

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.

I. Paterson,* R. Britton, O. Delgado, A. Meyer, K. G. Poullennec:
Total Synthesis and Configurational Assignment of (–)-Dictyo-
statin, a Microtubule-Stabilizing Macrolide of Marine Sponge
Origin
 DOI: 10.1002/ange.200460589
 Online veröffentlicht: 1. Juli 2004

Y. Shin, J.-H. Fournier, Y. Fukui, A. M. Brückner, D. P. Curran*:
Total Synthesis of (–)-Dictyostatin: Confirmation of Relative and
Absolute Configurations
 DOI: 10.1002/ange.200460593
 Online veröffentlicht: 1. Juli 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

Hohe Ehrungen für H. B. Gray — 3962 M. Jansen mehrfach geehrt — 3962 Namensvorlesungen durch M. T. Reetz — 3962

Bücher

Die letzten Geheimnisse der Kochkunst — 3963 Peter Barham *rezensiert von G. Märkl*

Comprehensive Coordination Chemistry II — 3964 Jon A. McCleverty, Thomas J. Meyer *rezensiert von K. Heinze*

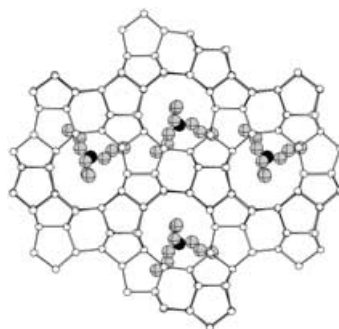
The Chemistry of Heterocycles — 3965 Theophil Eicher, Siegfried Hauptmann *rezensiert von A. Nadin*

Highlights

Poröse Materialien

J. Patarin* — 3968 – 3970

Milde Methoden zur Entfernung organischer Template aus anorganischen Wirtmaterialien



Den Gast hinauszubefördern, ohne ihn zu verletzen oder den Wirt zu beschädigen, dem er als Templat gedient hat (siehe Struktur), ist bei der Herstellung von porösen anorganischen Materialien von höchster Bedeutung. Als Alternativen zur Calcinierung wurden Verfahren wie Extraktion oder chemische Spaltung des Templats erprobt.

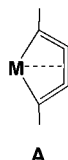
Kurzaufsätze

Metallacyclen

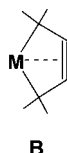
U. Rosenthal* _____ 3972 – 3977

Stabile Cyclopentine – Metalle machen's möglich!

Exotische und neuartige Strukturen, gebildet durch Koordination von 1,3-Butadienen und Butatrienen an Zircono-
cyclo-Fragmente, sind als fünfgliedrige Zirconacyclopentene (**A**) sowie Zirconacyclopentine (**B**) beschrieben worden:
Metalle machen's möglich! Dennoch wird die Beschreibung dieser interessanten Moleküle nach theoretischen Berechnungen wegen möglicher Resonanzen und



A



B

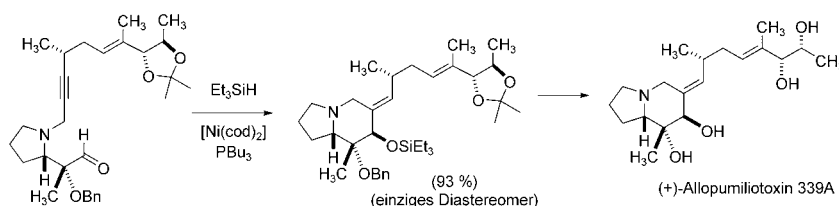
Wechselwirkungen der Metalle mit den Mehrfachbindungen sehr komplex. Das führt zur Frage: Machen's Metalle wirklich möglich?

Aufsätze

Mehrkomponentenkupplungen

J. Montgomery* _____ 3980 – 3998

Nickel-katalysierte reduktive Cyclisierungen und Kupplungen



Komplexe Synthesebausteine sind durch inter- und intramolekulare Nickel-katalysierte Mehrkomponenten-Kupplungen und -Cyclisierungen zugänglich. Ein Bei-

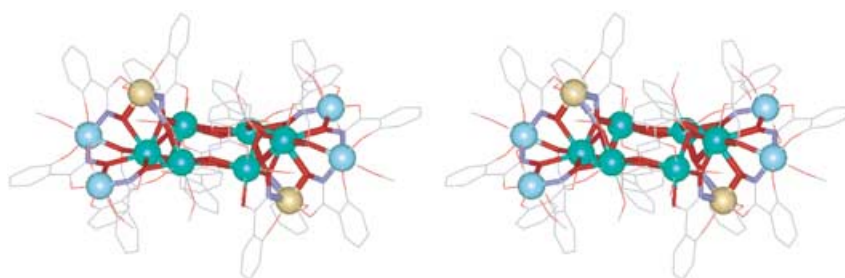
spiel ist die Totalsynthese von (+)-Allopumiliotoxin 339A (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien).

Zuschriften

Einzelmolekülmagnete

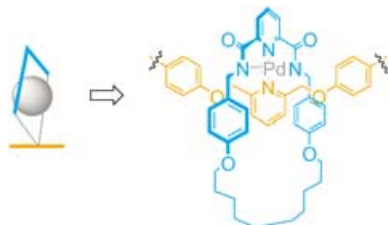
C. M. Zaleski, E. C. Depperman,
J. W. Kampf, M. L. Kirk,*
V. L. Pecoraro* _____ 4002 – 4004

Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Large Lanthanide-Transition-Metal Single-Molecule Magnet



Der größte bekannte Dy-Mn-Komplex ist $[\text{Dy}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{H}_2\text{shi})_4(\text{Hshi})_2(\text{shi})_{10}]$ (H_2shi = Salicylhydroxamsäure; siehe Stereobild). Die Dysprosiumionen bilden einen nahezu planaren Sechsering, wobei

zwei von ihnen durch $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Trimere überdacht sind. Diese Topologie bietet eine neue Strukturklasse, an der interessante magnetische Phänomene von Einzelmolekülen untersucht werden können.



Einen Schritt weiter: Ein dreidimensionales verkettetes Molekülsystem (ein Rotaxan, siehe Schema) wurde aus einem zweidimensionalen quadratisch-planaren Metalltemplat erhalten. Eine Kombination aus sterischen und elektronischen Faktoren steuert die Synthese in der dritten Dimension, indem das Verketteten begünstigt oder verhindert wird.

Rotaxansynthesen

A.-M. Fuller, D. A. Leigh,* P. J. Lusby,
I. D. H. Oswald, S. Parsons,
D. B. Walker _____ 4004 – 4008

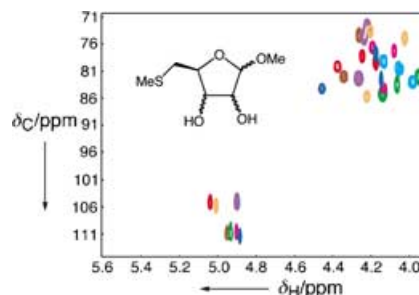
A 3D Interlocked Structure from a 2D Template: Structural Requirements for the Assembly of a Square-Planar Metal-Coordinated [2]Rotaxane

Zellwand-Glycolipide

W. B. Turnbull, K. H. Shimizu,
D. Chatterjee, S. W. Homans,
A. Treumann* ————— **4008–4012**

Identification of the 5-Methylthiopentosyl
Substituent in *Mycobacterium tuberculosis*
Lipoarabinomannan

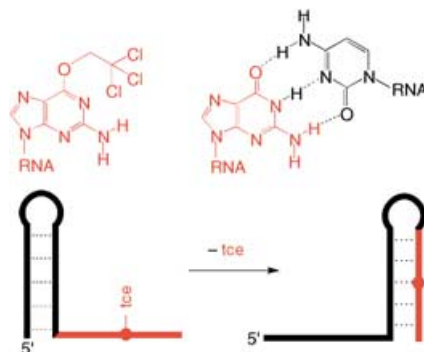
Eine unerwartet konfigurierte Kohlenhydratstruktur in der Zellwand von *Mycobacterium tuberculosis* wurde identifiziert, indem die Isomere von 5-Desoxy-5-methylthio-D-pentofuranose als α - und β -Methylglycoside synthetisiert und ihre NMR-Spektren (siehe Bild) analysiert wurden. Zellwand-Glycolipide spielen bei der Pathogenese von Infektionskrankheiten eine wichtige Rolle, weshalb das hier vorgestellte Ergebnis möglicherweise neue Zugänge zur Erforschung von Wirt-Pathogen-Wechselwirkungen eröffnet.



RNA-Strukturumlagerungen

C. Höbartner, H. Mittendorfer, K. Breuker,
R. Micura* ————— **4012–4015**

Triggering of RNA Secondary Structures by
a Functionalized Nucleobase

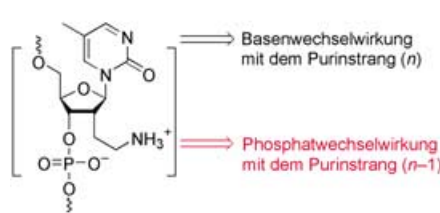


RNA-Umlagerung: Mit chemisch modifizierten Nucleobasen lassen sich definierte Umlagerungen von RNA-Sekundärstrukturen steuern. Die prinzipielle Anwendbarkeit dieses bislang unerkannten Konzepts zur Manipulation von Sekundärstrukturen nutzt einen neuartigen funktionalisierten Guanosinrest mit einer leicht abspaltbaren Trichlorethyl(tce)-Einheit an der für die Watson-Crick-Paarung zuständigen Stelle (siehe Schema).

DNA-Erkennung

S. Buchini, C. J. Leumann* — **4015–4018**

Stable and Selective Recognition of Three
Base Pairs in the Parallel Triple-Helical
DNA Binding Motif



Die Modifikation von Basen in parallele Tripelhelices bildenden Oligonucleotiden mit einem 2'-O-Aminoethyl-Rückgrat machte einen erweiterten Code zur DNA-Tripelhelix-Erkennung zugänglich, der bei der Steuerung der Genexpression genutzt

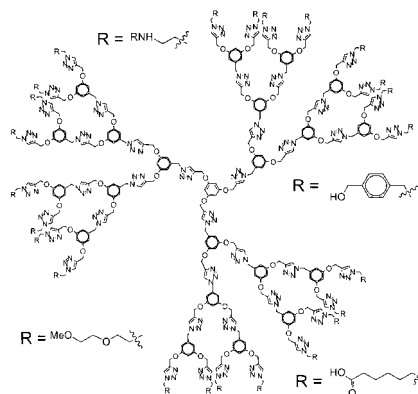
werden kann. Entfernen des Sauerstoffatoms am Thymin-C4 überführt die Donor/Acceptorbase in eine doppelte Acceptorbase und bewirkt statt der A-T eine starke und hoch selektive C-G-Erkennung (siehe Schema).



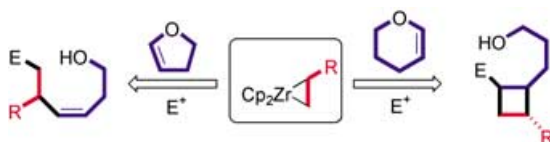
Dendrimere

P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent,
C. J. Hawker,* A. Scheel, B. Voit, J. Pyun,
J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless,*
V. V. Fokin* ————— **4018–4022**

Efficiency and Fidelity in a Click-Chemistry
Route to Triazole Dendrimers by the
Copper(I)-Catalyzed Ligation of Azides
and Alkynes



Komponenten, die Klick machen: Eine Vielzahl unterschiedlicher Dendrimere (siehe Schema) wurde mit der im Titel beschriebenen Click-Chemie-Umwandlung nahezu quantitativ erhalten. In einigen Fällen war zur Reinigung der Produkte dieses hoch effizienten Aufbaus der Triazoleinheiten der Dendrimere nur eine Filtration oder Lösungsmittelextraktion erforderlich.



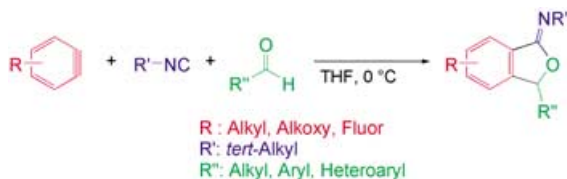
Unerwartet sind die Ergebnisse, die bei der Behandlung von Alken-Zirronocen-Komplexen mit cyclischen Enolethern beobachtet wurden. Die Ringgröße des Enolethers hat einen Einfluss auf den

Reaktionsmechanismus, sodass aus Furanderivaten Z-Alkenole und aus Pyanderivaten Cyclobutane erhalten werden (siehe Schema).

Synthesemethoden

J. Barluenga,* L. Álvarez-Rodrigo, F. Rodríguez, F. J. Fañanás – 4022 – 4025

Reaction of Alkene-Zirconocene Complexes and Cyclic Enol Ethers through New Reaction Pathways



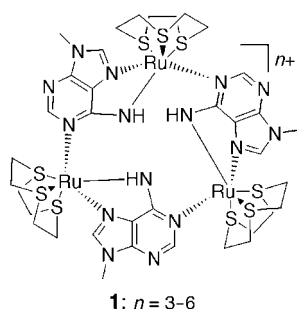
Misch die Komponenten, rühr um und ... voilà! Eine Vielzahl benzoanellierter Iminofurane kann auf diese einfache Art aus einem Arin, einem Isocyanid und einem Aldehyd in akzeptablen bis guten Aus-

beuten erhalten werden (siehe Schema). Mit einem 3-substituierten Arin und mit 4-Fluorbenzin war die Regioselektivität perfekt, während 4-Methylbenzin ein Gemisch aus Regioisomeren lieferte.

Mehrkomponentenreaktionen

H. Yoshida,* H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai* – 4025 – 4028

Arynes in a Three-Component Coupling Reaction: Straightforward Synthesis of Benzoannulated Iminofurans

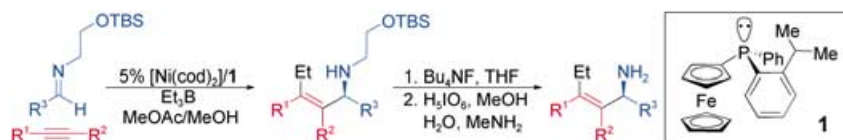


Valenzvielfalt: Der kinetisch fixierte, dreikernige Ru^{II}-Metallamacrocycl 1 (siehe Bild) wurde synthetisiert. Elektrochemische und photophysikalische Untersuchungen ergaben, dass dieser Komplex drei getrennte, vollständig reversible Oxidationen eingeht. Von den vier zugänglichen Redoxzuständen sind zwei gemischtvalent (einer valenzlokalisiert, der andere valenzdelokalisiert).

Metallamacrocyclen

N. Shan, S. J. Vickers, H. Adams, M. D. Ward, J. A. Thomas* – 4028 – 4031

Switchable Electron-Transfer Processes in a Mixed-Valence, Kinetically Locked, Trinuclear Ru^{II} Metallamacrocycle



Der Arylsubstituent des Katalysators ist für den Erfolg der Titelreaktion entscheidend (siehe Schema), die mit einem von [Ni(cod)₂] und einem P-chiralen Ferrocenylphosphan (z. B. 1) abgeleiteten Katalysator allylische Amine in bis zu 89% ee

und 91% Ausbeute liefert. Die Kupplungsprodukte lassen sich zu enantiomerenangereicherten, tetrasubstituierten primären allylischen Aminen entschützen, die durch Umkristallisieren optisch rein erhalten werden können.

Iminchemie

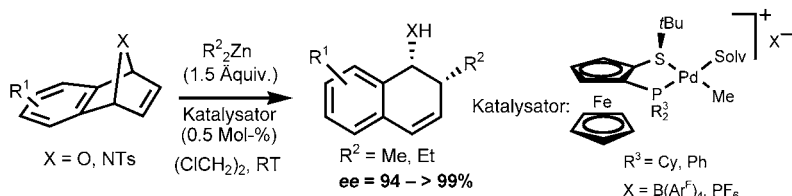
S. J. Patel, T. F. Jamison* – 4031 – 4034

Asymmetric Catalytic Coupling of Organoboranes, Alkynes, and Imines with a Removable (Trialkylsilyloxy)ethyl Group—Direct Access to Enantiomerically Pure Primary Allylic Amines

Ringöffnungskatalysatoren

S. Cabrera, R. Gómez Arrayás,
J. C. Carretero* — 4034 – 4037

Cationic Planar Chiral Palladium
P,S Complexes as Highly Efficient Cata-
lysts in the Enantioselective Ring Opening
of Oxa- and Azabicyclic Alkenes



Niedrige Katalysatorbeladung, milde Reaktionsbedingungen, hohe Enantio-
selektivität und breite Anwendbarkeit
kennzeichnen die durch kationische
Methylpalladium(II)-Komplexe von
planar-chiralen Fesulphos-Liganden

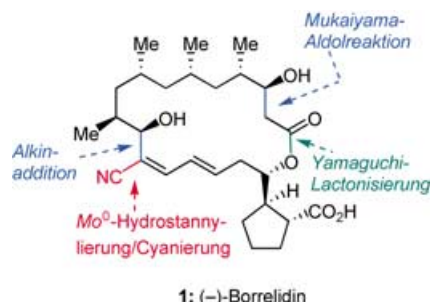
(Fesulphos = 1-Phosphan-2-sulfonylfer-
rocen) katalysierte alkylierende Ringöff-
nung von Oxa- und Azabicycloalkenen mit
Dialkylzinkreagentien (siehe Schema,
Cy = Cyclohexyl, Ar^F = 3,5-Bis(trifluor-
methyl)phenyl).

Naturstoffsynthese

B. G. Vong, S. H. Kim, S. Abraham,
E. A. Theodorakis* — 4037 – 4041

Stereoselective Total Synthesis of
(–)-Borrelidin

Eine konvergente Synthese von (–)-Bor-
relidin (**1**), die auf den im Bild gekenn-
zeichneten retrosynthetischen Spaltungen
beruht, enthält als zentrale Elemente den
Aufbau eines gespannten, eine Eninon-
Einheit enthaltenden Makrolids und das
regioselektive Einbringen einer Cyan-
gruppe mithilfe einer neuartigen molyb-
bdankatalysierten Hydrostannylierung des
Alkins.

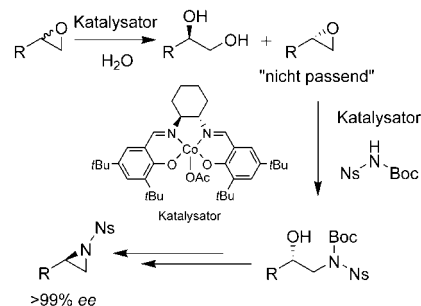


Asymmetrische Katalyse

S. K. Kim, E. N. Jacobsen* — 4042 – 4044

General Catalytic Synthesis of Highly
Enantiomerically Enriched Terminal
Aziridines from Racemic Epoxides

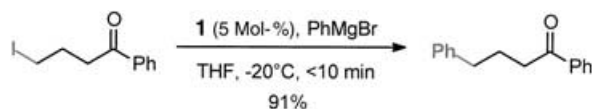
Mach's beste draus: Nutze die geringe
Selektivität der [Co(salen)]-katalysierten
kinetischen Enantiomerentrennung ter-
minaler Epoxide mit *N*-Boc-Sulfonamiden
für eine effiziente Eintopfsynthese enan-
tiomerenreiner Aminoalkoholderivate und
gelange so zu einem allgemeinen Weg zu
den Titelverbindungen (siehe Schema;
Boc = *tert*-Butoxycarbonyl; Ns = 2-Nitro-
benzolsulfonyl).



Umkehr der Reaktivität

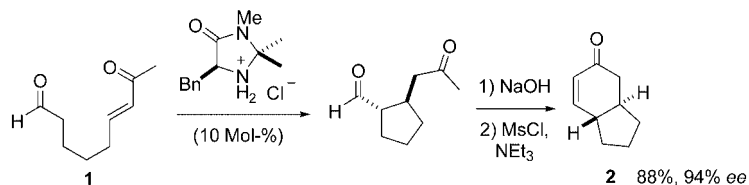
R. Martin, A. Fürstner* — 4045 – 4047

Cross-Coupling of Alkyl Halides with
Aryl Grignard Reagents Catalyzed by a
Low-Valent Iron Complex



Eine verblüffende Umkehr des üblichen
Reaktivitätsmusters von Aryl-Grignard-
Reagentien bewirkt der Zusatz katalyti-
scher Mengen des „nackten“ Ferratkom-
plexes [Li(tmeda)]₂[Fe(C₂H₄)₄] (**1**). Hoch

reduzierte Eisen-Magnesium-Cluster sind
möglicherweise entscheidend für die im
Schema gezeigte außergewöhnlich ein-
fache und chemoselektive Kupplungsreak-
tion mit Alkylhalogeniden.



Die effiziente Organokatalyse der intramolekularen Michael-Reaktion von Formylenonen wie **1** durch einen Imidazolidinonkatalysator liefert die entsprechenden Ketoaldehyde hoch enantioselektiv und in ausgezeichneten Ausbeuten (siehe

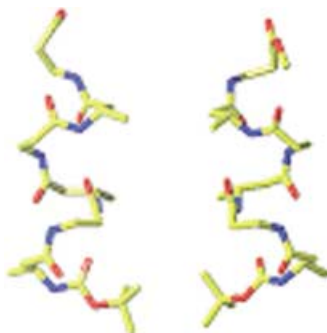
Schema). Diese Reaktion kann als Teil eines Tandemprozesses genutzt werden, da die Ketoaldehyde leicht aldolisieren, wobei Hydrindenone wie **2** erhalten werden. Bn = Benzyl, Ms = Methansulfonyl.

Asymmetrische Katalyse

M. T. Hechavarria Fonseca,
B. List* 4048 – 4050

Catalytic Asymmetric Intramolecular Michael Reaction of Aldehydes

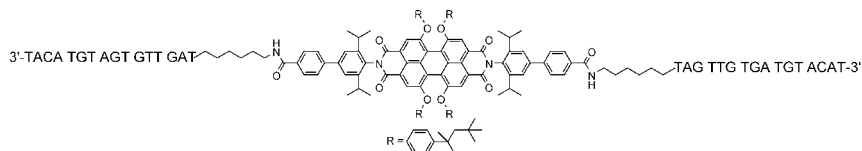
Beidhändige Peptide: Die hier vorgestellten neuartigen gemischten β -Peptide mit alternierend C-verknüpften Carbo- β^3 -aminosäuren und β -Homoglycin-Resten bilden bislang unbekannte linksgängige 10/12- und 12/10-Helices (siehe Bild) neben den entsprechenden rechtsgängigen Helices.



Peptidstrukturen

G. V. M. Sharma,* K. R. Reddy,
P. R. Krishna, A. R. Sankar, P. Jayaprakash,
B. Jagannadh,*
A. C. Kunwar* 4051 – 4055

Left-Handed Helical Twists in „Mixed β -Peptides“ Derived From Alternating C-Linked Carbo- β^3 -Amino Acids and β -hGly Units



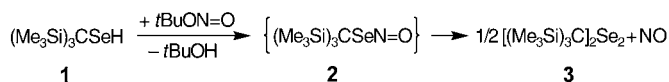
DNA-Farbstoff-Polymer: Zwei komplementäre wasserlösliche Perylendiimid-Bis(oligonucleotid)-Konjugate (siehe Bild), die mithilfe von Detergentien in nichtpolare Lösungsmittel wie *n*-Decan

überführbar sind, wurden synthetisiert. Durch Mischen der Konjugate entstehen selbstorganisierte DNA-Farbstoff-Polymere.

Farbstoffmarkierte Nucleotide

M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler,*
K. Müllen* 4057 – 4060

Synthese und Selbstorganisation von Perylendiimid-Oligonucleotid-Konjugaten



Durch Reaktion eines Selenols (1) mit einem Alkylnitrit (siehe Schema) bei -78°C ließ sich erstmals ein *Se*-Nitrososelenol (**2**) erzeugen und IR-spektroskopisch sowie durch 1,4-Addition an Di-

methylbutadien nachweisen. **2** zerfällt nach kurzer Zeit unter Bildung des Diselenids **3**. Die Experimente könnten Aufschluss über Wechselwirkungen von Selenoproteinen mit NO in vivo geben.

Bioanorganische Chemie

C. Wismach, W.-W. du Mont,* P. G. Jones,
L. Ernst, U. Papke, G. Mugesh, W. Kaim,
M. Wanner, K. D. Becker 4061 – 4064

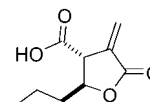
Selenol-Nitrosierung und *Se*-Nitrososelenol-Homolyse: ein Reaktionspfad mit möglichen biochemischen Implikationen

Epigenetik

M. Biel, A. Kretsovali,* E. Karatzali,
J. Papamatheakis,
A. Giannis* 4065–4067

Design, Synthese und biologische Evaluation eines niedermolekularen Inhibitors der Histon-Acetyltransferase Gcn5

Man HAT's nicht leicht, aber wenn man's hat, ist man fein raus. Die Entwicklung des ersten zellpermeablen und niedermolekularen Inhibitors der humanen Histon-Acetyltransferase (HAT) Gcn5 liefert neue Informationen zum Histon-Code. Kinetische Daten und Mechanismusmodelle zur Acetylierung durch Gcn5



fürten zu der vergleichsweise einfachen Butyrolacton-Struktur des Inhibitors (siehe Bild).



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

Die Julihefte 2004 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 25: 15. Juni · Heft 26: 22. Juni · Heft 27: 29. Juni · Heft 28: 7. Juli

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

35/2004	20. August	Erscheinungstermin: 6. September
36/2004	27. August	Erscheinungstermin: 13. September

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 4068

Autorenregister 4069

Vorschau 4071

Berichtigung

In der Zuschrift „Homolytic $C_\alpha-C_\beta$ Bond Cleavage in a Chiral Alkylarene Radical Cation: Effects of Asymmetric Microsolvation“ von M. Speranza et al. (*Angew. Chem.* **2004**, 43, 1904–1907 [DOI: 10.1002/ange.200353462]) soll auf Seite 1906, zweiter Absatz, der Passus „In particular, the heterochiral complex exhibits shorter O–H...O–H and O–H... α hydrogen-bond distances than the homochiral adduct. This implies that BD_{SS} is a better H-bond acceptor than BD_{RR} when associated with the chiral $(BZC_2H_5)_R$ moiety.“ ersetzt werden durch „In particular, the homochiral complex exhibits a shorter O–H...O–H distance (2.006 Å)

than the heterochiral adduct (2.021 Å). This implies that BD_{RR} is a better H-bond acceptor than BD_{SS} when associated with the chiral $(BZC_2H_5)_R$ moiety.“

Auf Seite 1907, erster Absatz, soll der abschließende Satz „This difference may be attributed to structural factors that make solv in the former adduct a better H-bond acceptor than in the latter, although other hypotheses, such as that involving the interaction of the solvent molecule with the C_α center of $[(BZC_2H_5)_R]^+$ cannot be excluded.“ ersetzt werden durch „This difference may be attributed to structural factors that make solv in the latter adduct

a better H-bond acceptor than in the former, although other hypotheses, such as that involving the interaction of the solvent molecule with the C_α center of $[(BZC_2H_5)_R]^+$ cannot be excluded.“

Im Inhaltsverzeichnis soll „Die unterschiedliche Reaktivität wird Strukturfaktoren zugeschrieben, die BD_{SS} zu einem besseren H-Brücken-Acceptor als BD_{RR} in Addukten mit $[(BZC_2H_5)_R]^+$ machen.“ ersetzt werden durch „Die unterschiedliche Reaktivität wird Strukturfaktoren zugeschrieben, die BD_{RR} zu einem besseren H-Brücken-Acceptor als BD_{SS} in Addukten mit $[(BZC_2H_5)_R]^+$ machen.“