

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.

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



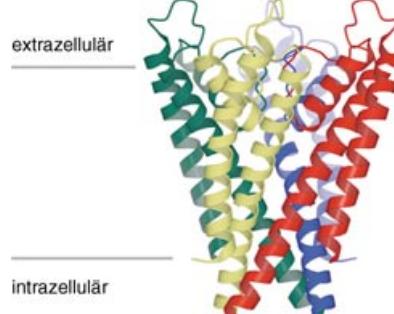
150 Jahre Ehrlich: Er war der Begründer der Chemotherapie und schuf die Grundlagen der modernen Immunologie: Paul Ehrlich, der in diesem Jahr 150 Jahre alt geworden wäre. Fritz Stern, Träger des Friedenspreises des Deutschen Buchhandels, zeichnet das Porträt eines in die Welt des Fortschritts Hineingeborenen,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

Aufsätze

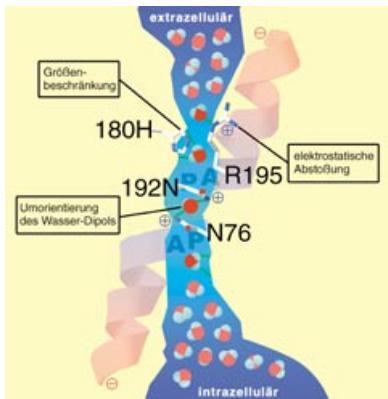
Ionenkanäle

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⁺-Transports durch die Zellmembran liegt in der Strukturaufklärung der K⁺-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⁺-Kanälen sowie einen möglichen Mechanismus für die Ionenleitung.



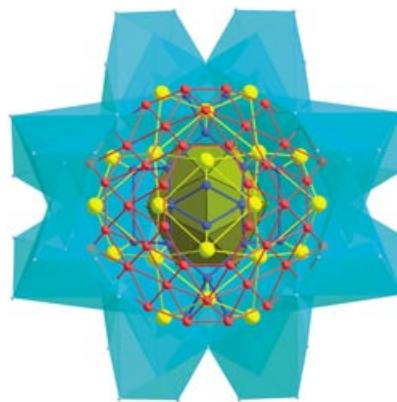
Wasser ist der wichtigste Bestandteil aller Organismen und die Grundlage allen Lebens. Dass Wasser durch Zellmembranen wandern kann, ist längst bekannt – doch wie gelingt ein selektiver Transport von Wassermolekülen, ohne dass H_3O^+ -Ionen gleichfalls diffundieren? Für die Entdeckung und Untersuchung der zuständigen Membranproteine, der Aquaporine, erhielt Peter Agre 2003 den Chemie-Nobel-Preis. Das Bild zeigt den Wasserkanal in AQP1.

Membranproteine

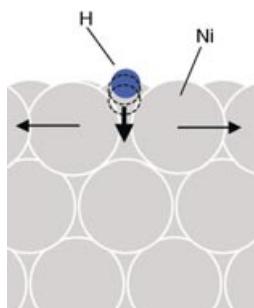
P. Agre* ————— 4377–4390

Aquaporin-Wasserkanäle (Nobel-Vortrag)

Zuschriften



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 H äute 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?



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

Wirt-Gast-Systeme

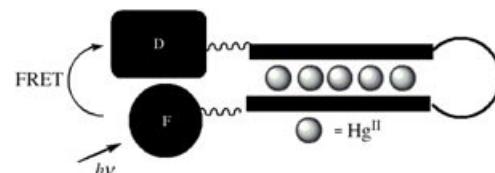
M. Johnsson,* S. Lidin, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, P. Millet ————— 4392–4395

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

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 Oligodeoxyribonucleotid-(ODN)-basierter Sensor mit Energiedonor- und -acceptoreinheiten (Fluorescein, F, bzw. Dabcyl, D) weist selektiv Hg^{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. Bönnemann, B. Spliethoff, B. Tesche,
E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth* **4403–4406**

Nanoengineering of a Magnetically
Separable Hydrogenation Catalyst

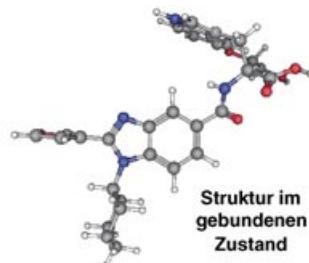
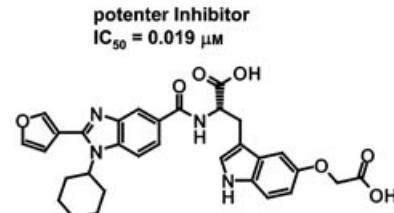


Magnetischer, hochporöser geordneter Kohlenstoff vom CMK-3- und CMK-5-Typ mit reinem Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst wurde hergestellt. Die Materialien sind effiziente magnetische Adsorbentien (siehe Bild) oder Katalysatoren, doch kann man sich weit darüber hinaus gehende Anwendungen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

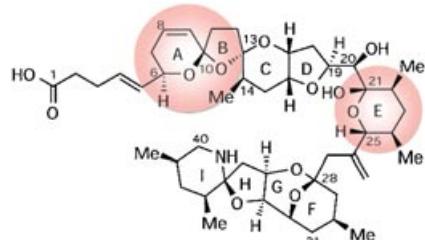
eines an die Hepatitis-C-Virus(HCV)-Polymerase gebundenen Inhibitors (siehe Bild) liefert wertvolle Informationen für das rationale Design potenzieller Wirkstoffe gegen HCV-Infektionen.

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.

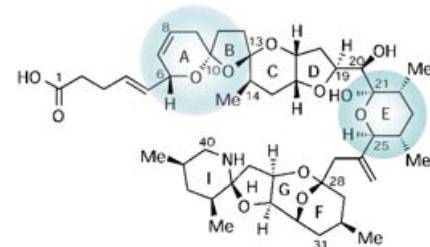


Azaspiracid-1: ursprünglich vorgeschlagene Struktur

Naturstoffsynthese

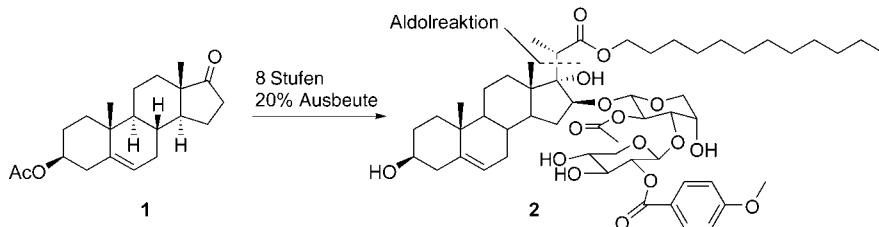
K. C. Nicolaou,* T. V. Koftis, S. Vyskocil,
G. Petrovic, T. Ling, Y. M. A. Yamada,
W. Tang, M. O. Frederick **4418–4424**

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.



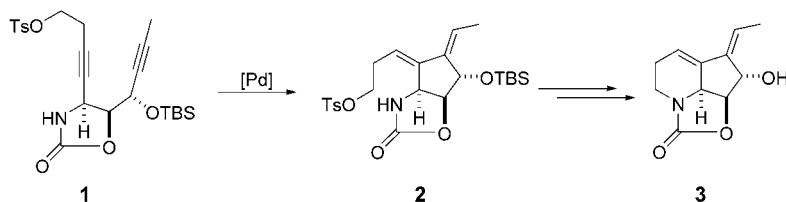
Eine Aldolkondensation ist der Schlüsselelement bei der linearen Synthese von 23-Oxa-Analoga des Antitumorwirkstoffes OSW-1. Ausgehend von dem industriell hergestellten Steroid **1** wird **2** in acht

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 Totalsynthese von (+)-Streptazolin (3), die von D-Mannitdiacetonid ausgeht, ist die Pal-

Iodium-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

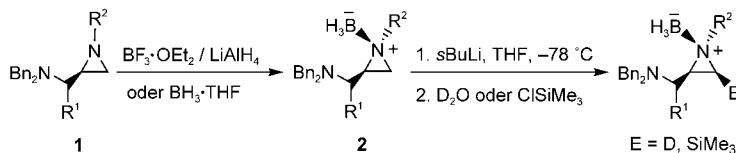
„Ionen-Angeln“: Es gelang, protonierte Zwischenstufen des Katalysezyklus der Baylis-Hillman-Reaktion zwischen einem aktivierten Alken und einem Elektrophil abzufangen und mithilfe der Elektrospray-Ionisations-Tandem-Massenspektrometrie zu charakterisieren. Diese Untersuchungen lieferten direkte Belege 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 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 *s*BuLi deprotoniert und anschließend mit D₂O bzw. ClSiMe₃ umsetzt.

Enantioselektive Reaktionen

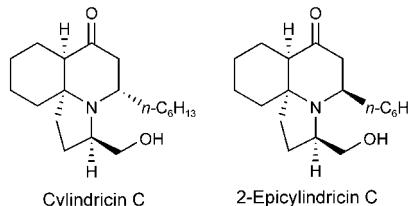
J. M. Concellón,* J. R. Suárez,
S. García-Granda,
M. R. Díaz

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-Epicylindri-
cine C: A Departure in Sulfonamide
Chemistry



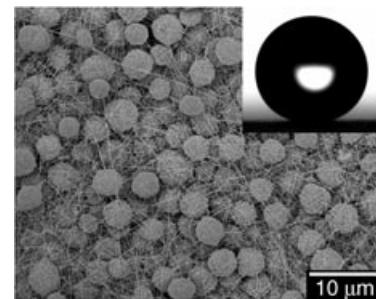
Eine gemeinsame Zwischenstufe wurde bei den Totalsynthesen von (-)-Cylindricine C und (-)-2-Epicylindricine C (siehe Bild) genutzt, die mit der oxidativen Spirocyclisierung eines phenolischen Sulfonamids begannen. Die übrigen Molekülteile wurden mithilfe interessanter Sulfonamidchemie aufgebaut.

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

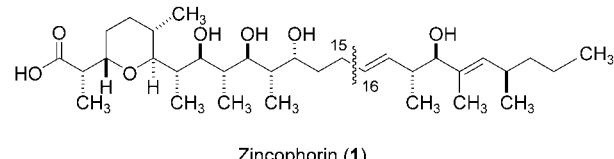
Die hierarchische Mikro-/Nanostruktur und die niedrige Oberflächenenergie sind die Ursachen der Superhydrophobie eines Polystyrolfilms, der nach einem elektrohydrodynamischen Verfahren erzeugt wurde: Poröse Mikrokügelchen steigern die Superhydrophobie, indem sie die Oberflächenrauheit erhöhen, und eingewobene Nanofasern verstärken den Film (siehe SEM-Bild), der mit Wassertröpfchen 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



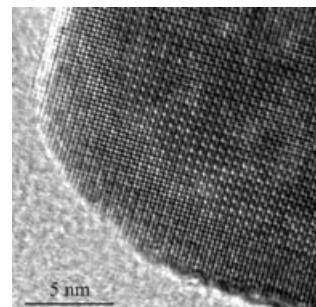
Eine acyclische Stereokontrolle bildet die Grundlage einer hoch stereoselektiven Totalsynthese von Zincophorin (1). Schlüsselschritte der Synthese dieses einzigartigen ionophoren Antibiotikums

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

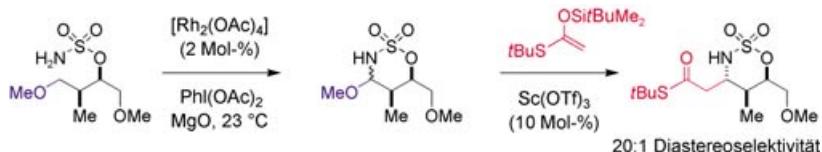
Gassensoren

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

Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing



Herausragende Kristallinität zeichnet In_2O_3 - (siehe HRTEM-Bild) und 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.



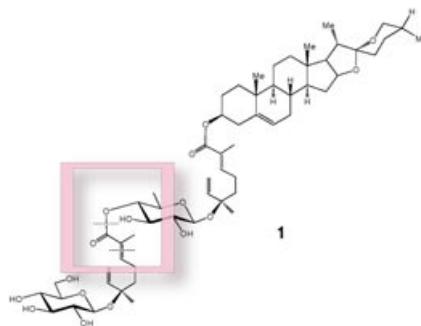
Intramolekulare Rh-katalysierte C-H-Insertionen bei Sulfamaten sind eine wirksame Methode zur Synthese von N,O-Acetalen. Diese fungieren als Vorstufen für Iminium-Ionen und können unter milden Lewis-sauren Bedingungen diastereoselektiv mit Nucleophilen gekuppelt werden (siehe Schema). Die Ergebnisse vergrößern den Anwendungsbereich der katalytischen C-H-Aminierung zum Aufbau strukturell komplexer stickstoffhaltiger Produkte. Tf = Trifluormethansulfonyl.

N,O-Acetal

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

Rh-Catalyzed Amination of Ethereal C—H Bonds: A Versatile Strategy for the Synthesis of Complex Amines

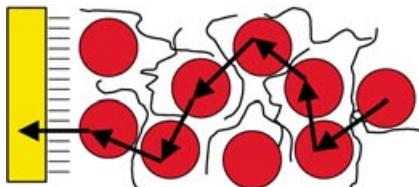
Ein Engpass bei der Synthese der Modellverbindung **1**, die eine dimere Terpen-glycosid-Seitenkette aus cytotoxischen Saponinen enthält, wurde umgangen. Der Schlüssel zur Synthese war der stufenweise Aufbau des Terpenteils durch regioselektive Acylierung des Zuckers mit einem funktionalisierten Phosphonat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



Glycosid-Synthesen

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

Synthese von dimeren Terpenglycosid-Seitenketten aus cytotoxischen Saponinen



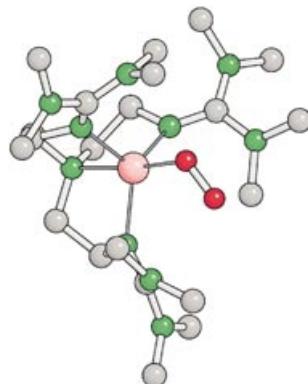
Auf einer Goldelektrode wurden elektroaktive Cytochrom-c-Multischichtsysteme mithilfe eines Polyelektrolytnetzwerkes hergestellt. Bis zu 15 Schichten waren elektroaktiv, mit einer linearen Zunahme an redoxaktivem Protein mit jeder Schicht. Hinweise auf einen Protein-Protein-Elektronentransfer wurden 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 isotopenabhängigen Bandenaufspaltung unterhalb der experimentellen Auflösung. Diese Ergebnisse lassen bezweifeln, dass Resonanz-Raman-Ergebnisse für $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopenmarkierungen ohne weiteres zur Unterscheidung von End-on- und Side-on-M(O_2)-Komplexen geeignet sind.



Disauerstoffliganden

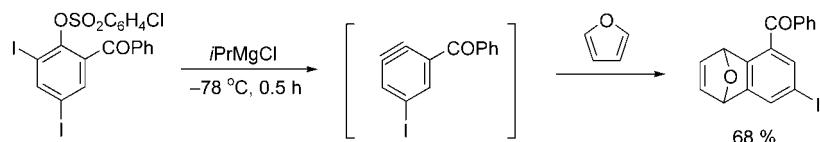
M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm,
S. Schneider, M. Reiher,
M. C. Holthausen,* J. Sundermeyer,*
S. Schindler* **4460–4464**

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-chlorbenzolsulfonaten funktionalisierte Arine (z. B.

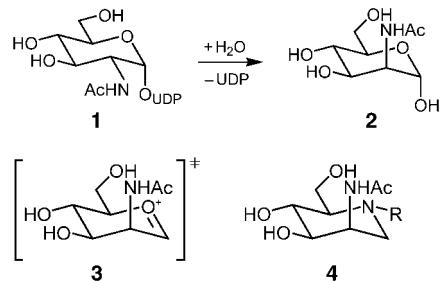
Oxycarbonyl-, Cyan-, Nitro- und Oxo-Derivate), die mit Furan in 68–93 % Ausbeute abgefangen werden (siehe Schema).

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 spielen aber auch eine zentrale Rolle beim Verlauf von Krankheiten wie der Influenza-Infektion. Eine wichtige Stufe der Biosynthese der Sialinsäure *N*-Acetylneuraminsäure ist die Epimerisierung von **1** zu **2** (siehe Schema, UDP = Uridindiphosphat). Übergangszustandsanaloga (**3**) 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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **4474–4475**

Wer? Was? Wo? **A77**

Vorschau **4477**