

# 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.

C. Ochsenfeld,\* J. Kussmann, F. Koziol:  
**Ab Initio NMR Spectra for Molecular Systems with One Thousand and More Atoms: A Linear-Scaling Method**  
DOI: 10.1002/ange.200460336  
Online veröffentlicht: 11. August 2004

C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang,\* J.-P. Zhang,\* W.-T. Wong,\* X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S. Zou, L.-L. Gui:  
**A Highly Luminescent Europium Complex Showing Visible-Light-Sensitized Red Emission: Direct Observation of the Singlet Pathway**  
DOI: 10.1002/ange.200454141  
Online veröffentlicht: 14. Juli 2004

N. Giuseppone, J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn\*:  
**Generation of Dynamic Constitutional Diversity and Driven Evolution in Helical Molecular Strands under Lewis Acid Catalyzed Component Exchange**  
DOI: 10.1002/ange.200460343  
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

J. F. Hartwig erhält Thieme-IUPAC-Preis \_\_\_\_\_ **4346**

Ehrendoktorwürde für H. Ringsdorf \_\_\_\_\_ **4346**

Nagoya-Medaille für J. F. Stoddart **4346**

## Bücher

Chiral Separations \_\_\_\_\_ **4347**  
Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals \_\_\_\_\_ **4348**  
Wilhelm Ostwald. Lebenslinien – Eine Selbstbiographie \_\_\_\_\_ **4349**

Gerald Gübitz, Martin G. Schmid  
Franco Laeri, Ferdi Schüth, Ulrich Simon,  
Michael Wark  
Karl Hansel

rezensiert von U. J. Meierhenrich  
rezensiert von K. S. W. Sing  
rezensiert von R. Zott

## Essays

### Wissenschaftsgeschichte

F. Stern\* \_\_\_\_\_ **4352 – 4359**

Paul Ehrlich. Der Forscher in seiner Zeit



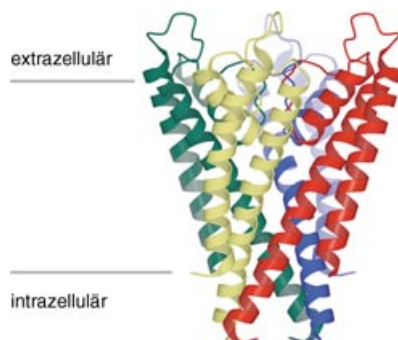
**150 Jahre Ehrlich:** Er war der Begründer der Chemotherapie und schuf die Grundlagen der modernen Immunologie: Paul Ehrlich, der in diesem Jahr 150 Jahre alt geworden wäre. Fritz Stern, Träger des Friedenspreises des Deutschen Buchhandels, zeichnet das Porträt eines in die Welt des Fortschritts Hineingeborenen, eines genialen Forschers, der sich ob seiner Leistungen auch steter Anfeindungen ausgesetzt sah.

## Aufsätze

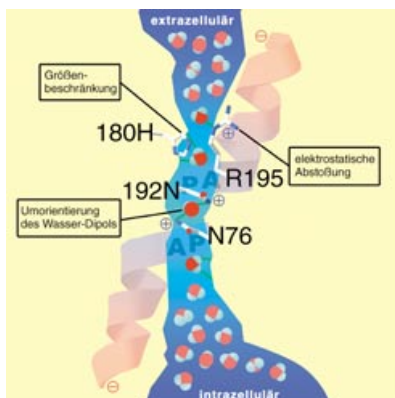
### Ionenkanäle

R. MacKinnon\* \_\_\_\_\_ **4363 – 4376**

Kaliumkanäle und die atomare Basis der selektiven Ionenleitung (Nobel-Vortrag)



**Das sehen wir uns mal näher an!** Der Schlüssel zum Verständnis des K<sup>+</sup>-Transports durch die Zellmembran liegt in der Strukturaufklärung der K<sup>+</sup>-Ionenkanäle (siehe Bild). Die Arbeiten von Roderick MacKinnon und Mitarbeitern haben dieses Forschungsgebiet nachhaltig vorangetrieben. In seinem Nobel-Vortrag beschreibt er die Strukturmerkmale von K<sup>+</sup>-Kanälen sowie einen möglichen Mechanismus für die Ionenleitung.



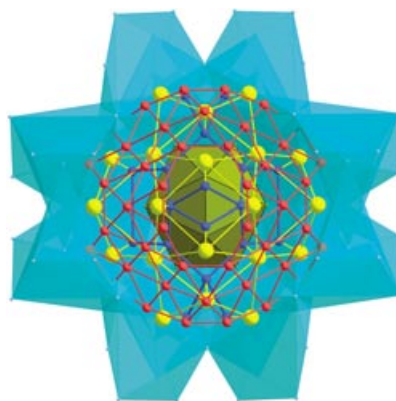
**Wasser** ist der wichtigste Bestandteil aller Organismen und die Grundlage allen Lebens. Dass Wasser durch Zellmembranen wandern kann, ist längst bekannt – doch wie gelingt ein selektiver Transport von Wassermolekülen, ohne dass  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gleichfalls diffundieren? Für die Entdeckung und Untersuchung der zuständigen Membranproteine, der Aquaporine, erhielt Peter Agre 2003 den Chemie-Nobel-Preis. Das Bild zeigt den Wasserkanal in AQP1.

## Membranproteine

P. Agre\* \_\_\_\_\_ 4377 – 4390

Aquaporin-Wasserkanäle (Nobel-Vortrag)

**Zwiebelschalen-Design:** Eingebettet in die Hohlräume eines unendlichen kationischen  $[\text{Te}_{32}\text{Ni}_{30}\text{X}_3\text{O}_{90}]^{5+}$ -Netzwerks befindet sich ein ikosaedrischer anionischer  $[\text{Ni}_4\text{X}_{13}]^{5-}$ -Gastcluster (ockerfarben). Man könnte ihn beschreiben als eingehüllt und eingefangen in einer Reihe konzentrischer Hüllen aus den freien Elektronenpaaren der Te-Atome (blau) sowie den Te- (gelb), O- (rot) und Ni-Atomen (hellblaue Polyeder). Aber gibt es noch weitere Gäste?

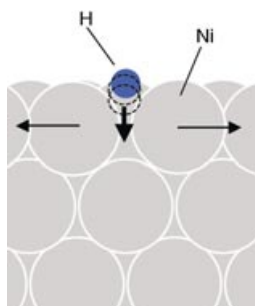


## Zuschriften

### Wirt-Gast-Systeme

M. Johnsson,\* S. Lidin, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, P. Millet \_\_\_\_\_ 4392 – 4395

Host-Guest Compounds in the Family of Tellurium-Nickel Oxohalogenides

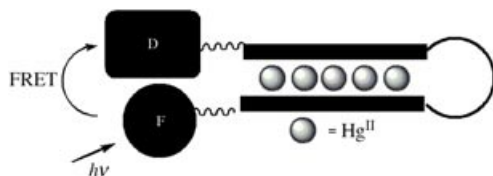


**Die Dehnung einer Übergangsmetall-Oberfläche** erleichtert die Einlagerung von Heteroatomen in die darunter liegenden Schichten. Dichtefunktionalrechnungen bestätigen, dass Wasserstoffatome in gedehnte Nickeloberflächen schneller eingelagert werden (siehe Bild) und bei deutlich niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen thermodynamisch stabil sind als in nicht gedehnten Oberflächen.

### Oberflächenchemie

J. Greeley, W. P. Krekelberg, M. Mavrikakis\* \_\_\_\_\_ 4396 – 4400

Strain-Induced Formation of Subsurface Species in Transition Metals



**Sieht aus wie ein Quecksilberthermometer:** Ein Oligodesoxyribonucleotid- (ODN)-basierter Sensor mit Energiedonor- und -acceptoreinheiten (Fluorescein, F, bzw. Dabcy, D) weist selektiv  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Ionen in wässriger Lösung nach. Beim

Binden der Ionen nimmt das ODN eine Haarnadelstruktur an (siehe Bild), was zu einer Abnahme der Fluoreszenzemission als Folge eines verstärkten resonanten Fluoreszenzenergietransfers (FRET) von F zu D führt.

### Molekulare Sensoren

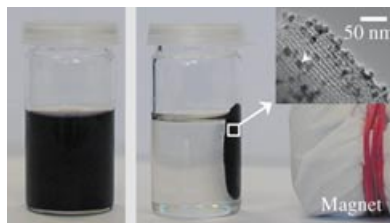
A. Ono,\* H. Togashi \_\_\_\_\_ 4400 – 4402

Highly Selective Oligonucleotide-Based Sensor for Mercury(II) in Aqueous Solutions

## Magnetischer Kohlenstoff

A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth\* **4403–4406**

Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation Catalyst

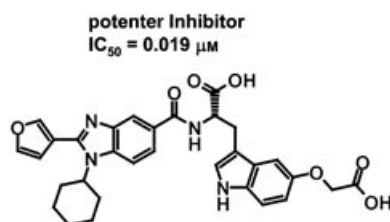


**Magnetischer, hochporöser geordneter Kohlenstoff** vom CMK-3- und CMK-5-Typ mit reinem Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst wurde hergestellt. Die Materialien sind effiziente magnetische Adsorbentien (siehe Bild) oder Katalysatoren, doch kann man sich weit darüber hinaus gehende Anwendungen vorstellen.

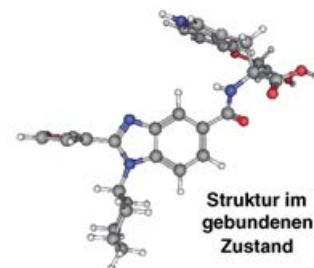
## Wirkstoff-Design

S. R. LaPlante,\* A. Jakalian, N. Aubry, Y. Bousquet, J.-M. Ferland, J. Gillard, S. Lefebvre, M. Poirier, Y. S. Tsantrizos, G. Kukolj, P. L. Beaulieu — **4406–4411**

Binding Mode Determination of Benzimidazole Inhibitors of the Hepatitis C Virus RNA Polymerase by a Structure and Dynamics Strategy



**Eine neuartige Strategie**, die NMR-Spektroskopie, medizinische Chemie und Molecular Modeling umfasst, diente zur Bestimmung der Bindungsweise von Liganden und der Rolle ihrer Substituenten dabei. Diese erste Lösungsstruktur



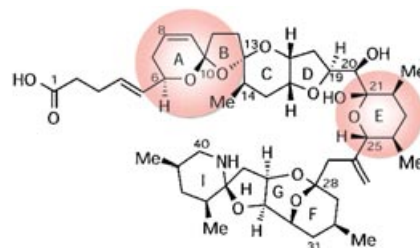
eines an die Hepatitis-C-Virus(HCV)-Polymerase gebundenen Inhibitors (siehe Bild) liefert wertvolle Informationen für das rationale Design potenzieller Wirkstoffe gegen HCV-Infektionen.

## Naturstoffsynthese

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\* — **4412–4418**

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

**Phantommoleküle der Natur:** Abbaustudien an Azaspiracid-1 (siehe die ursprünglich vorgeschlagene, falsche Struktur), dem berüchtigten Neurotoxin aus verunreinigten Muscheln, ergaben, dass die Doppelbindung im Ring A zwischen C7 und C8 vorliegt und nicht zwischen C8 und C9, und sie lieferten weitere Informationen zur generellen Stereochemie des Moleküls.

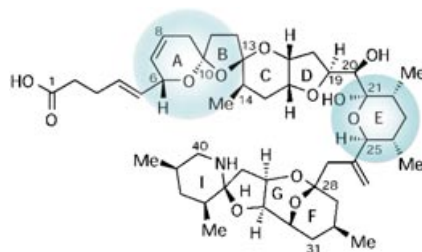


Azaspiracid-1: ursprünglich vorgeschlagene Struktur

## Naturstoffsynthese

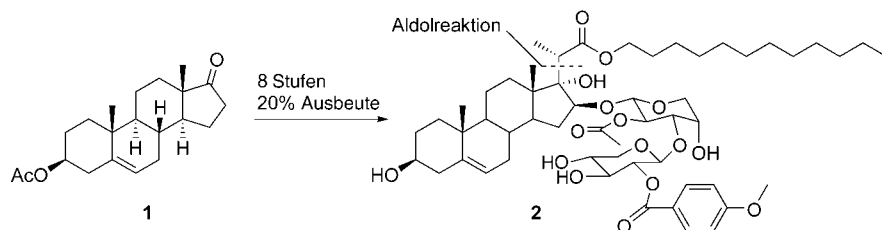
K. C. Nicolaou,\* T. V. Koftis, S. Vyskocil, G. Petrovic, T. Ling, Y. M. A. Yamada, W. Tang, M. O. Frederick — **4418–4424**

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



Azaspiracid-1: revidierte, durch Totalsynthese bestätigte Struktur

**Die Jagd auf die Struktur** von Azaspiracid-1 ging mit einer revidierten Struktur (siehe Bild) zu Ende. Die Totalsynthese dieser anspruchsvollen Zielverbindung hat ein weiteres Kapitel in einer spannenden chemischen Detektivgeschichte abgeschlossen und die Bestimmung von relativer wie absoluter Konfiguration des Moleküls ermöglicht.



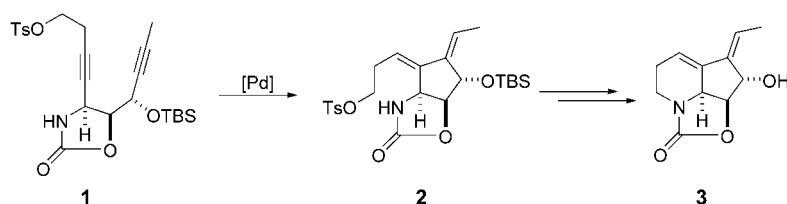
Eine Aldolkondensation ist der Schlüsselschritt bei der linearen Synthese von 23-Oxa-Analoga des Antitumorwirkstoffs OSW-1. Ausgehend von dem industriell hergestellten Steroid **1** wird **2** in acht

Stufen mit über 20% Gesamtausbeute erhalten. Die Verbindung **2** inhibiert das Wachstum von Tumorzellen bis zu 2000-mal wirksamer als Cisplatin.

## Medizinische Chemie

B. Shi, H. Wu, B. Yu,\* J. Wu 4424–4427

23-Oxa-Analogues of OSW-1: Efficient Synthesis and Extremely Potent Antitumor Activity



Neues zur (+)-Streptazolin-Synthese: Die Schlüsselreaktion einer elfstufigen Total-synthese von (+)-Streptazolin (**3**), die von D-Mannitdiacetonid ausgeht, ist die Pal-

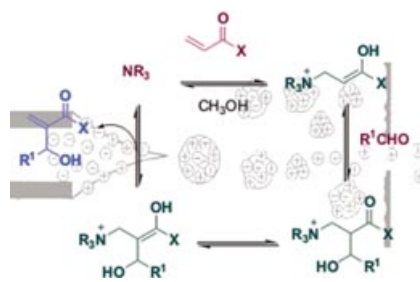
ladium-katalysierte reduktive Cyclisierung der beiden Alkinarme von **1**, die das 1,3-Dien **2** mit der gewünschten Struktur liefert. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

## Naturstoffsynthese

B. M. Trost,\* C. K. Chung,  
A. B. Pinkerton 4427–4429

Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Streptazolin by a Palladium-Catalyzed Reductive Diyne Cyclization

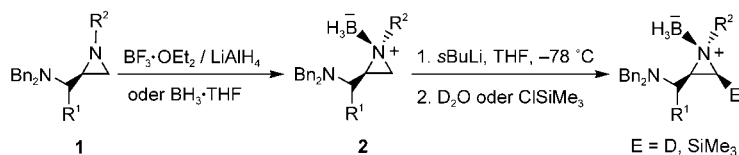
„Ionen-Angeln“: Es gelang, protonierte Zwischenstufen des Katalysezyklus der Baylis-Hillman-Reaktion zwischen einem aktivierten Alken und einem Elektrophil abzufangen und mithilfe der Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie zu charakterisieren. Diese Untersuchungen lieferten direkte Belege für den derzeit allgemein akzeptierten Mechanismus (siehe Schema).



## Reaktionsmechanismen

L. S. Santos, C. H. Pavam, W. P. Almeida,  
F. Coelho,\* M. N. Eberlin\* 4430–4433

Probing the Mechanism of the Baylis–Hillman Reaction by Electrospray Ionization Mass and Tandem Mass Spectrometry



Zwei Wege führen ausgehend von den 2-(1-Aminoalkyl)aziridinen **1** zu den enantiomerenreinen Aziridin-Boran-Komplexen **2**: die stufenweise Reaktion mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{LiAlH}_4$  oder die direkte Reaktion mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (siehe Schema,

Bn = Benzyl). Die Komplexe **2** können hoch stereoselektiv an C3 deuteriert oder silyliert werden, indem man sie mit  $\text{sBuLi}$  deprotoniert und anschließend mit  $\text{D}_2\text{O}$  bzw.  $\text{ClSiMe}_3$  umsetzt.

## Enantioselective Reaktionen

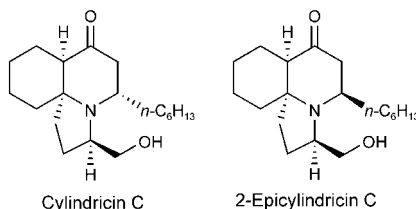
J. M. Concellón,\* J. R. Suárez,  
S. García-Granda,  
M. R. Díaz 4433–4436

Synthesis and Stereoselective Lithiation of Enantiopure 2-(1-Aminoalkyl)aziridine–Borane Complexes

## Naturstoffsynthese

S. Canesi, D. Bouchu,  
M. A. Ciufolini\* — 4436 – 4438

Fully Stereocontrolled Total Syntheses of (–)-Cylindricine C and (–)-2-Epicylindricine C: A Departure in Sulfonamide Chemistry



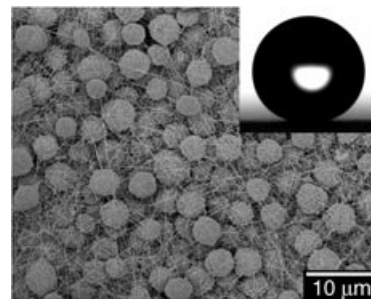
Eine gemeinsame Zwischenstufe wurde bei den Totalsynthesen von (–)-Cylindricine C und (–)-2-Epicylindricine C (siehe Bild) genutzt, die mit der oxidativen Spirocyclisierung eines phenolischen Sulfonamids begannen. Die übrigen Molekülteile wurden mithilfe interessanter Sulfonamidchemie aufgebaut.

## Superhydrophobe Oberflächen

Y. Zhao, J. Zhai, L. Jiang\* — 4438 – 4441

A Lotus-Leaf-like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics

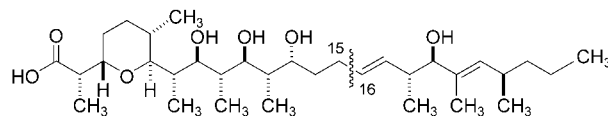
Die hierarchische Mikro-/Nanostruktur und die niedrige Oberflächenenergie sind die Ursachen der Superhydrophobie eines Polystyrolfilms, der nach einem elektrohydrodynamischen Verfahren erzeugt wurde: Poröse Mikrokügelchen steigern die Superhydrophobie, indem sie die Oberflächenrauheit erhöhen, und eingewobene Nanofasern verstärken den Film (siehe SEM-Bild), der mit Wassertropfchen einen Kontaktwinkel von ca. 160° bildet (siehe Einschub).



## Naturstoffsynthese

K. Komatsu, K. Tanino,  
M. Miyashita\* — 4441 – 4445

Stereoselective Total Synthesis of the Ionophore Antibiotic Zincophorin



Zincophorin (1)

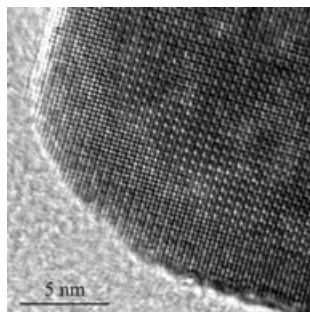
Eine acyclische Stereokontrolle bildet die Grundlage einer hoch stereoselektiven Totalsynthese von Zincophorin (1). Schlüsselschritte der Synthese dieses einzigartigen ionophoren Antibiotikums

waren der stereoselektive Aufbau des trisubstituierten Tetrahydropyranrings und die Einführung der acht aufeinander folgenden stereogenen Zentren.

## Gassensoren

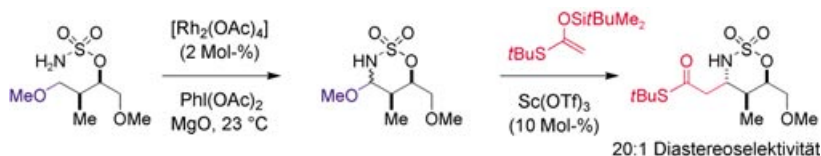
N. Pinna,\* G. Neri, M. Antonietti,  
M. Niederberger\* — 4445 – 4449

Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing



Herausragende Kristallinität zeichnet  $\text{In}_2\text{O}_3$ - (siehe HRTEM-Bild) und  $\text{SnO}_2$ -Halbleiter-Nanokristalle aus, die in guten Ausbeuten aus Metallalkoxiden und Benzylalkohol unter wasserfreien Bedingungen hergestellt werden. Die Abscheidung der so erhaltenen Nanopartikel lieferte Sensoren mit hoher Empfindlichkeit und guter Erholungszeit, die für technische Anwendungen geeignet sein könnten.





### N,O-Acetale

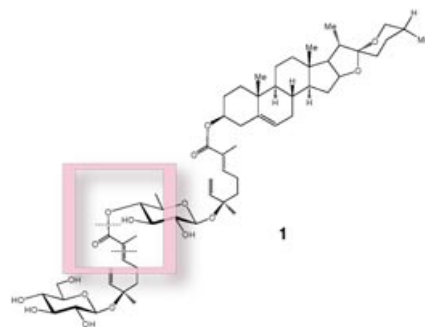
K. Williams Fiori, J. J. Fleming,  
J. Du Bois\* 4449 – 4452

Rh-Catalyzed Amination of Etheral C<sup>α</sup>–H Bonds: A Versatile Strategy for the Synthesis of Complex Amines

**Intramolekulare Rh-katalysierte C-H-Insertionen** bei Sulfamaten sind eine wirksame Methode zur Synthese von N,O-Acetalen. Diese fungieren als Vorstufen für Iminium-Ionen und können unter milden Lewis-sauren Bedingungen diastereoselektiv mit Nucleophilen gekuppelt

werden (siehe Schema). Die Ergebnisse vergrößern den Anwendungsbereich der katalytischen C-H-Aminierung zum Aufbau strukturell komplexer stickstoffhaltiger Produkte. Tf = Trifluormethansulfonyl.

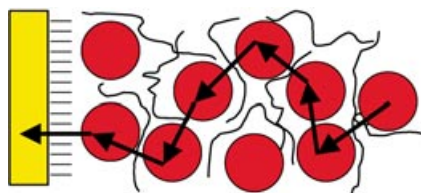
**Ein Engpass bei der Synthese** der Modellverbindung **1**, die eine dimere Terpenglycosid-Seitenkette aus cytotoxischen Saponinen enthält, wurde umgangen. Der Schlüssel zur Synthese war der stufenweise Aufbau des Terpenteils durch regioselektive Acylierung des Zuckers mit einem funktionalisierten Phosphonat und anschließende Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung.



### Glycosid-Synthesen

S. Reicheneder,  
C. Unverzagt\* 4453 – 4457

Synthese von dimeren Terpenglycosid-Seitenketten aus cytotoxischen Saponinen



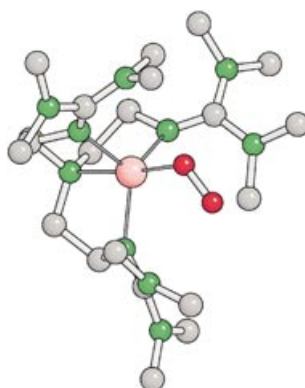
**Auf einer Goldelektrode** wurden elektroaktive Cytochrom-*c*-Multischichtsysteme mithilfe eines Polyelektrolytnetzwerkes hergestellt. Bis zu 15 Schichten waren elektroaktiv, mit einer linearen Zunahme an redoxaktivem Protein mit jeder Schicht. Hinweise auf einen Protein-Protein-Elektronentransfer wurden gefunden (dargestellt durch Pfeile im Bild).

### Multischichtelektrode

M. K. Beissenhirtz, F. W. Scheller,  
W. F. M. Stöcklein, D. G. Kurth,  
H. Möhwald, F. Lisdat\* 4457 – 4460

Elektroaktive Cytochrom-*c*-Multischichten in einer Polyelektrolytanordnung

**Side on oder end on?** Ein End-on-Kupfersuperoxokomplex wurde durch eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung nachgewiesen. Die theoretischen Daten belegen eine End-on-Koordination (siehe Bild) mit einer kleinen isotopeabhängigen Bandenaufspaltung unterhalb der experimentellen Auflösung. Diese Ergebnisse lassen bezweifeln, dass Resonanz-Raman-Ergebnisse für <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Isotopenmarkierungen ohne weiteres zur Unterscheidung von End-on- und Side-on-M(O<sub>2</sub>)-Komplexen geeignet sind.



### Disauerstoffliganden

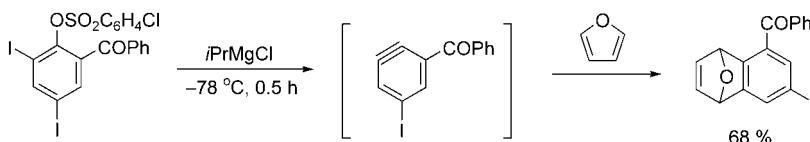
M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm,  
S. Schneider, M. Reiher,  
M. C. Holthausen,\* J. Sundermeyer,\*  
S. Schindler\* 4460 – 4464

Spektroskopischer und theoretischer Nachweis eines beständigen End-on-Kupfersuperoxokomplexes

## Funktionalisierte Arine

I. Sapountzis, W. Lin, M. Fischer,  
P. Knochel\* 4464–4466

Synthese funktionalisierter Arine  
ausgehend von 2-magnesierten  
Diarylsulfonaten



**Die einfach einstellbare Eliminierung** von  
2-magnesierten Arylsulfonaten liefert  
ausgehend von 2-Iodaryl-4-chlorbenzol-  
sulfonaten funktionalisierte Arine (z. B.

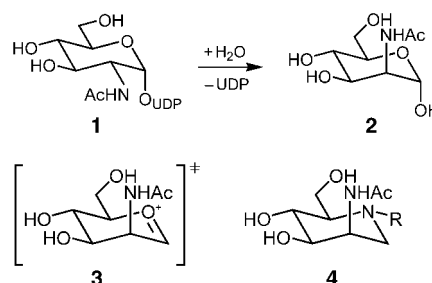
Oxycarbonyl-, Cyan-, Nitro- und Oxo-De-  
rivat), die mit Furan in 68–93 % Ausbeute  
abgefangen werden (siehe Schema).

## Sialinsäuren

S. Al-Rawi, S. Hinderlich,\* W. Reutter,  
A. Giannis\* 4467–4470

Synthese und biochemische Eigen-  
schaften reversibler Inhibitoren der  
UDP-N-Acetylglucosamin-2-Epimerase

**Wichtige biochemische Funktionen** üben  
Sialinsäuren im gesunden Organismus  
aus, z. B. bei der Embryogenese, sie spie-  
len aber auch eine zentrale Rolle beim  
Verlauf von Krankheiten wie der Influenza-  
Infektion. Eine wichtige Stufe der Biosyn-  
these der Sialinsäure N-Acetylneu-  
raminsäure ist die Epimerisierung von **1**  
zu **2** (siehe Schema, UDP=Uridindi-  
phosphat). Übergangszustandsanaloga  
(**4**) dieser Reaktion wurden hergestellt  
und auf ihre Inhibitorwirkung geprüft.



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

## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift  
**Angewandte Chemie** in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

Stichwortregister 4472

Autorenregister 4473

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten 4474–4475

Wer? Was? Wo? A77

Vorschau 4477