

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. 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,* 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

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

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

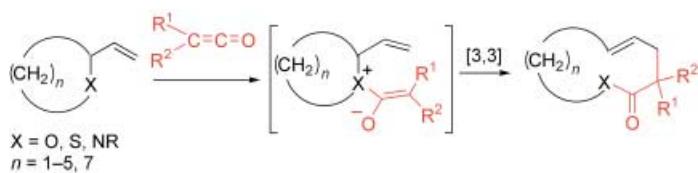
Endogenes Ozon

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 oxiderter Reaktionsprodukte als Indikatoren („Biomarker“) für die Anwesenheit von körpereigenem Ozon wird diskutiert.

Kurzaufsätze

Seit ihrer Entdeckung vor 25 Jahren hat sich die Belluš-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; $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Cl}$).

Sigmatrope Umlagerungen

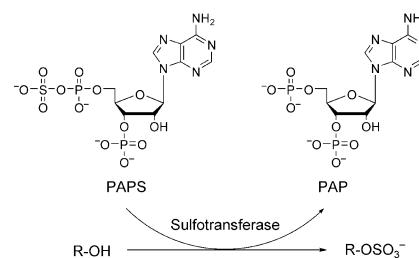
J. Gonda* 3600–3608

Die Belluš-Claisen-Umlagerung

Aufsätze**Enzymchemie**

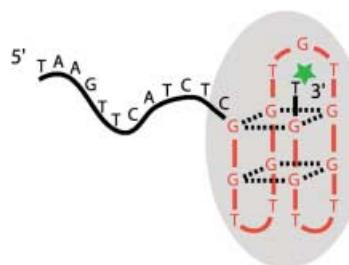
E. Chapman, M. D. Best, S. R. Hanson, C.-H. Wong* 3610–3632

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.

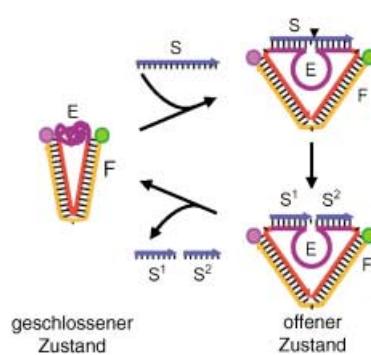
Eine DNA-Aptamerstruktur liegt einer molekularen Maschine zugrunde, die durch DNA-Steuersequenzen angewiesen werden kann, den humanen Blutgerinnungsfaktor α -Thrombin zu greifen oder wieder loszulassen. Das Bild zeigt die an Thrombin (graue Ellipse) gebundene Aptamerstruktur mit zwei aufeinander gestapelten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

**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

„Lebenskraft“: Einem selbständigen DNA-Nanomotor (siehe Bild), der durch ein RNA-spaltendes DNA-Enzym angetrieben wird, liegen dieselben Prinzipien zu grunde 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

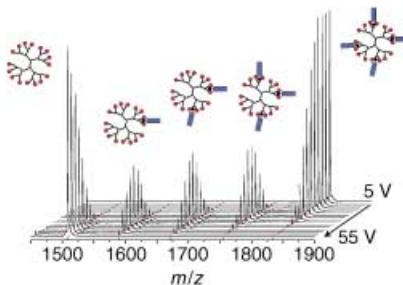


Wirt-Gast-Chemie

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).

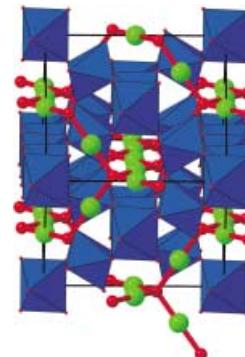


Reduzierte Pyrochlore

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 $\leq 650^\circ\text{C}$ zugänglich. Dabei tritt eine Reorganisation des Anionenteilgitters und eine Austauschfehlordnung zwischen den beiden unabhängigen Kationengittern auf.

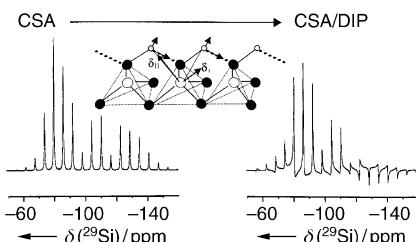


NMR-Spektroskopie

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

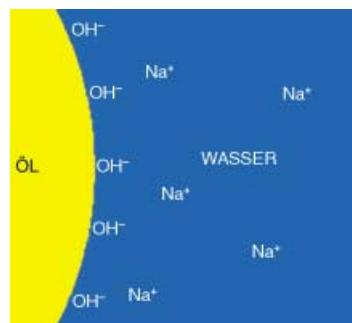
Magische Sonden: Die Geometrie stark H-Brücken-gebundener Silanole in Octosilicat lässt sich mit einer Kombination aus ^1H -NMR-Abstandskorrelationen und dem Summeneffekt aus ^{29}Si -Abschirmung und dipolaren ^1H - ^{29}Si -Wechselwirkungen ermitteln. Aus dipolar modulierten ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren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



Tensidfreie Emulsionen

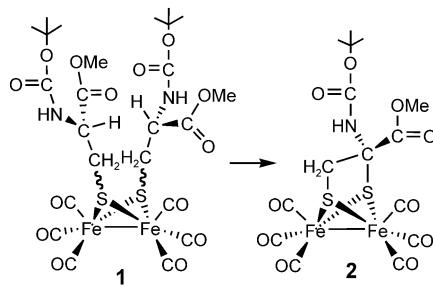
J. K. Beattie,*
A. M. Djerdjev **3652–3655**

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.

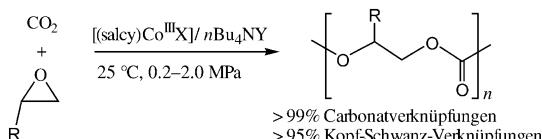
Klassische Organometallchemie wurde für die Synthese des zweikernigen Eisenkomplexes **1** mit zwei geschützten (Cysteinyl-S)-Liganden genutzt. Die oxidative Addition des Thiols an $[Fe_3(CO)_{12}]$ lieferte den Komplex **1**, der eine ungewöhnliche intramolekulare nucleophile Cyclisierung unter Inversion der Konfiguration ein geht, 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



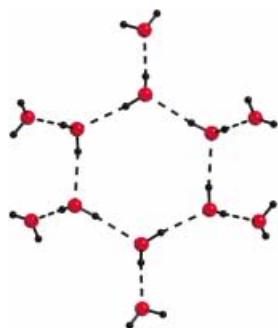
Mit ausgezeichneter Aktivität und Selektivität und bei sehr milden Temperatur- und Druckbedingungen verläuft die Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden in Gegenwart eines binären Katalysatorsystems aus Nucleophil und Elektrophil,

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

Copolymerisation

X.-B. Lu,* Y. Wang ————— **3658 – 3661**

Highly Active, Binary Catalyst Systems for the Alternating Copolymerization of CO_2 and Epoxides under Mild Conditions

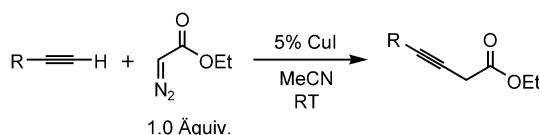


Ein unendliches Netzwerk entsteht durch die Wasserstoffbrückenbindungen eines Clusters aus zwölf H-Brücken-gebundenen Wassermolekülen (siehe Bild) an die sekundären Amino-Stickstoffatome eines lateral nichtsymmetrischen Azacryptanden. Diese Art der Assoziation war vorher weder vorhergesagt noch experimentell 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 Diazo-verbindungen zu 3-Alkinoaten (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

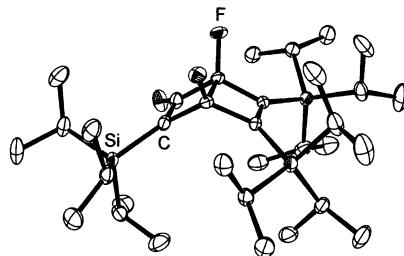
A. Suárez, G. C. Fu* ————— **3664 – 3666**

A Straightforward and Mild Synthesis of Functionalized 3-Alkanoates

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



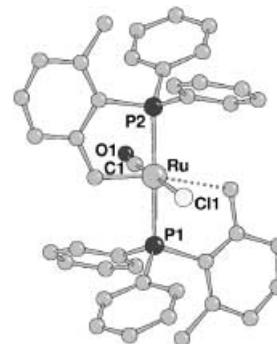
Spontane Trimerisierung von Fluor(triisopropylsilyl)acetylen, das aus 1,1-Difluorethylen in einem Schritt erhalten wird, liefert das entsprechende fluorierte Dewar-Benzol-Derivat, dessen Struktur durch Röntgenbeugung ermittelt wurde (siehe Bild).

Homogene Katalyse

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

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

Gut für quantitativen Umsatz: In Gegenwart von NEt_3 reagiert der 14-Elektronen-Komplex $[\text{RuCl}_2\{(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{PPh}_2\}_2]$ mit CH_2O zu einem cyclometallierten Komplex, in dem eine δ -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. Giroldo, 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

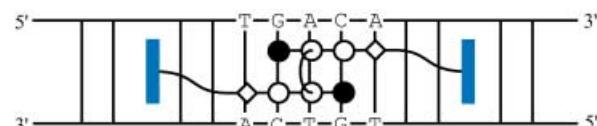
dem berechneten Energieprofil lässt sich schließen, dass die Reaktion über einen nicht in der Ebene erfolgenden Angriff verläuft, wobei der gezeigte Meisenheimer-Komplex der lokale Übergangszustand der Reaktion ist.



DNA-Bisintercalatoren

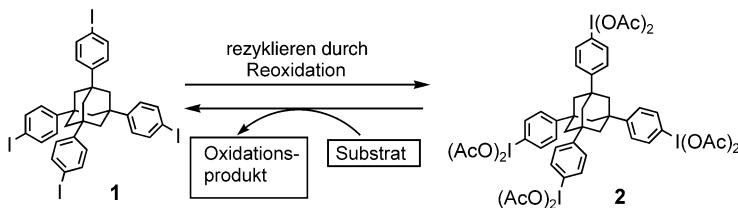
E. J. Fechter, B. Olenyuk,
P. B. Dervan* ————— 3675–3678

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.



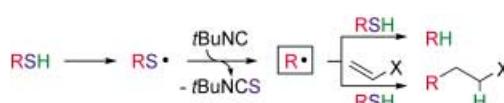
Eine Vielzahl an Oxidationen gelingt mit neuartigen, nichtpolymeren und rezyklierbaren hypervalenten I^{III}-Reagentien (z. B. 2). In allen Fällen konnte das Tetraiodid 1 durch einfaches Aufarbeiten nahezu

quantitativ in reiner Form zurückgewonnen werden. Die Reoxidation von 1 zu 2 mit *m*-Chlorperbenzoësäure 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

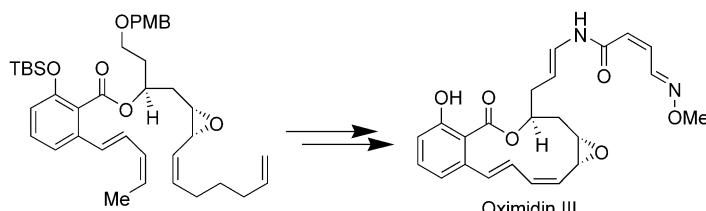
Preparation and Reactivity of 1,3,5,7-Tetrakis[4-(diacetoxyiodo)phenyl]adamantane, a Recyclable Hypervalent Iodine(III) Reagent



Durch Entschwefelung zu Alkyradikalen:

Die Zugabe von Alkylsulfanylradikalen zu Isocyaniden liefert die entsprechenden Alkyradikale. 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).



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

eines wohldefinierten Substrats mit zwei unterschiedlich funktionalisierten Alken-partnern wurde durch eine Staffel-Ring-schlussmetathese-Strategie erleichtert.

Radikalreaktionen

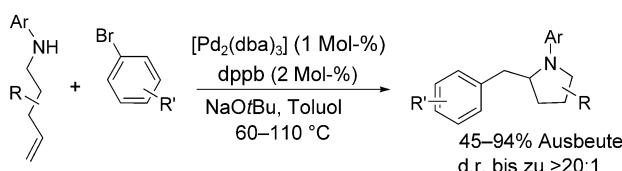
L. Benati, R. Leardini, M. Minozzi,*
D. Nanni,* R. Scialpi, P. Spagnolo,
S. Strazzari, G. Zanardi ————— 3682–3685

A Novel Tin-Free Procedure for Alkyl Radical Reactions

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 γ -*N*-Arylaminooxinene und Arylbromiden führt zur stereoselektiven Synthese substituierter Pyrrolidinderivate (siehe Schema). Erste Studien legen nahe, dass diese

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

Heterocyclensynthese

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

Palladium-Catalyzed Synthesis of *N*-Aryl Pyrrolidines from γ -(*N*-Arylmino) Alkenes: Evidence for Chemoselective Alkene Insertion into $\text{Pd}-\text{N}$ Bonds

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 3694

Autorenregister 3695

Vorschau 3697

Reactive Intermediate Chemistry

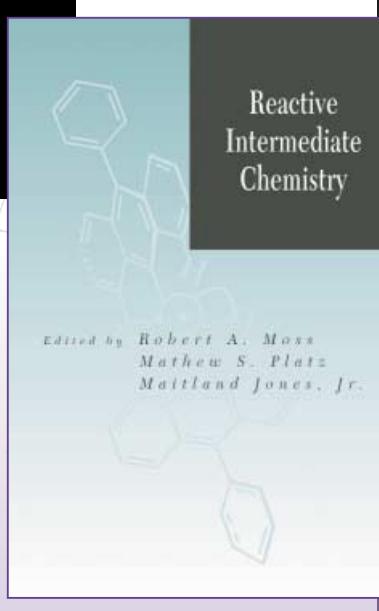
Robert A. Moss, Rutgers University
Matthew S. Platz, Ohio State University
Maitland Jones, Princeton University

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 chemistry.
- 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-Kekulé 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]