

## Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley Interscience) verfügbar, und zwar unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de), Volltext, Forthcoming Articles.

I. D. Hills, G. C. Fu\*:

Catalytic Enantioselective Synthesis of Oxindoles and Benzofuranones that Bear a Quaternary Stereocenter

DOI: 10.1002/ange.200351666

Online veröffentlicht: 3. Juli 2003

T. J. Kidd, T. J. A. Loontjens,\* D. A. Leigh,\*

J. K. Y. Wong:

Rotaxane Building Blocks bearing Blocked Isocyanate Stoppers: Polyrotaxanes through Post-Assembly Chain Extension

DOI: 10.1002/ange.200351458

Online veröffentlicht: 3. Juli 2003

R. R. Davda, J. A. Dumesic\*:

Catalytic Reforming of Oxygenated Hydrocarbons for Hydrogen with Low Levels of Carbon Monoxide

DOI: 10.1002/ange.200351664

Online veröffentlicht: 18. Juni 2003

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

Materialwissenschaften:

Whitesides geehrt \_\_\_\_\_ 3318 Brédas zieht um \_\_\_\_\_ 3318

## Bücher

Medicinal Chemistry \_\_\_\_\_ 3319 Frank D. King

rezensiert von G. Adam

Chemical Analysis in the Laboratory \_\_\_\_\_ 3320 I. Mueller-Harvey, R. M. Baker

rezensiert von M. Vogel

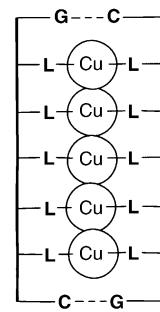
## Highlights

### Metallionen in künstlicher DNA

H.-A. Wagenknecht\* \_\_\_\_\_ 3322–3324

Metallionen-vermittelte DNA-Basenpaarung und Anordnungen von Metallen in künstlicher DNA: auf dem Weg zu neuen Nanobaulementen

**Im Inneren der Doppelhelix:** Zusätzlich zu Wasserstoffbrücken und  $\pi$ -Stapelung in natürlichen DNA-Duplexen führt auch künstliche, Metallionen-vermittelte Basenpaarung zu Wechselwirkungen zwischen komplementären DNA-Strängen. Beim Einbau mehrerer benachbarter Metallionen-vermittelter Basenpaare kann durch Selbstassoziation eine ferromagnetisch gekoppelte Metallionen-Kette im Inneren der DNA-ähnlichen Doppelhelix-Struktur entstehen (siehe Bild).



## Essays

### Popularisierung der Chemie

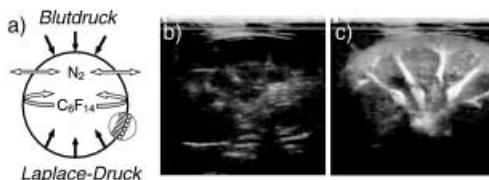
S. Shaik\* \_\_\_\_\_ 3326–3333

Die Chemie – eine zentrale Säule der menschlichen Kultur

**Die Chemie ist das intellektuelle Abenteuer des Menschen** auf seiner Exkursion durch sein eigenes stoffliches Sein und die intellektuelle Ehestifterin zwischen dem stofflichen Sein und der Herrschaft des Menschen über die Materie. Sie definiert die Grenzen der Macht über die Materie und veranschaulicht diese Gren-

zen durch Umweltverschmutzung, chemische Waffen etc. Die Beherrschung der Materie bedeutet für den Menschen auch, den richtigen Weg des Umgangs mit ihr zu finden. Diese Aspekte unserer Wissenschaft und noch viele andere werden in diesem Essay angesprochen.

## Aufsätze



Perfluorkohlenwasserstoffgase sind essenziell für die Stabilisierung intravenös injizierbarer Mikrobläschen (in (a) ist ein mit Perfluorhexan osmotisch stabilisiertes Bläschen skizziert), die als Reflektoren den Kontrast bei Ultraschalluntersuchun-

gen verstärken. In einer Niere (b) bringt das Kontrastmittel die Gefäßverästelungen zum „Leuchten“ (c). Auf diesem Weg sind Diagnosen und Prognosen früher und genauer möglich, was klinisch und ökonomisch wertvoll ist.

## Ultraschallkontrastmittel

E. G. Schutt, D. H. Klein, R. M. Mattrey, J. G. Riess\* 3336–3355

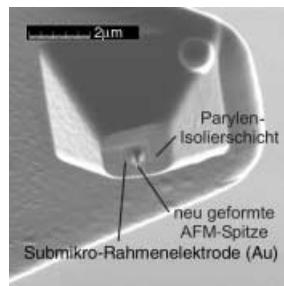
Mikrobläschen als Kontrastmittel für die diagnostische Ultraschall-Bildgebung: die Schlüsselrolle von Perfluorverbindungen

## Zuschriften

## Untersuchung lokaler Reaktivität

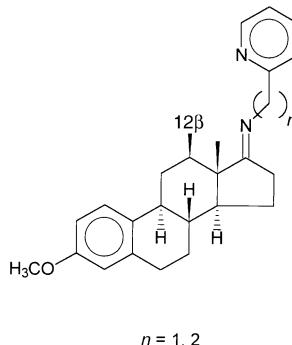
A. Kueng, C. Kranz,\* A. Lugstein, E. Bertagnolli, B. Mizaikoff – 3358–3360

Simultane topographische und elektrochemische Abbildung von Enzymaktivität mit integrierten AFM-SECM-Rasternahfeldsonden im AFM-Tapping-Modus



**Mikroskopisch kombiniert:** Durch Mikrofertigung hergestellte, difunktionale AFM-SECM-Spitzen mit integrierten Mikro- und Nanoelektroden (siehe Bild) ermöglichen die simultane Untersuchung der Oberflächentopographie und der Enzymaktivität (z. B. von Glucose-Oxidase) von weichen, bioaktiven Proben im AFM-Tapping-Modus.

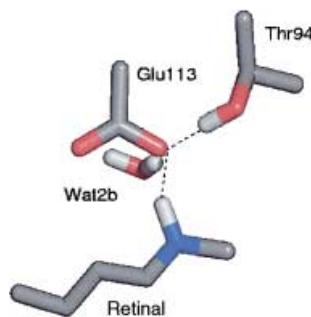
**Kupfer(I)-Komplexe** von Steroidliganden (siehe Formel) reagieren mit molekularem Sauerstoff unter regio- und stereoselektiver  $\gamma$ -Hydroxylierung der  $12\beta$ -Stellung des Steroids. Nach Reduktion kann der  $17\beta,12\beta$ -Aminoalkohol, nach Hydrolyse das  $12\beta$ -Hydroxy- $17$ -keton isoliert werden.



## Diastereoselektive Hydroxylierungen

B. Schönecker,\* T. Zheldakova, Y. Liu, M. Kötteritzsch, W. Günther, H. Görts 3361–3365

Biomimetische Hydroxylierungen nicht-aktivierter  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit Kupferkomplexen und molekularem Sauerstoff



**Nur mithilfe kleiner „Freunde“** gelingt es der 11-cis-Retinal-Schiff-Base, erfolgreich gegen Glu113 um ein Proton zu konkurrieren (siehe Bild). Nach Ab-initio-Rechnungen und Moleküldynamik-Simulationen der Bindungsstelle des Retinols im Rhodopsin reichen eine strategisch platzierte Aminosäure, Thr94, und ein Wassermolekül aus, um die Basizität des Glutamats zu reduzieren und den protonierten Chromophor zu stabilisieren.

## Chemie des Sehprozesses

V. Buss,\* M. Sugihara, P. Entel, J. Hafner 3365–3367

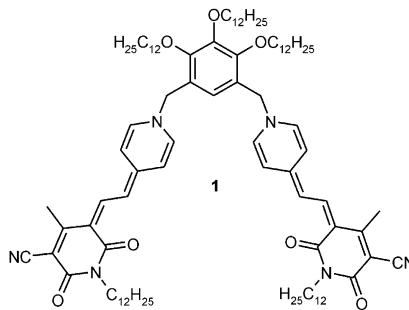
Zur Rolle von Thr94 und Wat2b bei der Protonierung des Retinalchromophors in Rhodopsin



## Selbstorganisation von Farbstoffen

F. Würthner,\* S. Yao,  
U. Beginn ————— 3368–3371

Hochgeordnete Merocyanin-Farbstoffaggregate durch supramolekulare Polymerisation und hierarchische Selbstorganisation

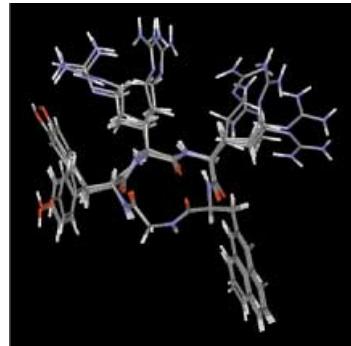


**Schritt für Schritt:** Mit zunehmender Konzentration des Bis(merocyanin)farbstoffs **1** findet ein stufenweiser Selbstorganisationsprozess statt, bei dem supramolekulare Polymere, Organogele und flüssigkristalline Mesophasen gebildet werden. Als Folge der dichten Packung der Chromophore in diesen supramolekularen Strukturen werden ausgeprägte excitonische Wechselwirkungen vom D- und H-Typ beobachtet.

## Rationales Wirkstoff-Design

N. Fujii,\* S. Oishi, K. Hiramatsu,  
T. Araki, S. Ueda, H. Tamamura,  
A. Otaka, S. Kusano, S. Terakubo,  
H. Nakashima, J. A. Broach, J. O. Trent,  
Z.-x. Wang, S. C. Peiper ————— 3373–3375

Molecular-Size Reduction of a Potent CXCR4-Chemokine Antagonist Using Orthogonal Combination of Conformation- and Sequence-Based Libraries



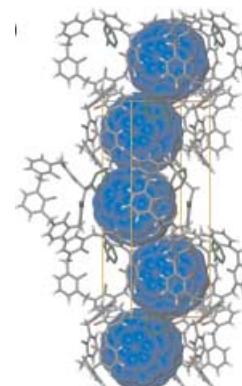
**Peptide auf das Wesentliche beschränkt:** Das Pentapeptid *cyclo*(-L-Nal 1-Gly 2-D-Tyr 3-L-Arg 4-L-Arg 5-) wurde durch Kombination einer konformationsbasierten mit einer sequenzbasierten Peptid-Bibliothek als möglicher CXCR4-Antagonist ermittelt (Nal = L-3-(2-Naphthyl)alanin; Bild: Projektion der fünf energetisch günstigsten Strukturen). Mit einem  $IC_{50}$ -Wert von 4 nM ist es vergleichbar effektiv wie die 14-Aminosäuren-Stammverbindung T140.

## $C_{60}$ -Calixaren-Komplex

J. L. Atwood,\* L. J. Barbour,\*  
M. W. Heaven,  
C. L. Raston\* ————— 3376–3379

Controlling van der Waals Contacts in Complexes of Fullerene  $C_{60}$

**Eine Verunreinigung hilft bei der Reinigung von  $C_{60}$ :** Ein  $C_{60}$ -Calix[5]aren-1:1-Komplex (siehe Bild) kristallisiert aus Toluol in Form eindimensionaler Zickzackketten aus Fullerenen, die von Calixaren-Molekülen umhüllt werden. Dieser Komplex bildet sich auch in Gegenwart anderer globulärer Moleküle wie  $C_{70}$ , der Hauptverunreinigung in Fullerit.

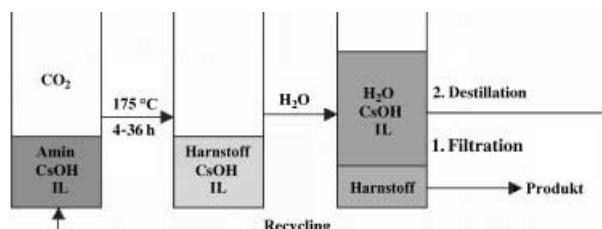


## $CO_2$ -Aktivierung

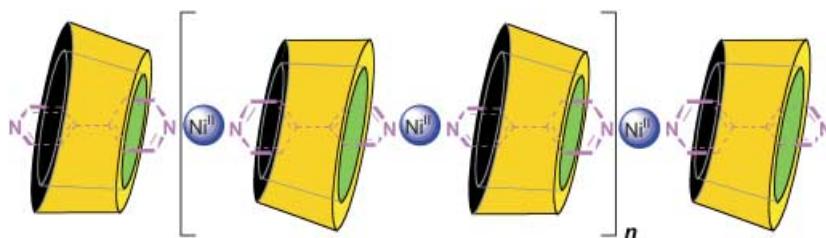
F. Shi, Y. Deng,\* T. SiMa, J. Peng, Y. Gu,  
B. Qiao ————— 3379–3382

Alternatives to Phosgene and Carbon Monoxide: Synthesis of Symmetric Urea Derivatives with Carbon Dioxide in Ionic Liquids

**Simpel, sauber, sicher:** Disubstituierte Harnstoffderivate lassen sich effizient aus Aminen und  $CO_2$  synthetisieren mit einem Katalyzatorsystem aus  $CsOH$  in einer



ionischen Flüssigkeit (IL). Die Produkte sind leicht abtrennbar, und das Katalyzatorsystem kann ohne Desaktivierung wiederverwendet werden (siehe Bild).



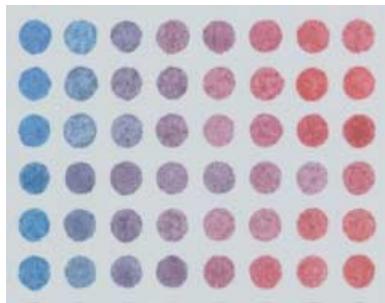
Ein lineares polymeres Rotaxan bildet sich bei der Verknüpfung in  $\beta$ -Cyclodextrin eingeschlossener 4,4'-Bipyridin-Einheiten

durch Ni<sup>II</sup>-Ionen (siehe Bild). Die Wirt-Gast-Chemie wurde in Lösung und im festen Zustand untersucht.

### Rotaxan-Koordinationspolymer

Y. Liu,\* Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang,  
H.-B. Song ————— 3382–3385

Polymeric Rotaxane Constructed from the Inclusion Complex of  $\beta$ -Cyclodextrin and 4,4'-Dipyridine by Coordination with Nickel(II) Ions

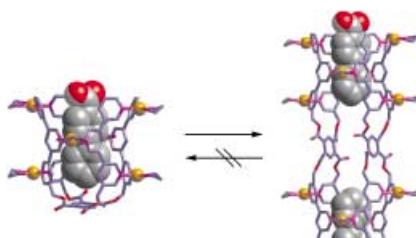


**Robust und doch empfindlich** sind die farbaktiven Feststoffe, die man durch Einschluss dichromatischer Polydiacetylen-Phospholipid-Liposome mit Immunoglobulin-Gruppen in Kieselgel/Siloxan-Sol-Gel-Polymeren erhält. Die Komposite wechseln ihre Farbe in Gegenwart entsprechender Antigene von Blau nach Rot (siehe Bild) und können als Sensoren verwendet werden.

### Sol-Gel-Polymer als Biosensoren

I. Gill,\* A. Ballesteros ————— 3386–3389

Immunoglobulin–Polydiacetylene Sol–Gel Nanocomposites as Solid-State Chromatic Biosensors

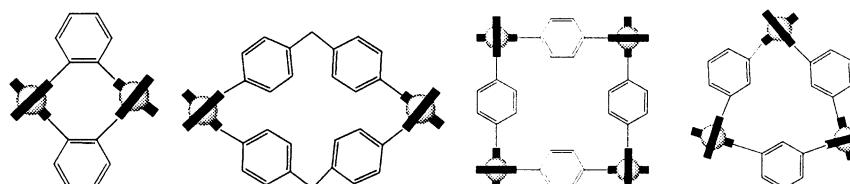


**Kein Weg zurück:** Aus einem Dodecapyridin-Liganden und sechs Pd<sup>II</sup>-Ionen bildet sich ein stabiler Komplex in Form einer einseitig geschlossenen Röhre. Dieser wandelt sich während der Kristallisation in ein beidseitig geöffnetes Dimer um (siehe Bild). Trotz der labilen Koordination der Pyridinliganden an die Pd<sup>II</sup>-Zentren liegen die beiden Strukturen nicht im Gleichgewicht vor: Das Dimer entsteht irreversibel als Folge der Selbstorganisation.

### Metallosupramolekulare Chemie

S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa,  
M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi,  
M. Fujita\* ————— 3389–3392

Pd<sup>II</sup>-Directed Dynamic Assembly of a Dodecapyridine Ligand into End-Capped and Open Tubes: The Importance of Kinetic Control in Self-Assembly



**Neutrale Doppelstrang-Helicate**, molekulare Dreiecke und Quadrate entstehen selbstorganisiert aus Zn<sup>II</sup>-Ionen und Bis(pyrrol-2-ylmethyleneamino)-Liganden

(siehe Schema). Größe und Flexibilität der unterschiedlichen verbrückenden Einheiten bestimmen den Aggregationsgrad und somit die Struktur der Produkte.

### Metallosupramolekulare Chemie

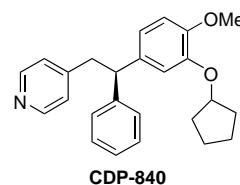
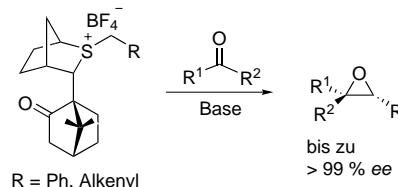
Z. Wu, Q. Chen, S. Xiong, B. Xin, Z. Zhao,  
L. Jiang, J. S. Ma\* ————— 3393–3396

Double-Stranded Helicates, Triangles, and Squares Formed by the Self-Assembly of Pyrrol-2-ylmethyleneamines and Zn<sup>II</sup> Ions

## Asymmetrische Epoxidsynthese

V. K. Aggarwal,\* I. Bae, H.-Y. Lee,\*  
J. Richardson,  
D. T. Williams \_\_\_\_\_ 3396–3400

Sulfur-Ylide-Mediated Synthesis of Functionalized and Trisubstituted Epoxides with High Enantioselectivity; Application to the Synthesis of CDP-840



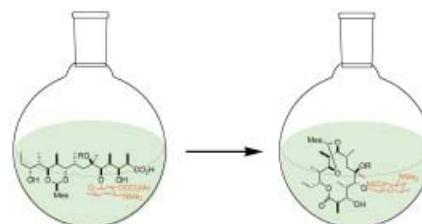
**Benzyl- und substituierte Allylsulfonium-salze** reagieren hoch diastereo- und enantioselektiv mit einer breiten Palette von Aldehyden und Ketonen zu Epoxiden (siehe Schema). Die Leistungsfähigkeit

der Methode wurde anhand einer kurzen Synthese des Phosphodiesterase-Inhibitors CDP-840 demonstriert.  $R^1, R^2 = H, \text{Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Pyridyl.}$

## Naturstoffsynthese

P. J. Hergenrother, A. Hodgson, A. S. Judd,  
W.-C. Lee, S. F. Martin\* \_\_\_\_\_ 3400–3403

An Abiotic Strategy for the Enantioselective Synthesis of Erythromycin B



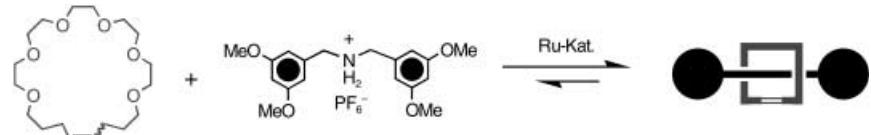
**Es geht auch anders:** Bei klassischen Synthesen von Makrolidantibiotika werden Kohlenhydratreste nach der Makrocyclisierung des Aglycons eingeführt. Erstmals wurde nun eine glycosillierte seco-Säure (siehe Schema, links) zu einem Intermediat cyclisiert, das dann in wenigen Schritten zum natürlichen Makrolid, Erythromycin B (rechts), umgesetzt wurde.



## Reversible Rotaxansynthese

A. F. M. Kilbinger, S. J. Cantrill,  
A. W. Waltman, M. W. Day,  
R. H. Grubbs\* \_\_\_\_\_ 3403–3407

Magic Ring Rotaxanes by Olefin Metathesis



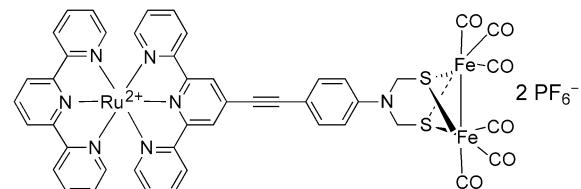
**Wie kommt das Kamel durchs Nadelöhr?**  
Oligoethylenglycol-Diene, die ein hantelförmiges sekundäres Ammonium umringen, liefern durch Ru-katalysierte Ringschlussmetathese [2]Rotaxane.

Werden der vorgebildete olefinische Makrocyclus und die Hantelkomponente zusammen gegeben, findet eine Einfädigung erst in Gegenwart des Metathese-Katalysators statt (siehe Schema).

## Elektronentransfer

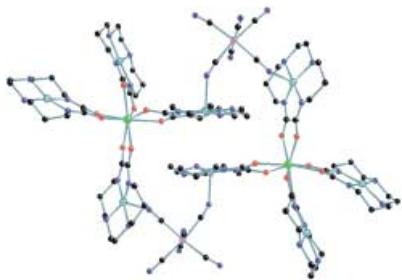
S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark,\*  
L. Sun\* \_\_\_\_\_ 3407–3410

Synthesis and Structure of a Biomimetic Model of the Iron Hydrogenase Active Site Covalently Linked to a Ruthenium Photosensitizer



**Photochemische Wasserstoffproduktion:**  
Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Kombination eines  $[\text{Ru}^{II}(\text{terpy})_2]$ -Komplexes als Photosensibilisator mit einem biomimetischen Modell des aktiven

Eisenzentrums einer Hydrogenase (siehe Bild). IR-spektroskopische Daten sprechen für eine geringe elektronische Kommunikation zwischen den unterschiedlichen Metallzentren im Grundzustand.

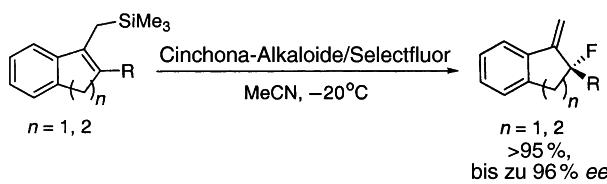


**Violette Plättchen** eines Koordinationspolymers mit drei verschiedenen Metallionen (siehe Bild; C = schwarz, Cr = rosa, Cu = blau, Gd = grün, N = violett, O = rot) und verbrückenden  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplexionen entstehen durch langsame Diffusion einer Lösung von  $\text{GdCl}_3$  und einem  $\text{Cu}^{II}$ -Oxamidokomplex in eine  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Lösung. Der magnetische Grundzustand ( $S=7$ ) der Verbindung ergibt sich aus der zweidimensionalen ferromagnetischen Kopplung innerhalb der Schichten.

## Koordinationspolymere

H.-Z. Kou,\* B. C. Zhou, S. Gao,  
R.-J. Wang ————— 3410–3413

A 2D Cyano- and Oxamidato-Bridged Heterotrimetallic  $\text{Cr}^{III}$ - $\text{Cu}^{II}$ - $\text{Gd}^{III}$  Complex



enantioselektive Synthese von Allylfluoriden (siehe Schema). Bei hervorragenden Ausbeuten konnten Enantiomerenüberschüsse bis zu 96% *ee* erzielt werden.

## Chirale Allylfluoride

B. Greedy, J.-M. Paris, T. Vidal,  
V. Gouverneur\* ————— 3413–3416

Regio- and Enantioselective Synthesis of Allylic Fluorides by Electrophilic Fluorodesilylation of Allyl Silanes

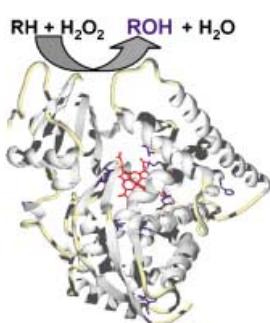


**Vier anionische Formen** des Liganden Bis[N-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) wurden durch Reduktion mit Natrium in Diethylether in präparativem Maßstab erhalten. Die Natriumsalze des Mono-, Di-, Tri- und Tetraanions (siehe Bild) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert.

## Reduktion eines Diimin-Liganden

I. L. Fedushkin,\* A. A. Skatova,  
V. A. Chudakova,  
G. K. Fukin ————— 3416–3420

Four Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri-, and Tetraanions of dpp-bian



**Gezielte Veränderung** der Häm-Gruppe von Cytochrom P450 BM-3 führt zu einem vielseitigen, hoch aktiven Hydroxylierungskatalysator (siehe Bild), der unabhängig von der Zellumgebung funktioniert und weder auf NADPH noch auf Reduktase angewiesen ist. Die Möglichkeit zur Verbesserung seiner Stabilität und zur Modifizierung des Substratspektrums eröffnen diesem vereinfachten Biokatalysator beachtliche Perspektiven.

## Enzym-Engineering

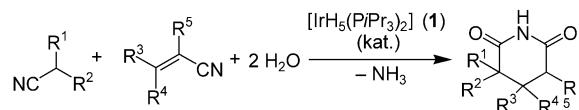
P. C. Cirino, F. H. Arnold\* — 3421–3423

A Self-Sufficient Peroxide-Driven Hydroxylation Biocatalyst

## Lewis-Säure/Base-Katalysator

H. Takaya, K. Yoshida, K. Isozaki, H. Terai,  
S.-I. Murahashi\* 3424–3426

Transition-Metal-Based Lewis Acid and  
Base Ambiphilic Catalysts of Iridium  
Hydride Complexes: Multicomponent  
Synthesis of Glutarimides



**Balanceakt:** Der Iridiumkomplex **1** ermöglicht die Durchführung säure- und basenkatalysierter Umsetzungen in einer Eintopfreaktion. Mit ihm können phar-

makologisch wichtige Glutarimide in einer Dreikomponenten-Reaktion aus Nitrilen, Alkenen und Wasser aufgebaut werden (siehe Schema).



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



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.

# 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** 3428

**Autorenregister** 3429

**Inhalt der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten** 3430

**Stellenanzeigen** 3317, 3427

**Vorschau** 3431