylsulfanylradikalen zu Isocyaniden liefert die entsprechenden Alkylradikale. Dieses Verfahren kann die gängigen Zinn-vermittelten Radikalverfahren ersetzen und ermöglicht die

Erzeugung tertiärer, sekundärer und sogar nichtstabilisierter primärer Radikale, die effizient in reduzierenden Entfunktionalisierungen und intermolekularen Additionen an elektronenreiche Olefine genutzt werden können (siehe Schema).

## Radikalreaktionen

L. Benati, R. Leardini, M. Minozzi,\* D. Nanni,\* R. Scialpi, P. Spagnolo, S. Strazzari, G. Zanardi — **3682–3685**

A Novel Tin-Free Procedure for Alkyl Radical Reactions



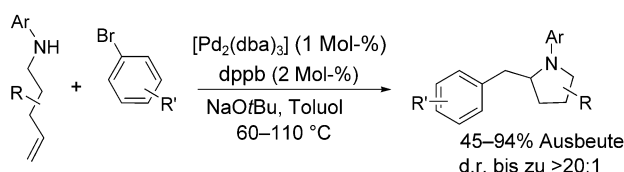
**Der Inhibitor der Vakuolär-Adenosintriphosphatase**, Oximidin III, sowie seine Enamid- und Epoxid-Stereoisomere wurden enantioselektiv synthetisiert (siehe Schema). Die Makrocyclisierung

eines wohldefinierten Substrats mit zwei unterschiedlich funktionalisierten Alkenpartnern wurde durch eine Staffel-Ringschlussmetathese-Strategie erleichtert.

## Naturstoffsynthese

X. Wang, E. J. Bowman, B. J. Bowman, J. A. Porco, Jr.\* — **3685–3689**

Total Synthesis of the Salicylate Enamide Macrolide Oximidine III: Application of Relay Ring-Closing Metathesis



**Die Bildung einer C-C- und einer C-N-Bindung** bei einer Reaktion zwischen  $\gamma$ -N-Arylaminoalkenen und Arylbromiden führt zur stereoselektiven Synthese substituierter Pyrrolidinderivate (siehe Schema). Erste Studien legen nahe, dass diese

Reaktionen über eine intramolekulare Alkeninsertion in die Pd-N-Bindung von [Pd(Ar)(amido)]-Intermediaten verlaufen. dba = Dibenzylidenacetone, dppb = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)butan.

## Heterocyclensynthese

J. E. Ney, J. P. Wolfe\* — **3689–3692**

Palladium-Catalyzed Synthesis of *N*-Aryl Pyrrolidines from  $\gamma$ -(*N*-Arylamino) Alkenes: Evidence for Chemoselective Alkene Insertion into Pd–N Bonds



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 ..... 3694

Autorenregister ..... 3695

Vorschau ..... 3697

## Reactive Intermediate Chemistry

Robert A. Moss, *Rutgers University*  
Matthew S. Platz, *Ohio State University*  
Maitland Jones, *Princeton University*

ISBN 0-471-23324-2 • 1,080 pages • Cloth

\$99.95 / £64.50 / €90.90

December 2003

**Reactive Intermediate Chemistry** presents a detailed and timely examination of key intermediates central to the mechanisms of numerous organic chemical transformations. Spectroscopy, kinetics, and computational studies are integrated in chapters dealing with the chemistry of carbocations, carbanions, radicals, radical ions, carbenes, nitrenes, arynes, nitrenium ions, diradicals, etc. Nanosecond, picosecond, and femtosecond kinetic realms are explored, and applications of current dynamics and electronic structure calculations are examined.

**Reactive Intermediate Chemistry** provides a deeper understanding of contemporary physical organic chemistry, and will assist chemists in the design of new reactions for the efficient synthesis of pharmaceuticals, fine chemicals, and agricultural products. Among its features, this authoritative volume is:

- Edited and authored by world-renowned leaders in physical organic chemistry.
- Ideal for use as a primary or supplemental graduate textbook for courses in mechanistic organic
- Enhanced by supplemental reading lists and summary overviews in each chapter.



WILEY

## CONTENTS

Preface

### PART 1: REACTIVE INTERMEDIATES

1. Carbocations [R.A. McClelland]
2. Crossing the Borderline Between SN1 and SN2 Nucleophilic Substitution at Aliphatic Carbon [T.L. Amyes, et al.]
3. Carbanions [S. Gronert]
4. Radicals [M. Newcomb]
5. Non-Kekul Molecules as Reactive Intermediates [J.A. Berson]
6. Organic Radical Ions [H.D. Roth]
7. Singlet Carbenes [M. Jones Jr. and R.A. Moss]
8. Stable Singlet Carbenes [G. Bertrand]
9. Triplet Carbenes [H. Tomioka]
10. Atomic Carbon [P.B. Shevlin]
11. Nitrenes [M.S. Platz]
12. Synthetic Carbene and Nitrene Chemistry [M.P. Doyle]
13. Nitrenium Ions [D.E. Falvey]
14. Silylenes [W. Ando and N. Tokitoh]
15. Strained Hydrocarbons: Structures, Stability, and Reactivity [K.B. Wiberg]
16. Arynes [M. Winkler, et al.]

### PART 2: METHODS AND TEMPORAL REGIMES

17. Matrix Isolation [T. Bally]
18. Nanosecond Laser Flash Photolysis: A Tool for Physical Organic Chemistry [J.C. Scaiano]
19. The Picosecond Realm [E. Hilinski]
20. Reactions on the Femtosecond Time Scale [J.E. Baldwin]
21. Potential Energy Surfaces and Reaction Dynamics [B.K. Carpenter]
22. The Partnership Between Electronic Structure Calculations and Experiments in the Study of Reactive Intermediates [W.T. Borden]