

# 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. Tanaka,\* Y. Demizu, M. Doi, M. Kurihara, H. Suemune\*:  
Chiral Centers in the Side Chains of  $\alpha$ -Amino Acids Control the Helical Screw Sense of Peptides  
DOI: 10.1002/ange.200460420  
Online veröffentlicht: 7. Juli 2004

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner,\* C. W. Lehmann:  
[(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCP]<sup>-</sup> und [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCAs]<sup>-</sup> – thermisch stabile Phosphaethinyl- und Arsaethinyl-Komplexe  
DOI: 10.1002/ange.200454034  
Online veröffentlicht: 14. 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

Kristallographen ehren W. Saenger 4084    Novartis-Preis für R. Micura 4084    J. S. Miller erhält Utah Award der ACS 4084

## Bücher

Reactive Intermediate Chemistry — 4085    Robert A. Moss, Matthew S. Platz, Maitland Jones, Jr.    rezensiert von G. Bucher

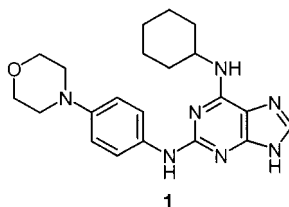
Carbohydrate-based Drug Discovery — 4085    Chi-Huey Wong    rezensiert von O. Plettenburg, U. Stolz

## Highlights

### Dedifferenzierung

C. Gey, A. Giannis\* — 4088 – 4090

Kleine Moleküle, große Pläne – können niedermolekulare Verbindungen die menschliche Regeneration steuern?



**Der Name ist Programm:** Reversin (1) wurde als niedermolekularer Wirkstoff identifiziert, der die Zelldifferenzierung bei Säugern rückgängig macht – aus spezialisierten Myoblasten werden wieder multipotente Vorläuferzellen. Dieser Ansatz könnte einen Zugang zu gezielten Regenerationsprozessen auch beim Menschen eröffnen.

## Kurzaufsätze

### Lösungsmittelfreie Reaktionen

D. Braga,\* F. Grepioni — 4092 – 4102

Reaktionen zwischen und in Molekulkristallen

Als **Scurrilitäten** wurden Reaktionen zwischen Feststoffen (siehe Abbildung) bislang häufig angesehen, und mechanische Syntheseverfahren werden gemeinhin als „unchemisch“ empfunden. Das ändert sich nun, da lösungsmittelfreie Reaktionen als umweltschonende Verfahren wichtiger werden. Festkörpersynthesen sind häufig eine alternative Route zu bekannten Produkten, aber auch zu neuen



Verbindungen, die durch Umsetzungen in Lösung nicht zugänglich sind.



**Durch die Membran:** Der Antigen-Transportkomplex TAP ist zentraler Bestandteil einer Membran-Translokationsmaschine-

rie, die Antigene in Form von Proteinbruchstücken vom Cytosol in das endoplasmatische Retikulum pumpt, wo sie auf den Hauptkompatibilitätskomplex I geladen und anschließend auf der Zelloberfläche präsentiert werden. Strukturelle und mechanistische Aspekte dieses ABC-Transporters sind von erheblichem Interesse für die Immunologie, Virologie und Zellbiologie. Das Bild zeigt die Nucleotidbindungsdomäne von humanem TAP1.

## Aufsätze

### Immunologie

S. Beismann-Driemeyer,  
R. Tampé\* \_\_\_\_\_ 4104–4122

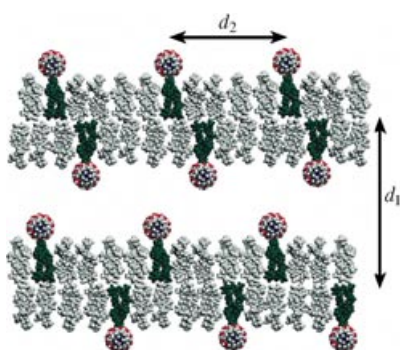
Funktion der Antigen-Transportmaschinerie TAP im zellulären Immunsystem

## Zuschriften

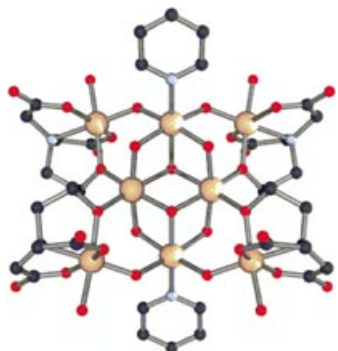
### Nanostrukturen

I. Koltov,\* S. Sahu,  
N. Davis \_\_\_\_\_ 4126–4129

Genetic Engineering of the Nanoscale Structure in Polyelectrolyte–Lipid Self-Assembled Systems



**Peptide nach Wunsch angeordnet:** Mit Hilfe der Gentechnik lassen sich geladene Polypeptide herstellen, die mit entgegengesetzt geladenen Tensiden hoch geordnete Multischichten bilden (siehe Diagramm). Über die Peptidlänge und -ladung sowie die Tensidzusammensetzung lässt sich auf drei verschiedenen Längenskalen die nanoskalige Ordnung im Polyelektrolyt-Tensid-Aggregat steuern.



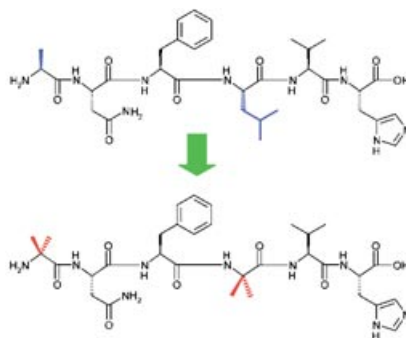
**Drei Komplexe aus einer Reaktion:** Die Umsetzung von *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure mit  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  liefert ein alkoxoverbrücktes Dimer, ein  $\text{Ga}_8$ -Cluster (siehe Bild) und ein  $\text{Ga}_{13}$ -Cluster. Die Strukturen dieser Komplexe und Verwandtschaften zwischen ihnen werden vorgestellt. Zudem werden daraus folgende Einblicke in den allgemeinen Mechanismus der Clusterbildung diskutiert.

### Galliumcluster

J. C. Goodwin, S. J. Teat,  
S. L. Heath\* \_\_\_\_\_ 4129–4133

How Do Clusters Grow? The Synthesis and Structure of Polynuclear Hydroxide Gallium(III) Clusters

**Das Aufbrechen einfach macht** der  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure (Aib)-„ $\beta$ -Breaker“, der den Aufbau von  $\beta$ -Faltblattstrukturen verhindert. Neue potente Wirkstoffe gegen die Bildung von Amyloidstrukturen enthalten diese konformativ eingeschränkte Aminosäure (siehe Bild). Ihre Ähnlichkeit mit hydrophoben Aminosäuren, die in amyloidogenen Sequenzen häufig auftreten, erleichtert ihren Einbau in Erkennungsmotive.



### Inhibitor-Design

S. Gilead, E. Gazit\* \_\_\_\_\_ 4133–4136

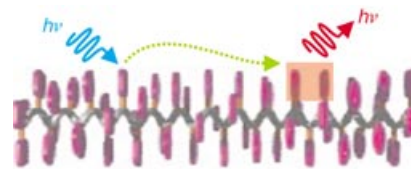
Inhibition of Amyloid Fibril Formation by Peptide Analogues Modified with  $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid

## Multichromophore Polymere

J. Hernando, P. A. J. de Witte,  
E. M. H. van Dijk, J. Korterik,  
R. J. M. Nolte, A. E. Rowan,  
M. F. García-Parajó,\*  
N. F. van Hulst ————— 4137–4141

Investigation of Perylene Photonic Wires  
by Combined Single-Molecule Fluores-  
cence and Atomic Force Microscopy

**Ein heterogenes optisches Verhalten** von Perylenpolyisocyaniden als Folge unter-  
schiedlicher Polymerrückgratstrukturen  
wurde durch die Kombination von Ein-  
zelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie  
und Kraftmikroskopie aufgedeckt. Kurze  
nichthelicale Perylenoligomere haben  
monomerartige Fluoreszenzeigenschaf-  
ten, während die Emission langer helicaler  
Perylenfasern aus Excimerzentren nach



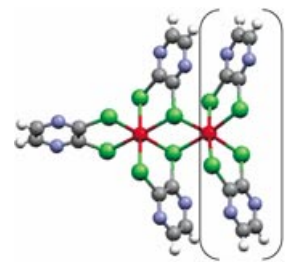
einer Delokalisierung der Anregung ent-  
lang dem Polymerrückgrat erfolgt (siehe  
Bild).

## Chirale Oligomere

X. Ribas, J. C. Dias, J. Morgado, K. Wurst,  
M. Almeida, T. Parella, J. Veciana,  
C. Rovira\* ————— 4141–4144

Stepwise Construction of Oligomeric  
1,2-Diselenolene Platinum(IV) Complexes

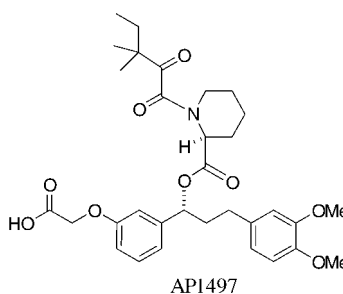
**Von Selen umgebenes Platin:** PGSE-NMR-  
Diffusionsstudien an einer Mischung oli-  
gomerer 1,2-Diselenolen-Pt<sup>IV</sup>-Komplexe  
wurden zur Charakterisierung der Spezies  
in Lösung durchgeführt (siehe Struktur:  
 $n=0$  (1),  $n=1$  (2),  $n=2$  (3); rot Pt,  
grün Se, blau N, grau C). Die Ergebnisse  
sind in Einklang mit den Einkristall-Rönt-  
genbeugungsstrukturen der chiralen  
Komplexe {Pt<sup>IV</sup>Se<sub>6</sub>} (1) und {Pt<sup>IV</sup>Se<sub>10</sub>} (2).  
PGSE=pulse field gradient spin-echo.



## cDNA-Phagen-Display

K. M. McKenzie, E. J. Vidlock,  
U. Splittgerber,  
D. J. Austin\* ————— 4144–4147

Simultaneous Identification of Multiple  
Protein Targets by Using Complementary-  
DNA Phage Display and a Natural-  
Product-Mimetic Probe



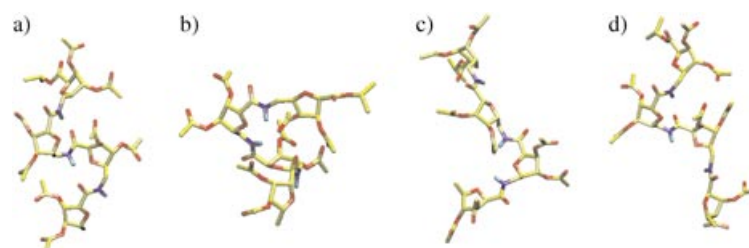
**Drei Homologe des FK506-Bindeproteins**  
(FKBP12, FKBP12.6 und FKBP13) konnten  
mithilfe eines neuartigen Selektionspro-  
tokolls unter Verwendung von AP1497  
(siehe Struktur), einem FK506-Mimeti-  
kum, und einer T7-cDNA-Phagen-Display-  
Bibliothek gleichzeitig geklont werden.  
Des Weiteren wurde ein quantitativer  
Assay für die Bindung an den Phagen  
durchgeführt, um die Affinität der isolier-  
ten Proteine zu ermitteln.



## Konformationsanalyse

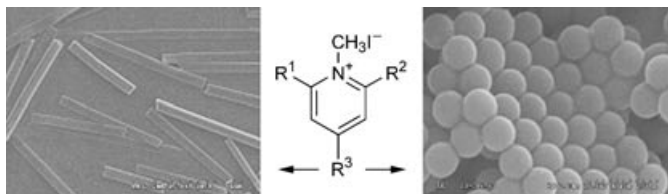
R. Baron, D. Bakowies,  
W. F. van Gunsteren\* ————— 4147–4151

Carbopeptoid Folding: Effects of  
Stereochemistry, Chain Length,  
and Solvent



**Gut in Form:** Aus THF-Ringen und Peptid-  
einheiten aufgebaute Carbopeptide  
zeigen ein Faltungsverhalten, das stark  
von Kettenlänge, Konfiguration und Sol-  
venspolarität geprägt ist. Moleküldyna-  
miks Simulationen liefern gemittelte  
Proton-Proton-Abstände, die gut mit

experimentellen NOE-Daten übereinstim-  
men; sie zeigen aber auch, dass mehrere  
Konformationen von Bedeutung sind  
(b–d), während NOE-Daten üblicherweise  
anhand einzelner Strukturen (a) interpre-  
tiert werden.



### Nanostäbe oder Nanokügelchen gefällig?

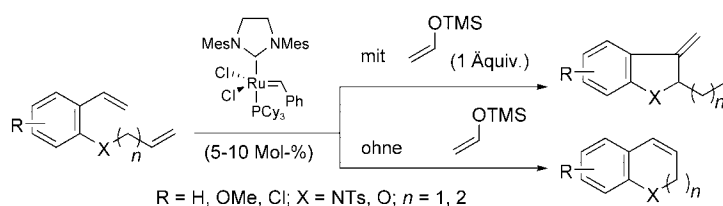
Je nach verwendetem Lösungsmittel- (gemischt) bilden Farbstoffmoleküle vom Stilbazolium-Typ diese einheitlich großen und sauber geformten Nanoteilchen

(siehe Bild). Hauptursache für die Bildung der Nanostrukturen sind starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Farbstoffmolekülen unterschiedlicher Struktur und Konformation.

### Organische Nanostrukturen

Z. Tian, Y. Chen, W. Yang, J. Yao,\* L. Zhu, Z. Shuai \_\_\_\_\_ 4152–4155

Low-Dimensional Aggregates from Stilbazolium-Like Dyes



### Substituierte N- und O-Heterocyclen

wurden durch Cycloisomerisierung von Dienen mithilfe eines Rutheniumcarben-Katalysators hergestellt. Die mit und ohne

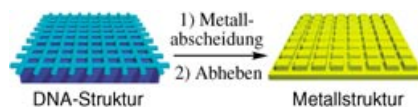
Trimethylsilyl(vinyl)ether erhaltenen Produkte sind unterschiedlich (siehe Schema, Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Ts = *para*-Toluolsulfonyl).

### Heterocyclensynthese

Y. Terada, M. Arisawa,\* A. Nishida\* \_\_\_\_\_ 4155–4159

Cycloisomerization Promoted by the Combination of a Ruthenium–Carbene Catalyst and Trimethylsilyl Vinyl Ether, and its Application in The Synthesis of Heterocyclic Compounds: 3-Methylene-2,3-dihydroindoles and 3-Methylene-2,3-dihydrobenzofurans

**Das Potenzial wird offengelegt:** Bei dem hier beschriebenen Ansatz zur Nanofabrikation mithilfe von DNA-Templaten wurde eine Vielzahl an 1D- und 2D-DNA-Nanostrukturen aufgebaut und anschließend durch Metallabscheidung in Metallnanostrukturen überführt (siehe schematische Darstellung). Die Einfachheit und

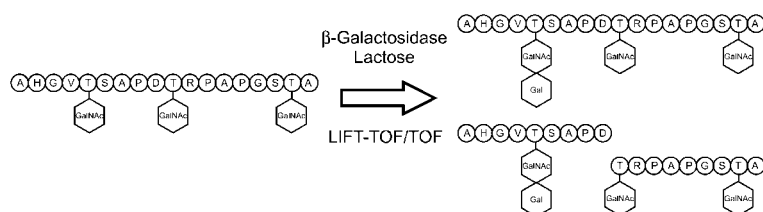


Flexibilität dieser Technik eröffnet eine Möglichkeit, die Schwächen traditioneller lithographischer Techniken zu überwinden.

### Metallische Nanostrukturen

Z. Deng, C. Mao\* \_\_\_\_\_ 4160–4162

Molecular Lithography with DNA Nanostructures



**Genau und verlässliche Strukturanalysen** gelingen mit der hier vorgestellten Kombination aus der Transglycosylierung von Glycopeptiden durch  $\beta$ -Galactosidase in Gegenwart von Lactose und der Tandem-

massenspektrometrie mit einer 2,5-Dihydroxybenzoesäure-Matrix. Dabei lassen sich die O-Glycosylierungsstellen sehr genau identifizieren (siehe Schema).

### Proteomik

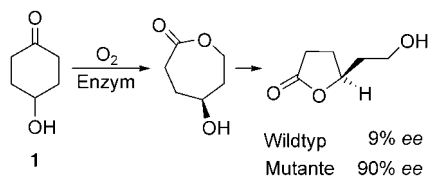
M. Kuroguchi, T. Matsushita, S.-I. Nishimura\* \_\_\_\_\_ 4163–4167

Post-Translational Modifications on Proteins: Facile and Efficient Procedure for the Identification of O-Glycosylation Sites by MALDI-LIFT-TOF/TOF Mass Spectrometry

## Asymmetrische Katalyse

M. T. Reetz,\* B. Brunner, T. Schneider,  
F. Schulz, C. M. Clouthier,  
M. M. Kayser \_\_\_\_\_ **4167–4170**

Directed Evolution as a Method To Create  
Enantioselective Cyclohexanone Mono-  
oxygenases for Catalysis in Baeyer–Villiger  
Reactions



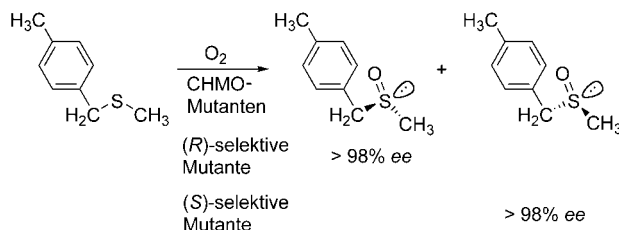
**Die Richtung und der Grad der Enantio-  
selektivität** von Baeyer–Villiger-Reaktio-  
nen, die durch eine Cyclohexanon-  
Monooxygenase katalysiert und durch  
Luft vermittelt werden (z. B. die Desym-  
metrisierung von **1**) lassen sich durch  
gerichtete Evolution steuern.



## Asymmetrische Katalyse

M. T. Reetz,\* F. Daligault, B. Brunner,  
H. Hinrichs, A. Deege \_\_\_\_\_ **4170–4173**

Directed Evolution of Cyclohexanone  
Monooxygenases: Enantioselective Bio-  
catalysts for the Oxidation of Prochiral  
Thioethers



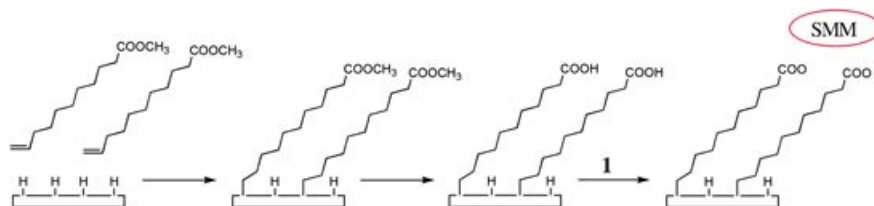
**Mutationen** in Cyclohexanon-Monooxy-  
genasen (CHMOs), beispielsweise die  
Einführung von Serin an Position 432,  
lieferten überraschend nützliche enantio-

selektive Biokatalysatoren, die sich  
besonders für die Luft-vermittelte partielle  
Oxidation prochiraler Thioether eignen  
(siehe Schema).

## Einzelmolekülmagnete

G. G. Condorelli, A. Motta, I. L. Fragalà,\*  
F. Giannazzo, V. Raineri, A. Caneschi,  
D. Gatteschi \_\_\_\_\_ **4173–4176**

Anchoring Molecular Magnets on the  
Si(100) Surface



**Hydrosilylierung** der Doppelbindung von  
10-Undecensäuremethylester durch H-  
terminiertes Silicium ist der erste Schritt  
in einer dreistufigen Sequenz zur Veran-

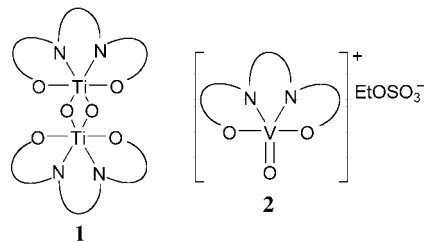
kerung eines Einzelmolekülmagneten  
(SMM, hier  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**1**))  
auf einer Si(100)-Oberfläche (siehe  
Schema).

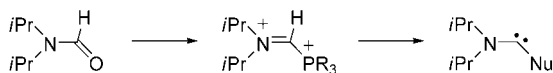
## Homogene Katalyse

Yu. N. Belokon,\* M. North, V. I. Maleev,  
N. V. Voskoboev, M. A. Moskalenko,  
A. S. Peregudov, A. V. Dmitriev,  
N. S. Ikonnikov,  
H. B. Kagan\* \_\_\_\_\_ **4177–4181**

In Situ Formation of a Heterobimetallic  
Chiral  $[(\text{Salen})\text{Ti}^{\text{IV}}]/[(\text{Salen})\text{V}^{\text{V}}]$  Catalyst for  
the Asymmetric Addition of TMS-CN to  
Benzaldehyde

**Ein gemischter Komplex** aus einem Salen-  
 $\text{V}^{\text{V}}$ - und einem Salen- $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplex (**2** bzw.  
**1**) katalysiert die Trimethylsilylcyanierung  
von Aldehyden. Die Reaktionskinetik wird  
weitgehend durch den Titan-basierten Teil  
bestimmt, die Konfiguration der Mandelo-  
nitriltrimethylsilylether-Produkte dagegen  
durch den langsameren Vanadium-  
basierten Teil des Katalysators.  
Salen = *N,N'*-Bis(salicylaldehyd)ethylen-  
diamin.





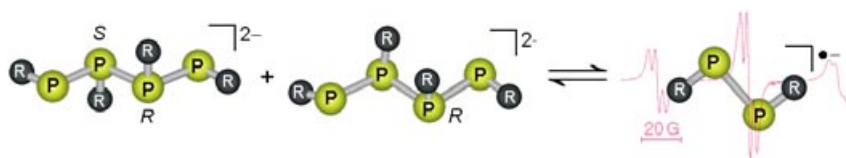
**Von Amiden zu Carbenen:** In einer Eintopfreaktion lassen sich Phosphonio-substituierte Iminiumsalze einfach aus den entsprechenden Amiden erhalten. Ihre

Deprotonierung mit anschließenden Substitutionsreaktionen liefert eine Vielzahl an instabilen und stabilen Aminocarbenen (siehe Schema).

### Carbene

S. Conejero, Y. Canac, F. S. Tham, G. Bertrand\* 4181–4185

Readily Available Onio-Substituted Methyleneiminium Salts: Single Precursors for a Variety of Aminocarbenes



**Durch Einschluss der Na<sup>+</sup>-Ionen** des Ionentripels [Na<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)] mit *R,R*- oder *S,S*-konfigurierten inneren Phosphoratomen durch Cryptanden werden kationenge-trennte Dianionen in kristalliner Form

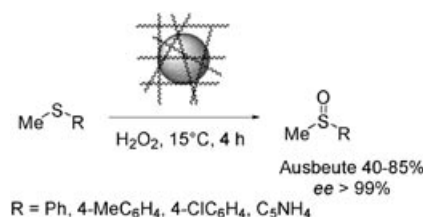
erhalten. In Lösung fragmentiert {Na([2.2.2]cryptand)}<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>R<sub>4</sub>) in die Radikalanionen (P<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)<sup>•−</sup> (siehe Schema), wie EPR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

### Phosphorradikale

J. Geier, J. Harmer, H. Grützmacher\* 4185–4189

„Naked“ Phosphanediide Chains and their Fragmentation into Diphosphene Radical Anions

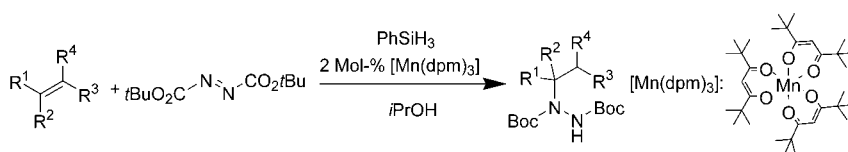
**Der Käfig hilft:** Mit Sol-Gel-Methoden wurde Chlorperoxidase (CPO) in mikro-poröses Kieselgel eingeschlossen. Diese eingeschlossene CPO katalysiert die enantioselektive Oxidation organischer Sulfide (siehe Schema) und kann ohne merklichen Verlust an Aktivität und Enantioselektivität rezykliert werden.



### Enzymatische Oxidation

V. Trevisan, M. Signoretto, S. Colonna, V. Pironti, G. Strukul\* 4189–4191

Microencapsulated Chloroperoxidase as a Recyclable Catalyst for the Enantio-selective Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide



**Verbesserte Aktivität,** geringere Katalysatorbeladung, kürzere Reaktionszeiten und ein breiteres Substratspektrum bei der Hydrohydrazinierung von Alkenen sind die Vorteile von [Mn(dpm)<sub>3</sub>] gegenüber

Co-Katalysatoren (siehe Schema). Somit können nun auch sterisch gehinderte Alkene, einschließlich tetrasubstituierter Alkene, in dieser Reaktion eingesetzt werden.

### Alken-Hydrazinierung

J. Waser, E. M. Carreira\* 4191–4194

Catalytic Hydrohydrazination of a Wide Range of Alkenes with a Simple Mn Complex



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 ..... 4196

Autorenregister ..... 4197

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten ..... 4198 – 4199

Vorschau ..... 4201



### Erlebnis Wissenschaft

- spannend wie Krimis
- bildend wie Lehrbücher
- faszinierend wie Romane



Renneberg, R./Reich, J.

### Liebling, Du hast die Katze geklont!

Biotechnologie im Alltag

2004. Ca. XII, 262 S., ca. 100 Abb. Geb.  
€ 24,90/sFr 38,-. ISBN 3-527-31075-4

Das Zukunftsthema Biotechnologie – unterhaltsam, verständlich und wunderbar illustriert. Anhand zahlreicher Beispiele demonstrieren die Autoren die Allgegenwart der Biotechnologie in unserem Alltag. Gleichzeitig vermitteln sie das Wissen, das alle benötigen, die über die ethischen Aspekte der Biotechnologie kompetent diskutieren möchten. Ein Essay zur Bioethik von Jens Reich beschließt den Band.

Genz, H.

### Nichts als das Nichts

Die Physik des Vakuums  
2004. V, 266 S., ca. 200 Abb. Geb.  
€ 24,90/sFr 38,-. ISBN 3-527-40319-1

Wie leer kann ein Raum sein? James Clerk Maxwell, der große Physiker des vorigen Jahrhunderts, hat den leeren Raum charakterisiert als „Jenes, das in einem Gefäß übrig bleibt, wenn alles entfernt wurde, was entfernt werden kann“. Was aber kann entfernt werden und was nicht? Henning Genz beantwortet mit diesem Buch die Frage, wie leer ein Raum im Einklang mit den Naturgesetzen sein kann.

Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

**www.wiley-vch.de**

WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 6201-60 61 84 · service@wiley-vch.de

**WILEY-VCH**