

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.

P. A. Troshin,* R. N. Lyubovskaya, I. N. Ioffe, N. B. Shustova,

E. Kemnitz, S. I. Troyanov*:

Synthese und Struktur des hoch chlorierten [60]Fullerens $C_{60}Cl_{30}$ mit trommelförmigem Kohlenstoffkäfig

DOI: 10.1002/ange.200461531

Online veröffentlicht: 12. November 2004

Y. Hu, G. Y. J. Chen, S. Q. Yao*:

Activity-Based High-Throughput Screening of Enzymes by Using a DNA Microarray

DOI: 10.1002/ange.200461612

Online veröffentlicht: 18. November 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.

Web Sites

<http://www.cmbi.kun.nl/wetche/organic/>

Mol4D – Moleküle in der 4. Dimension

E. Engel, M. Kruppa und B. König — 6744

Bücher

Chemical Micro Process Engineering

Volker Hessel, Steffen Hardt,
Holger Löwe

rezensiert von C. d. Bellefon — 6745

Biocatalysis

Andreas S. Bommarius, Bettina R. Riebel

rezensiert von U. Bornscheuer — 6746

An Introduction to Chemical Kinetics

Margaret Robson Wright

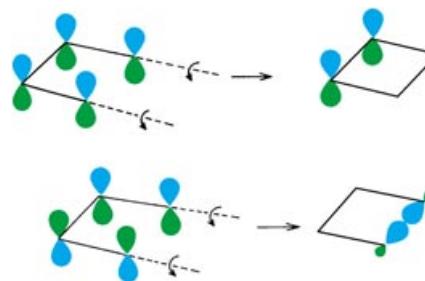
rezensiert von D. Peeters — 6747

Korrespondenz

Woodward-Hoffmann-Regeln

R. Hoffmann* — 6748–6752

A Claim on the Development of the Frontier Orbital Explanation of Electrocyclic Reactions



Die Woodward-Hoffmann-Regeln erklären, wie der stereochemische Verlauf pericyclischer Reaktionen von Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale der Reaktanten und Produkte abhängt. Auf den Jungst von E. J. Corey geäußerten Anspruch, an der Wiege der Woodward-Hoffmann-Regeln gestanden zu haben, repliziert nun Roald Hoffmann mit seinen Erinnerungen an die ersten Schritte, die zur Formulierung der Theorie führten.

Essays

Chemie in der Literatur

A. H. Hoveyda* — 6754–6757

Das periodische System von Primo Levi – eine Suche nach Strukturen in der Vergangenheit

Den Zauber der chemischen Elemente

entfaltet Primo Levi in seinem autobiographischen Meisterwerk *Das periodische System*, das sich, wie alle Kunstwerke, die

die Zeit überdauern, vielschichtiger Interpretation öffnet. Ein Vierteljahrhundert nach seinem Erscheinen lohnt sich ein erneuter Blick auf das Werk.

Aufsätze



In der Ruhe liegt die Kraft: Dieser Aufsatz diskutiert den Vorschlag, dass Rezeptoren und Enzyme (im Schema blau dargestellt) einen Teil der zur Bindung ihrer Liganden L erforderlichen Energie durch Einschrän-

kung ihres dynamischen Verhaltens aufbringen. Umgekehrt wird eine Ligandenbindungsenergie verringert, wenn der Bindungsprozess die Beweglichkeit des Rezeptorproteins erhöht.

Kooperative Effekte

D. H. Williams,* E. Stephens,
D. P. O'Brien, M. Zhou — **6760–6782**

Ligandeninduzierte Bewegungseinschränkung mit Stärkung nichtkovalerter Wechselwirkungen in Rezeptoren und Enzymen: Quelle für Bindungsenergie und katalytische Wirkung



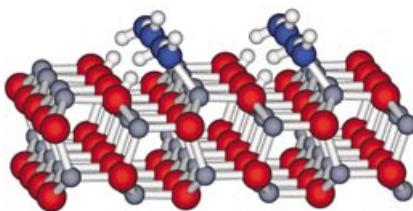
Synthetische Polymere aus Erdöl sind nicht erneuerbar, weshalb ein hoher Bedarf an Herstellungsverfahren für biologisch abbaubare Polymere aus erneuerbaren Ressourcen besteht. Polycarbonate aus CO_2 und Epoxiden (siehe Schema)

könnten die wichtigen Anforderungen an solche Materialien erfüllen. In diesem Aufsatz werden wohldefinierte Katalysatoren für die Epoxid- CO_2 -Copolymerisation und verwandte Reaktionen behandelt.

Polymerisationskatalysatoren

G. W. Coates,* D. R. Moore — **6784–6806**

Diskrete Metallkatalysatoren zur Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden: Entdeckung, Reaktivität, Optimierung, Mechanismus



Zur Hälfte dissoziiert: Experimentelle und rechnerische Befunde lassen den Schluss zu, dass Wasser auf defektfreien Oberflächen von Zinkoxid eine weitreichend geordnete Überstruktur bildet, in der jedes zweite Wassermolekül dissoziiert ist (siehe Bild). Die Ergebnisse sind von allgemeiner Relevanz für die heterogene Katalyse.

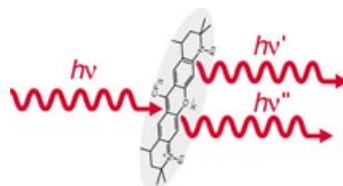
Zuschriften

Wasserstruktur

B. Meyer,* D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll* — **6809–6814**

Partielle Dissoziation von Wasser führt zu stabilen Überstrukturen auf der Oberfläche von Zinkoxid

Lichtschalter: Der Photoneneinfangquerschnitt einzelner fluoreszierender Moleküle ist direkt messbar, indem man angeregte Moleküle mit Licht „ausschaltet“. Diese stimulierte Emission (siehe Abbildung) ermöglicht die direkte Manipulation des angeregten Zustandes eines einzelnen Moleküls bei Raumtemperatur.

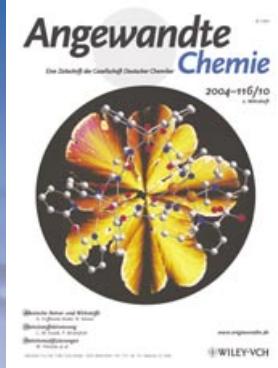


Einzelmolekül-Untersuchungen

L. Kastrup, S. W. Hell* — **6814–6818**

Absolute optische Wirkungsquerschnitte fluoreszierender Einzelmoleküle

Das Beste aus der Chemie – seit über 100 Jahren



Angewandte Chemie

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

www.angewandte.de

1888: Der Beginn einer Erfolgsstory

Angewandte = Innovation

1962: Angewandte Chemie
International Edition

1976: Bebildertes und kommen-
tiertes Inhaltsverzeichnis

1979: Titelbilder

1988: Jubiläum: 100 Jahre

1989: Farbe wird Routine

1991: Neue Rubrik: Highlights

1992: Elektronisches Redak-
tions-
system

1995: Internet-Service für die Leser

1998: Regelmäßige Pressemitteilun-
gen; Volltext online verfügbar

2000: Neue Rubrik: Essays;

Early View: aktuelle Beiträge
vorab elektronisch verfügbare

2001: Neue Rubrik: Kurzaufsätze

2002: Manuskripte können online
eingereicht werden

2003: Wöchentliches Erscheinen mit
neuem Layout; News

2004: Angewandte Chemie Inter-
national Edition 1962-1997
komplett elektronisch verfü-
gbar; ManuscriptXpress:

Online Editorial System für
Autoren und Gutachter

**Berater
der
Angewandten ...**

Manfred Reetz

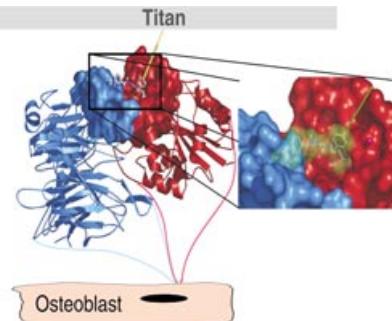
Max-Planck-Institut für
Kohlenforschung, Mülheim



» Die **Angewandte Chemie** bietet eine extrem ausgewo-
gene Mischung an Informationen für Chemiker in der
akademischen und industriellen Forschung. Wenn
man einmal versehentlich ein Heft versäumt,
wird sich dies unweigerlich rächen. «

Die **Angewandte Chemie** ist eine Zeitschrift
der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)





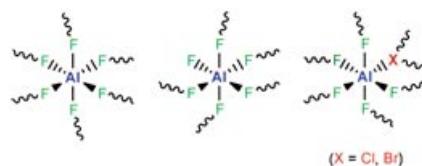
Adhäsion von Zellen: Auf Titan als Implantatmaterial wird die Osteoblastenadhäsion durch die Beschichtung mit einem hoch spezifischen, nichtpeptidischen Liganden für das Integrin $\alpha v \beta 3$ stimuliert (siehe Bild). Dieses neue Verfahren hat gegenüber dem konventionellen Beschichten mit Peptiden oder Proteinen viele Vorteile (Selektivität und Aktivität, Stabilität gegen enzymatischen Abbau, Sterilisierbarkeit und niedrige Kosten).

Biomaterialien

C. Dahmen, J. Auernheimer, A. Meyer, A. Enderle, S. L. Goodman, H. Kessler* **6818–6821**

Verbesserte Implantatmaterialien durch die Beschichtung mit hochspezifischen, nichtpeptidischen Integrinliganden

Aus unterschiedlichen Oktaedern sind die amorphen, sehr starken Lewis-Säuren Aluminium-bromid-fluorid (ABF) und Aluminium-chlorid-fluorid (ACF) aufgebaut (siehe Bild). Für diese wird ein Strukturmodell vorgestellt, in dem die Oktaeder über μ -verbrückende Fluoratome und μ_3 -verbrückende X-Atome ($X = Cl, Br$) verbunden sind. Die Verbrückung dreier Oktaeder durch ein schweres

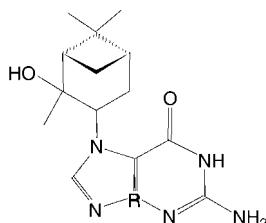


Halogenatom erklärt die Ergebnisse von NMR-spektroskopischen und EXAFS-Messungen.

Lewis-Säuren

T. Krahl, E. Kemnitz* **6822–6825**

Amorphes Aluminium-bromid-fluorid

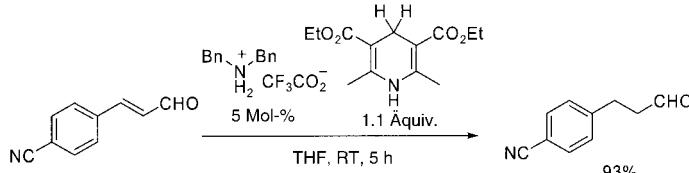


Die Masse macht's: Der Einfluss von Terpenoiden auf Organismen kann über DNA-Addukte als Marker untersucht werden. Hochauflösende Massenspektrometrie identifiziert nach enzymatischem Abbau von mit α -Pinenoxid inkubierter DNA die entsprechenden DNA-Addukte. Die Reaktion von α -Pinenoxid mit der N7-Position von Guanosin führt dabei zur Spaltung der N-glycosidischen Bindung unter Bildung des N7-Guanin-Addukts (siehe Bild).

DNA-Addukte

W. Schrader,* S. Döring, W. Joppek **6826–6829**

Massenspektrometrische Studien von DNA-Addukten mit Terpenoiden



Toleranz gefordert: Beschrieben wird die effiziente und chemoselektive Transferhydrierung von α, β -ungesättigten Aldehyden in Gegenwart von Hantzsch-Dihydropyridin und einer katalytischen Menge Dibenzylammoniumtrifluoracetat (siehe

Schema). Diese organokatalytische konjugierte Reduktion toleriert reduktionsempfindliche funktionelle Gruppen wie Nitro-, Cyan-, Alkenyl- und Benzyloxygruppen.

Organokatalyse

J. W. Yang, M. T. Hechavarria Fonseca, B. List* **6829–6832**

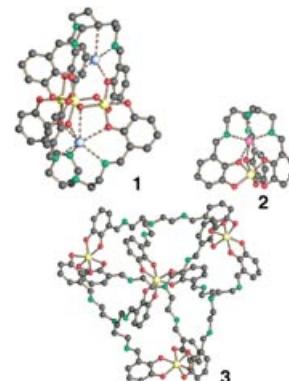
Eine metallfreie Transferhydrierung: organokatalytische konjugierte Reduktion von α, β -ungesättigten Aldehyden

Kombinatorische Chemie

M. Albrecht,* I. Janser, J. Rumsink,
G. Raabe, P. Weis,
R. Fröhlich — **6832–6836**

Selektion unterschiedlicher Spezies aus einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek von Koordinationsverbindungen

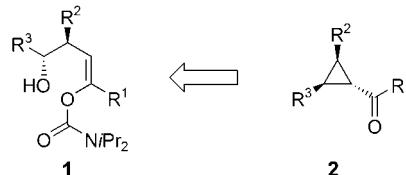
Freie Wahl: Eine dynamische kombinatorische Bibliothek mehrkerniger Koordinationsverbindungen wird von einem flexiblen Trisbrenzcatechin-Liganden mit Titan(IV)-Ionen in Gegenwart von Lithium- oder Kaliumcarbonat gebildet. Durch Kristallisation aus DMF kann ein dreikerniger Komplex (1) isoliert werden. Durch Zugabe von Na^+ als Templat erhält man dagegen einen einkernigen (2) und aus DMSO einen vierkernigen Komplex (3) als Hauptprodukt.



Cyclisierungen

R. Kalkofen, S. Brandau, B. Wibbeling,
D. Hoppe* — **6836–6838**

Synthese von stereohomogenen Cyclopropancarbaldehyden und Cyclopropylketonen durch Cycloalkylierung von 4-Hydroxy-1-alkenylcarbamaten



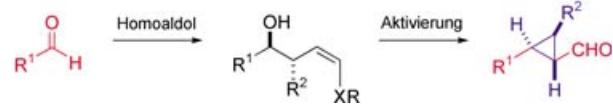
Kleine Ringe: Nur wenige Methoden für die Synthese von Cyclopropancarbaldehyden und Cyclopropylketonen (2) sind

bisher bekannt. Ein neuer und einfacher Zugang zu hoch enantiomerenreichen trisubstituierten Dreiringen führt, ausgehend von 4-Hydroxy-1-alkenyl-*N,N*-diisopropylcarbamaten (1), durch CONiPr_2 -Gruppenwanderung und intramolekulare Enolatalkylierung nach Deprotonierung mit Natriumhydrid zu stereohomogenen Cyclopropanderivaten.

Cyclopropane

C. A. Risatti, R. E. Taylor* — **6839–6840**

Enantioselective Synthesis of Cyclopropanes by Aldehyde Homologation



Ein effizientes Verfahren zur enantioselektiven Synthese strukturell vielseitiger Cyclopropane wurde entwickelt. Sequentielle Homoaldolkupplung und Aktivierung haben als Ergebnis eine Drei-Koh-

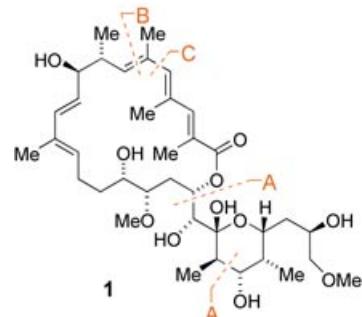
lenstoff-Homologisierung eines Aldehyds, die einen nichtracemischen, stereochemisch reichen Cyclopropylcarboxaldehyd liefert (siehe Schema).

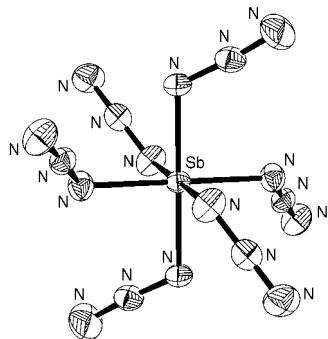
Naturstoffe

B. Wu, Q. Liu,
G. A. Sulikowski* — **6841–6843**

Total Synthesis of Apoptolidinone

Das komplexe Makrolid Apoptolidinon (1) wurde in 19 Stufen (längste lineare Sequenz) aus (S)-Äpfelsäure hergestellt. Schlüsselreaktionen sind zwei stereoselektive Aldolreaktionen (A), eine Grubbs-Kreuzmetathese zu einem späten Zeitpunkt (B), um ein trisubstituiertes Vinylboronat einzubringen, und eine intramolekulare Suzuki-Miyaura-Reaktion (C).





Reines $\text{As}(\text{N}_3)_5$ sollte wie AsCl_5 sehr instabil sein und bei früheren Versuchen, es zu synthetisieren, war es zu heftigen Explosionen gekommen. Nun werden die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von reinem $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ sowie die Struktur des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Ions im Kristall (siehe Bild) beschrieben.

Binäre Gruppe-15-Azide

R. Haiges,* J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe* **6844–6848**

Polyazide Chemistry: Preparation and Characterization of $\text{As}(\text{N}_3)_5$, $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$, and $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$



Umlagerungen wurden zur Synthese von α - und β -*gem*-Difluorocarba-D-glucose genutzt, nahen Verwandten der α - bzw. β -D-Glucose, in denen das endocyclische Sauerstoffatom durch eine *gem*-Difluormethylengruppe ersetzt ist (siehe

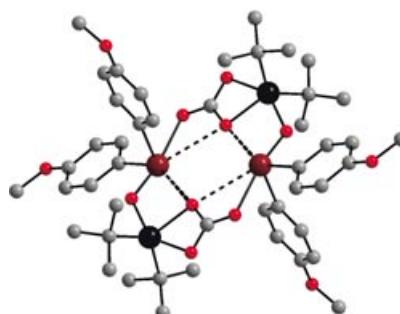
Schema). Die beiden Anomere α und β wurden stereoselektiv erhalten, indem die Reaktion sterisch bzw. elektronisch kontrolliert durchgeführt wurde. TIBAL = Triisobutylaluminium.

Kohlenhydratchemie

A. Deleuze, C. Menozzi, M. Sollogloub,* P. Sinaÿ* **6848–6851**

Synthesis of *gem*-Difluorocarba-D-glucose: A Step Further in Sugar Mimesis

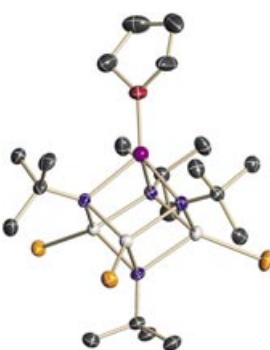
Hypervalenz und Bildung sekundärer Bindungen sind die treibenden Kräfte hinter der raschen Absorption von gasförmigem Kohlendioxid durch zwei Organotellur- und Organozinnoxide und der unerwarteten Bildung eines Tellurastannoxanclusters (siehe Struktur; dunkelrot Te, schwarz Sn, grau C, hellrot O). Die Absorption ist reversibel: Bei Temperaturen zwischen 90 und 145 °C wird Kohlendioxid freigesetzt.



Clusterverbindungen

J. Beckmann,* D. Dakternieks, A. Duthie, N. A. Lewcenko, C. Mitchell **6851–6853**

Carbon Dioxide Fixation by the Cooperative Effect of Organotin and Organotellurium Oxides



Drei terminale $\text{Sn}=\text{E}$ -Bindungen weisen die Imidozinn-Cluster $[(\text{thf})\text{LiSn}_3\text{E}_3(\mu_3\text{-NtBu})_4]^-$ ($\text{E} = \text{Se, Te}$; siehe Bild; N blau, Sn grau, Te orange, Li violett, O rot) auf, die einfach und unter milden Bedingungen – als Solvens-getrennte Ionenpaare mit $[\text{Li}(\text{thf})_4]^{+}$ ($\text{E} = \text{Se, Te}$) oder $[(\text{thf})\text{Li}([\text{12}]\text{krone-4})]^{+}$ -Gegenionen ($\text{E} = \text{Se}$) – aus dem anionischen Cluster $[(\text{thf})\text{LiSn}_3(\mu_3\text{-NtBu})_4]^-$ und dem entsprechenden Chalkogen entstehen.

Clusterverbindungen

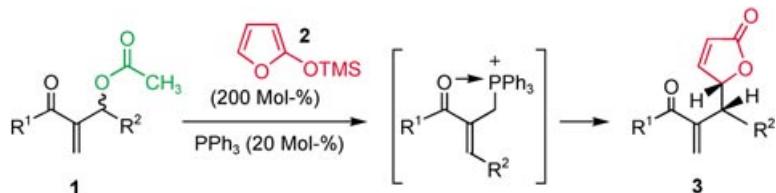
T. Chivers,* D. J. Eisler **6854–6857**

Complete Chalcogenation of Tin(II) Centers in an Imidotin Cluster

Allylische Substitutionen

C.-W. Cho, M. J. Krische* — **6857–6859**

Regio- and Stereoselective Construction of γ -Butenolides through Phosphine-Catalyzed Substitution of Morita–Baylis–Hillman Acetates: An Organocatalytic Allylic Alkylation



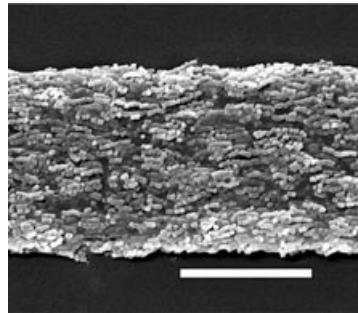
Allylische Substitution metallfrei: Setzt man Acetate **1** in Gegenwart substochiometrischer Mengen an Triphenylphosphan mit **2** um, so werden hoch diastereo-

und regioselektiv γ -Butenolide **3** über einen formalen Tandem- S_N2' - S_N2' -Substitutionsprozess erhalten (siehe Schema).

Nanotechnologie

D. Walsh, A. Kulak, K. Aoki, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann* — **6859–6863**

Preparation of Higher-Order Zeolite Materials by Using Dextran Templatting

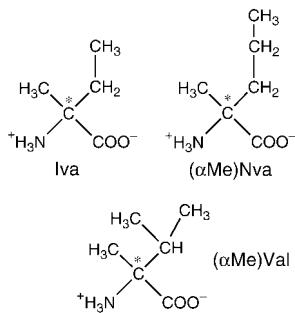


Templatgestützte Prozesse unter Beteiligung von Polysaccharid, Dextran und Zeolithkristallen oder -nanopartikeln dienen zum Aufbau eines ausgefeilten porösen Gerüsts aus verknüpften Filamenten aus NaY-Zeolith/Silikat-Nanopartikeln sowie makroskopischen Fasern aus kristallographisch ausgerichteten Silicalit-nanokristallen (siehe Bild; Balkenlänge: 5 μ m).

Chiralität

M. Crisma, A. Moretto, F. Formaggio, B. Kaptein, Q. B. Broxterman, C. Toniolo* — **6863–6867**

Meteoritic C^α -Methylated α -Amino Acids and the Homochirality of Life: Searching for a Link

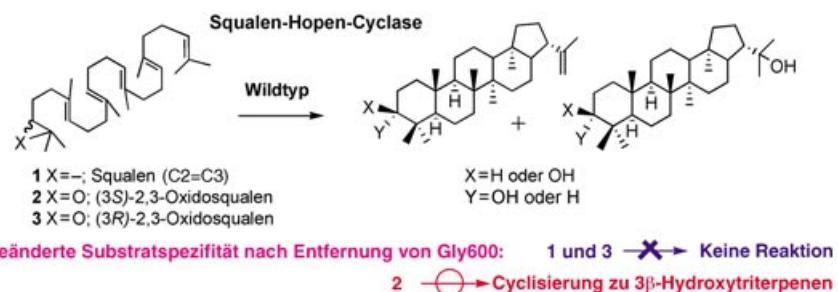


Sternschnuppen: Peptide aus chiralen, C^α -methylierten α -Aminosäuren (siehe Schema), die in Meteoriten vorwiegend als L-Enantiomere nachgewiesen wurden, reagieren mit racemischen proteinogenen Aminosäuren diastereoselektiv. Daher könnte sich die Ursuppe proteinogener Aminosäuren zu einem chiral nicht ausbalancierten System entwickelt haben und so Ursprung der Homochiralität des Lebens geworden sein.

Cyclisierungen

T. Hoshino,* K. Shimizu, T. Sato — **6868–6871**

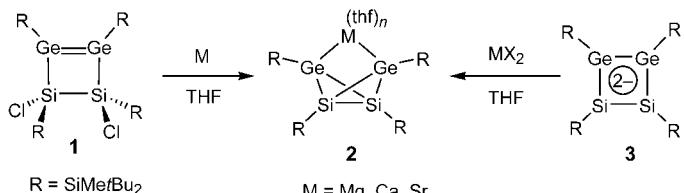
Deletion of the Gly600 Residue of *Alicyclobacillus acidocaldarius* Squalene Cyclase Alters the Substrate Specificity into that of the Eukaryotic-Type Cyclase Specific to (3S)-2,3-Oxidosqualene



Geänderte Substratspezifität nach Entfernung von Gly600: 1 und 3 → Keine Reaktion
2 → Cyclisierung zu 3 β -Hydroxytriterpenen

Neue Identität: Eine Mutante einer prokaryotischen Squalen-Hopen-Cyclase, der der Gly600-Rest fehlt, weist überraschenderweise keine Enzymaktivität für **1** und **3**

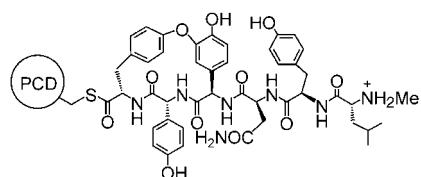
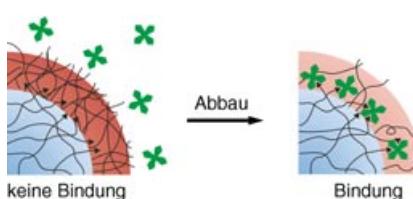
auf, setzt aber **2** sehr effektiv um (siehe Schema), verhält sich also wie eine Cyclase vom Eukaryotentyp.



Kohlenstoffkopien: Die Erdalkalimetall-derivate **2** eines Germasilabicyclo[1.1.0]-butan-2,4-diids entstehen, wenn **1** in THF mit Magnesium oder Calcium oder das

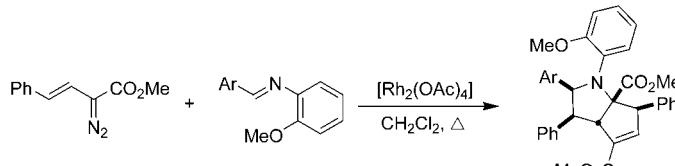
Dianion **3** in THF mit $MgBr_2$, CaI_2 oder SrI_2 behandelt wird. Solche stabilen Derivate geladener Bicyclo[1.1.0]butane waren bisher nicht zugänglich gewesen.

Durch die Oberfläche hindurch: Die Schale permselektiver Kern/Schale-Mikrogele wurde mithilfe eines labilen Vernetzers gebildet, der stöchiometrisch gespalten werden kann, wodurch sich die Porosität steuern lässt. Proteine, die kleiner sind als die Poren, können die Schale durchdringen und an den kerngebundenen Liganden binden (Pfeile; siehe Bild).



Teil der Biosynthese von Glycopeptidantibiotika der Vancomycin-Familie sind mehrere oxidative Phenolkupplungsreak-

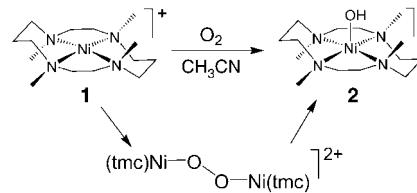
tionen. Eine Oxygenase (OxyB) des Vancomycin-Produzenten katalysiert die erste dieser Kupplungen nur dann merklich, wenn das vermutliche Hexapeptidsubstrat als Thioester an eine Peptidträgerdomäne (PCD) geknüpft ist, die sich von der nichtribosomalen Peptid-Synthetase ableitet (siehe Bild).



Mehrere C-C-Bindungen werden bei der neuartigen Reaktion eines Ylids mit zwei Äquivalenten eines Rhodium-stabilisierten Carbens gebildet. Die Kaskadcyclisierung der aus den drei Komponenten

entstehenden Zwischenstufe liefert mit ausgezeichneter Diastereoselektivität bicyclische Pyrrolidinprodukte (siehe Schema).

Sauerstoffaktivierung: Das *trans*- μ -1,2-Peroxo- Ni_2 -Dimer **3**, ein bislang unbekanntes Strukturmotiv in der Nickelkoordinationschemie, entsteht aus der tmc-Nickel(I)-Vorstufe **1** und O_2 . Bei der thermischen Zersetzung von **3** in CH_3CN erhält man **2**, wobei die Atome des Hydroxoliganden von O_2 und dem Kohlenwasserstoffsolvens stammen.



Kleinringmoleküle

V. Ya. Lee, K. Takanashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi* — **6871–6873**

The First Bicyclo[1.1.0]butane Dianion of Heavier Group 14 Elements

Poröse Strukturen

S. Nayak, L. A. Lyon* — **6874–6877**

Ligand-Functionalized Core/Shell Microgels with Permselective Shells

Enzymkatalyse

K. Zerbe, K. Woithe, D. B. Li, F. Vitali, L. Bigler, J. A. Robinson* — **6877–6881**

An Oxidative Phenol Coupling Reaction Catalyzed by OxyB, a Cytochrome P450 from the Vancomycin-Producing Microorganism

Carbenoide Reagentien

M. Yan, N. Jacobsen, W. Hu, L. S. Gronenberg, M. P. Doyle,* J. T. Colyer, D. Bykowski — **6881–6884**

Stereoselective Synthesis of Bicyclic Pyrrolidines by a Rhodium-Catalyzed Cascade Process



Nickelverbindungen

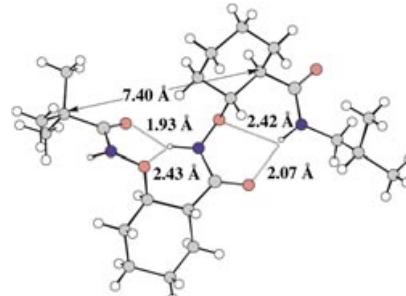
M. T. Kieber-Emmons, R. Schenker, G. P. A. Yap, T. C. Brunold, C. G. Riordan* — **6884–6886**

Spectroscopic Elucidation of a Peroxo $Ni_2(\mu-O_2)$ Intermediate Derived from a Nickel(I) Complex and Dioxygen

Foldamerstrukturen

D. Yang,* D.-W. Zhang, Y. Hao, Y.-D. Wu, S.-W. Luo, N.-Y. Zhu — 6887–6890

$\beta^{2,3}$ -Cyclic Amino Acids:
Rigid and Ring-Size-Independent Building Blocks of Foldamers

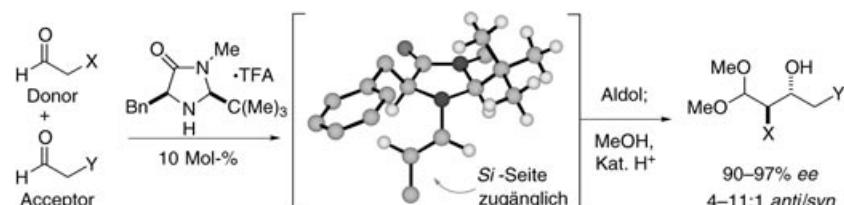


Unabhängig von der Ringgröße in den aliphatischen Seitenketten ist die Sekundärstruktur von Peptiden aus $\beta^{2,3}$ -cyclischen Aminoxysäuren, neuartigen chiralen Bausteinen von Foldameren. Sie besteht aus starren N-O- β -Schleifen und 1.8₉-Helixstrukturen (siehe Bild). Dies deckt sich nicht mit früheren Befunden anderer Gruppen für cyclische, durch Ringe eingeschränkte β -Peptide.

Organokatalyse

I. K. Mangion, A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan* — 6890–6892

The Importance of Iminium Geometry Control in Enamine Catalysis: Identification of a New Catalyst Architecture for Aldehyde–Aldehyde Couplings



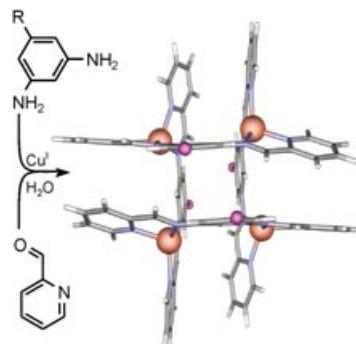
Zentral für das Design eines neuen Organokatalysators für Aldehyd-Aldehyd-Aldolreaktionen ist die Notwendigkeit, die Iminiumgeometrie während der Enaminaddition zu steuern (siehe Schema).

Die Strukturen von Aldoldonor und -acceptor können deutlich verändert werden, ohne dass die Effizienz und Enantioselektivität der Reaktion darunter leiden. TFA = Trifluoressigsäure.

Supramolekulare Strukturen

J. R. Nitschke,* M. Hulin, G. Bernardinelli — 6892–6895

The Hydrophobic Effect as a Driving Force in the Self-Assembly of a [2×2] Copper(I) Grid



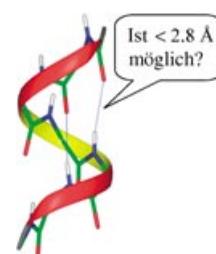
Supramolekulare Sprungfeder-Chemie: Pyridin-2-carboxaldehyd reagiert in Gegenwart von Cu^I-Ionen mit dem gezeigten *m*-Phenylenediamin zu einem Tetrakupfer(I)-Gitterkomplex (siehe Struktur). Diese Struktur ist in Wasser stabil, nicht aber in irgendeinem der getesteten organischen Lösungsmittel. Die Spannung in der Struktur wird durch einen diffusen Druck kompensiert, der vom hydrophoben Effekt herrührt. R = 2-Hydroxyethylcarbamoyl.

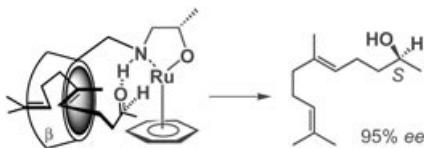
Peptidstrukturen

S. Aravinda, S. Datta, N. Shamala,* P. Balaram* — 6896–6899

Hydrogen-Bond Lengths in Polypeptide Helices: No Evidence for Short Hydrogen Bonds

Der langen Rede kurzer Sinn: Wasserstoffbrücken mit N-O-Abständen von weniger als 2.8 Å (siehe Bild) sollen für die Intensität der Circulardichroismusbande helicaler Peptide bei 220 nm entscheidend sein. Eine Analyse der Kristallstrukturen solcher Peptide ergab nun allerdings als mittlere experimentell bestimmte Wasserstoffbrückenbindungsängen 2.978–3.113 Å (α -Helix) und 2.907–3.211 Å (3_{10} -Helix).





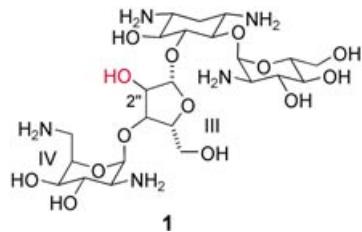
Wasserlösliche chirale Ru-Komplexe mit einer β -Cyclodextrin-Einheit katalysieren in Gegenwart von Natriumformiat die

Reduktion aliphatischer Ketone (siehe Schema) in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und mit bis zu 97% ee. Die β -Cyclodextrin-Einheit ist für die Katalyse essenziell, denn sie trägt durch Präorganisation des Substrats im hydrophoben Hohlraum zu den außergewöhnlichen Enantioselektivitäten bei.

Asymmetrische Reduktion

A. Schlatter, M. K. Kundu,
W.-D. Woggon* 6899–6902

Enantioselective Reduction of Aromatic and Aliphatic Ketones Catalyzed by Ruthenium Complexes Attached to β -Cyclodextrin



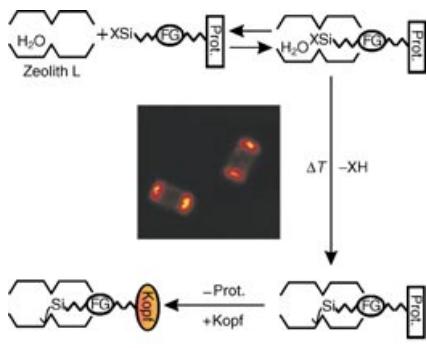
Positionsselektive chemische Funktionalisierung der C2''-OH-Gruppe von Paromomycin (1) lieferte ein Analogon, das

mehrere Bakterienstämme, darunter einen mehrfachresistenten *S. aureus*- (MRSA)-Stamm, sehr stark inhibiert. Die Cokristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes mit der A-Bindestelle von *E. coli*-RNA enthüllte einen neuartigen Bindungsmodus, der mit signifikanten Änderungen in der Konformation und den Atompositionen der Ringe III und IV einhergeht.

Wirkstoffdesign

B. François, J. Szychowski, S. S. Adhikari,
K. Pachamuthu, E. E. Swayze, R. H. Griffey,
M. T. Migawa, E. Westhof,*
S. Hanessian* 6903–6906

Antibacterial Aminoglycosides with a Modified Mode of Binding to the Ribosomal-RNA Decoding Site

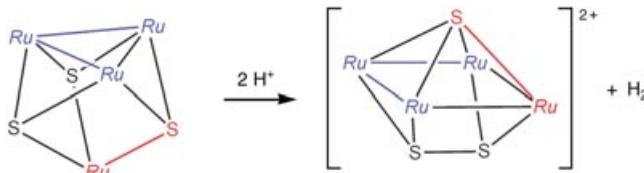


Schutzgruppenchemie wurde zur Funktionalisierung der Kanaleingänge von Zeolith-L-Kristallen genutzt. Dieses Verfahren ist breit anwendbar und macht eine Vielzahl an neuen Zeolith-basierten Materialien zugänglich. Das Bild zeigt zwei Mikrokristalle, die an den Kanaleingängen mit Aminogruppen modifiziert sind und die zusätzlich mit einem rot lumineszierenden Kopfmolekül umgesetzt wurden. FG = funktionelle Gruppe, Prot. = Schutzgruppe.

Modifizierte Zeolithe

S. Huber, G. Calzaferri* 6906–6910

Sequential Functionalization of the Channel Entrances of Zeolite L Crystals



Formgebung durch Redoxprozesse: Eine Umlagerung von $[\text{Ru}_4\text{S}_3(\text{aren})_4]$ begleitet Redoxprozesse, bei denen H^+ zu H_2 reduziert wird (siehe Schema; $\text{Ru} =$

Ru(cymol)). Das $[\text{Ru}_4\text{S}_3(\text{aren})_4]^{2+}$ -Ion ist sterisch so überladen, dass die Arenenrotation gehindert ist, was den Nachweis von Atropisomeren ermöglicht.

Clusterverbindungen

M. L. Kuhlman,
T. B. Rauchfuss* 6910–6913

Competing H–H, S–S, and M–M Bond Formation in the „Shape-Shifting“ Cluster $[\text{Ru}_4\text{S}_3(\text{aren})_4]^{2+}$

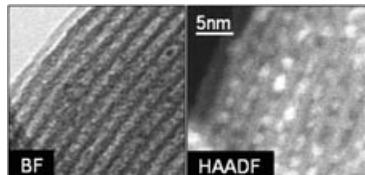


Elektronenmikroskopie

J. M. Thomas,* P. A. Midgley,*
T. J. V. Yates, J. S. Barnard, R. Raja,
I. Arslan, M. Weyland **6913–6915**

The Chemical Application of High-
Resolution Electron Tomography:
Bright Field or Dark Field?

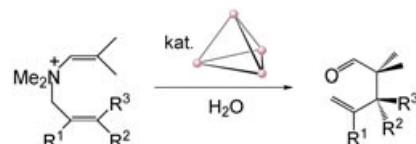
3D-Strukturen sichtbar zu machen gelingt mit der zerstörungsfreien Elektronenmikroskopie sehr viel besser im HAADF- als im BF-Modus (HAADF = high-angle annular dark field, BF = bright field). So sind die Dimetallcluster $[\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2]$ (Durchmesser ca. 0.4 nm) auf porösem Siliciumdioxid im BF-Bild unsichtbar, im HAADF-Bild dagegen sehr gut zu erkennen (siehe Bild).



Wirt-Gast-Systeme

D. Fiedler, R. G. Bergman,*
K. N. Raymond* **6916–6919**

Supramolecular Catalysis of a Unimolecular Transformation: Aza-Cope Rearrangement within a Self-Assembled Host



Katalytische Behälter: Ein supramolekulares Metall-Ligand-System $[\text{M}_4\text{L}_6]$ dient als katalytischer Wirt für die unimoleku-

lare Umlagerung von Enammonium-Kationen (siehe Schema). Der beschränkte Innenraum in der supramolekularen Struktur erzwingt eine reaktive Konformation des eingeschlossenen Substrats. Dies hat eine bis zu 850fach höhere Geschwindigkeit der Umlagerung zur Folge.

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



Redaktion und Verlag danken Lesern, Autoren, Gutachtern und Inserenten für die vertrauensvolle Zusammenarbeit im zu Ende gehenden Jahr. Für das Jahr 2005 wünschen wir alles Gute.

Service

Stichwortregister **6920**

Autorenregister **6921**

Inhalt der Schwesterzeitschriften der Angewandten **6922–6923**

Register **6927**

Vorschau **6995**

Berichtigungen

Wir sind auf einen Bericht von Bergman et al. aufmerksam geworden, in dem die Abstraktion einer Methyl-Gruppe von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu einer Beschleunigung der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion eines Aminoallen-Substrates im Vergleich zur Reaktion, in der nur $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ verwendet wurde, führt (L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956). Wir korrigieren hiermit unsere Aussage auf S. 5659, „Alkyl-Metallocen-Kationen sind bereits in der organischen Synthese eingesetzt worden, aber unseres Wissens nicht in Hydroaminierungsreaktionen“, unter Hinweis auf die obige Veröffentlichung.

Cyclisierende Hydroaminierung von Aminoalkenen mit kationischen Zirkonocen- und Titanocen-Katalysatoren**

K. C. Hultzsch,*
D. V. Gribkov — **5659–5663**

Angew. Chem. **2004**, *116*

DOI 10.1002/ange.200460880

Building Molecular Minerals: All Ferric Pieces of Molecular Magnetite

G. W. Powell, H. N. Lancashire,
E. K. Brechin,* D. Collison,* S. L. Heath,*
T. Mallah, W. Wernsdorfer — **5896–5899**

Angew. Chem. **2004**, *115*

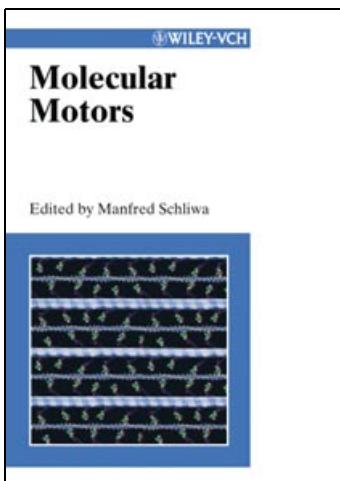
DOI 10.1002/ange.200460636

In den Bildunterschriften zu Figure 3 und 4 wurden zwei Angaben vertauscht. Die korrekten Werte sind:

Figure 3: sweep rate 0.001 Ts^{-1} und $T = 0.04\text{--}0.5 \text{ K}$; Figure 4: sweep rate 0.007 Ts^{-1} und $T = 0.01\text{--}0.5 \text{ K}$.

Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

Concise Insight of 20 Years of Research



2002. XXII, 582 pages,
129 figures 48 in color,
20 tables. Hardcover.
ISBN 3-527-30594-7
€ 179.- / £ 125.- / US\$ 235.-

MANFRED SCHLIWA, University
of Munich, Germany (ed.)

Molecular Motors

Cell motility, virus transport and developmental asymmetry are examples of biological processes related to the function or malfunction of the minute machinery of molecular motors. This handbook brings together current knowledge on the functionality, regulation, and interactions of cytoskeletal, DNA, and rotary motors. Leading experts present principles and applications ranging from atomic structure, biochemistry, and biophysics to

cell biology, developmental biology and pathology - all set to become a "classic" in the years to come.

“...essential reading for graduate students in the field of cell motility and molecular motors...
recommend it enthusiastically...”
- *Nature Cell Biology*

15720411 kn

Register now for the free
WILEY-VCH Newsletter!
www.wiley-vch.de/home/pas

WILEY-VCH • P.O. Box 10 11 61 • D-69451 Weinheim, Germany
Fax: +49 (0) 62 01 - 60 61 84
e-mail: service@wiley-vch.de • <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**