

# Angewandte EarlyView®

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

A. Albinati, P. Leoni,\* L. Marchetti, S. Rizzato:

**Assembling Metal Clusters with Covalent Linkers: Synthesis and Structure of a Quasi-Planar Pt<sub>18</sub> Dendrimer Containing Five Clusters Connected by  $\sigma$ -Alkynyl Spacers**

DOI: 10.1002/ange.200352954

Online veröffentlicht: 24. November 2003

N. Schiefenhövel, H.-J. Himmel, M. Binnewies\*:

**Plasmachemie: N<sub>2</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – ein Hydrazinderivat als unerwartetes Produkt der Reaktion von N<sub>2</sub> mit SiCl<sub>4</sub>**

DOI: 10.1002/ange.200352575

Online veröffentlicht: 24. November 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

Ehrungen für R. Noyori, A. Müller, W. A. Herrmann \_\_\_\_\_ 5968

## Bücher

Magnetic Materials \_\_\_\_\_ 5969 Nicola Spaldin

rezensiert von S. Decurtins

Textures of Liquid Crystals \_\_\_\_\_ 5969 Ingo Dierking

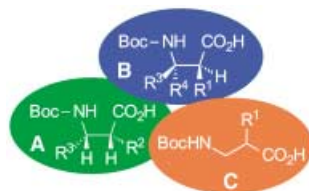
rezensiert von M. Hird

## Highlights

### Aminosäure-Synthese

N. Sewald\* \_\_\_\_\_ 5972 – 5973

Neue Wege zu enantiomerenreinen  $\beta$ -Aminosäuren

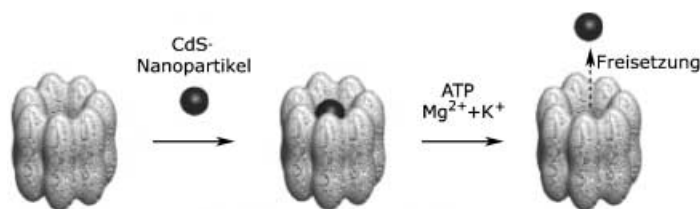


**Ungewöhnlich substituiert:** Die Synthese von  $\beta^{2,3}$ - und  $\beta^{2,3,3}$ -Aminosäuren (A bzw. B) verläuft über eine diastereoselektive 1,3-dipolare Cycloaddition, während  $\beta^2$ -Aminosäuren C enantioselektiv durch Cu<sup>I</sup>-katalysierte Addition von Dialkylzinkverbindungen an Nitroalkene erhalten werden.

### Nanotechnologie

C. M. Niemeyer\* \_\_\_\_\_ 5974 – 5978

Funktionale Hybride aus Proteinen und anorganischen Nanopartikeln



**Durch Kombination anorganischer Nanoteilchen** mit biologischen Funktionseinheiten ergeben sich neue Ansätze zur Entwicklung von Hybridverbindungen für funktionale Materialien und die bio-

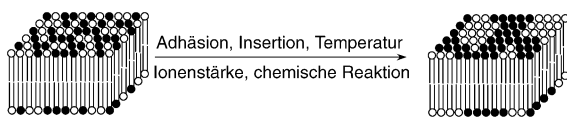
medizinische Sensorik. Ein Beispiel ist die durch ATP ausgelöste Freisetzung von CdS-Nanoteilchen aus Einschlusskomplexen mit Chaperonen (siehe Schema).

## Aufsätze

## Lipidmembranen

W. H. Binder,\* V. Barragan,  
F. M. Menger \_\_\_\_\_ 5980–6007

Domänen und Rafts in Lipidmembranen



**Barrieren mit Funktion:** Domänen und Rafts spielen eine wichtige Rolle beim erstaunlichen Verhalten von Lipidmembranen. Die Phasenseparation von gemischten Lipidmembranen (siehe Schema) erzeugt einen neuen Typ von

Ordnungszuständen in Lipid- und Polymervesikeln. Die biologischen Auswirkungen dieser Strukturbildung und die chemischen Hintergründe werden beschrieben.

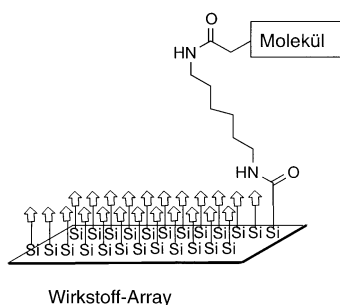
## Zuschriften

## Mikroarrays

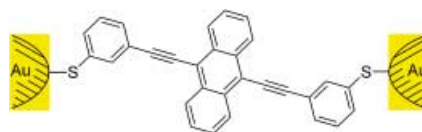
M. Köhn, R. Wacker, C. Peters,  
H. Schröder, L. Soulère, R. Breinbauer,\*  
C. M. Niemeyer,\*  
H. Waldmann\* \_\_\_\_\_ 6010–6014

Staudinger-Ligation: eine Immobilisierungsstrategie zur Herstellung von Wirkstoff-Arrays

**Chemoselektive Kupplung:** Die Staudinger-Ligation zwischen Azid-funktionalisierten Wirkstoffmolekülen und einer Phosphan-modifizierten Glasoberfläche bietet eine neue Immobilisierungsstrategie zur Herstellung von Wirkstoff-Arrays in Form thermodynamisch stabiler Amide (siehe Schema).



**Entscheidend** ist der Einfluss, den die relativen Positionen der Ankergruppen in einem Molekül auf den elektrischen Widerstand der entsprechenden Molekül-Bruchkontakt-Anordnung haben. Der molekulare Stab, der über Schwefelgruppen in *meta*-Position zwischen dem Elektrodenpaar immobilisiert wurde (siehe Bild), zeigt einen wesentlich höheren

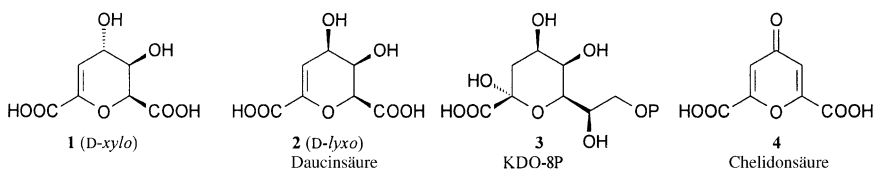


Widerstand als der entsprechende molekulare Stab, der die Schwefelgruppen in *para*-Position trägt.

## Elektronentransportmechanismen

M. Mayor,\* H. B. Weber,\* J. Reichert,  
M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann,  
M. Fischer \_\_\_\_\_ 6014–6018

Elektrischer Strom durch ein Molekül – Einfluss der Position der Ankergruppen



**Synthesen der Dihydropyrane** mit D-xylo- (1), D-ribo-, L-arabino- und D-lyxo-Konfiguration (2) – durch C<sub>1</sub>-Homologisierung von D-Galactose bzw. D-Mannose, terminale Oxidationen und gezielte  $\beta$ -Eliminierung – erbrachten den Nachweis, dass der aus Karotten isolierten (–)-Daucinsäure

die D-lyxo-, nicht die bislang zugeordnete D-xylo-Konfiguration zukommt. Konfigurationsidentität von 2 mit KDO-8P (3) und vorliegende Untersuchungen zur Biogenese von Chelidonsäure (4) legen für 2 und 4 einen gemeinsamen, auf 3 basierenden Biosyntheseweg nahe.

## Pflanzensäuren

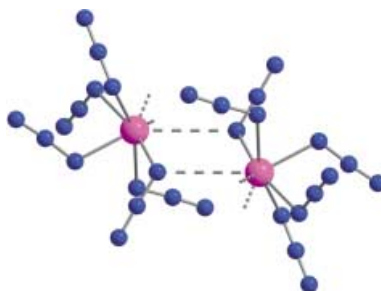
F. W. Lichtenthaler,\* K. Nakamura,  
J. Klotz \_\_\_\_\_ 6019–6023

(–)-Daucinsäure: Revision der Konfiguration, Synthese und Folgerungen zur Biosynthese

## Azidokomplexe (1)

T. M. Klapötke,\* B. Krumm, P. Mayer,  
I. Schwab ————— 6024 – 6026

Binäre Tellur(IV)-azide:  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  und  
 $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$

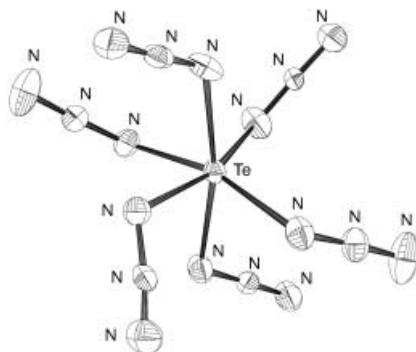


**Brisantes Material:** Beschrieben wird die Synthese von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  in Form eines extrem stoßempfindlichen Festkörpers aus  $\text{TeF}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sowie die Azidierung des Pentafluorotellurat(IV)- zum Pentaazidotellurat(IV)-Anion. Die Struktur einzelner, durch  $\text{Te}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen verbundener  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Einheiten im Pyridiniumsalz  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  weicht deutlich von der idealen quadratisch-planaren Symmetrie ab (siehe Bild).

## Azidokomplexe (2)

R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken,  
S. Schneider, T. Schroer,  
K. O. Christe\* ————— 6027 – 6031

Polyazide Chemistry: Preparation and Characterization of  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  and  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Te}(\text{N}_3)_6]$  and Evidence for  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$

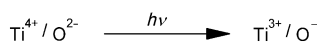


**Hoch explosives**  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  wurde durch  $\text{F}^-$ -katalysierte Reaktion von  $\text{TeF}_6$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  hergestellt und durch Umsetzung mit  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{N}_3$  in das stabilere Salz  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Te}(\text{N}_3)_6]$  überführt. Das sterisch aktive freie Valenzelektronenpaar am Te-Zentrum bewirkt eine starke Verzerrung des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions weg von der idealen  $S_6$ -Symmetrie (siehe Bild). Vorgelegt werden auch Hinweise auf die Bildung des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ions.

## Oberflächen-UV/Vis-Spektroskopie

V. A. de la Peña O'Shea,  
M. Capel-Sanchez, G. Blanco-Brieva,  
J. M. Campos-Martin,  
J. L. G. Fierro\* ————— 6031 – 6034

The Usefulness of Time-Dependent Density Functional Theory to Describe the Electronic Spectra of Ti-Containing Catalysts



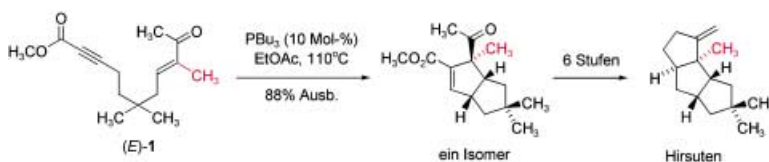
**Eine gute Korrelation** zwischen den experimentellen UV/Vis-Spektren von Titan-katalysatoren und den durch zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TD-DFT) erhaltenen photophysikalischen Eigenschaften eines O-Ti<sup>IV</sup>-Ligand-Metall-

Ladungstransfers (siehe Schema) wurde gefunden. Dieses Resultat macht TD-DFT zu einer ausgezeichneten Methode zur Erzeugung und Interpretation von Elektronenspektren isolierter Atome an der Oberfläche von heteroatomigen anorganischen Substraten.

## Naturstoffsynthese

J.-C. Wang, M. J. Krische\* — 6035 – 6037

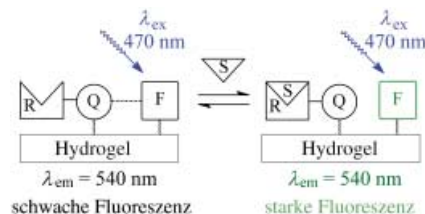
Intramolecular Organocatalytic [3+2] Dipolar Cycloaddition: Stereospecific Cycloaddition and the Total Synthesis of (±)-Hirsutene



**Ein Versuchsgelände für Cyclopentanelierungen:** Der Triquinan-Naturstoff Hirsuten war das Fernziel bei der Anwendung einer intramolekularen organokatalyti-

schen [3+2]-Cycloaddition des 1,7-Enins (E)-1. Die Cycloaddition verläuft stereospezifisch: (Z)-1 liefert das entsprechende epimere Diquinan.

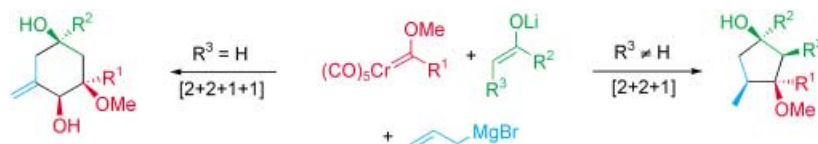
**Einfacher Glucosetest:** Ein fluoreszierendes Dünnschicht-Hydrogel, das einen kovalent gebundenen Boronsäure-Quencher (Q) und einen Fluoreszenzfarbstoff (F) enthält, wirkt als kontinuierlicher Glucosensensor unter physiologischen Bedingungen. Seine Funktion beruht auf der Bindung des Zuckers (S) an einen markierten Rezeptor (R).



## Zuckersensoren

J. T. Suri, D. B. Cordes, F. E. Cappuccio, R. A. Wessling, B. Singaram\* \_\_\_\_\_ **6037 – 6039**

Continuous Glucose Sensing with a Fluorescent Thin-Film Hydrogel



**Einfache Substrate** liefern diastereoselektiv hochsubstituierte Cyclopentanoole oder Cyclohexan-1,4-diole, je nach verwendetem Lithiumenolat (siehe Schema). In

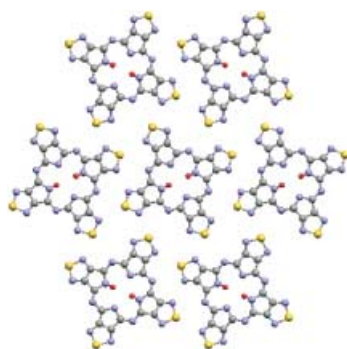
diesem Eintopfprozess werden bis zu fünf neue C-C-Bindungen geknüpft und bis zu vier benachbarte Stereozentren aufgebaut.

## Carbenkomplexe

J. Barluenga,\* I. Pérez-Sánchez, E. Rubio, J. Flórez \_\_\_\_\_ **6040 – 6043**

Three/Four/Five-Component Diastereoselective Cyclization of Fischer Carbene Complexes, Lithium Enolates, and Allylmagnesium Bromide

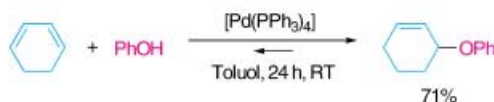
**Elektrostatische Wechselwirkungen** zwischen den Thiadiazolringen bewirken die kompakte zweidimensionale Anordnung von Tetrakis(thiadiazol)porphyrazin (TTDPzH<sub>2</sub>) im Festkörper (siehe Bild). Die Koordination an Cobaltzentren führt hingegen dazu, dass das Cobaltsalz TTDPzCo in einer Kettenstruktur vorliegt.



## Festkörperstrukturen

M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, K. Awaga\* \_\_\_\_\_ **6043 – 6045**

Packing Motifs in Porphyrazine Macrocycles Carrying Peripherally Annulated Thiadiazole Rings: Crystal Growths of Metal-Free and Cobalt Tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazines



**Mäßig acide** OH-Gruppen addieren reversibel an die C=C-Bindungen cyclischer und acyclischer Diene. [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (1 Mol-%) ist beispielsweise ein einfacher

und effektiver Katalysator für die Addition von Phenol an Cyclohexadien und für den umgekehrten Prozess (siehe Schema).

## Additionsreaktionen

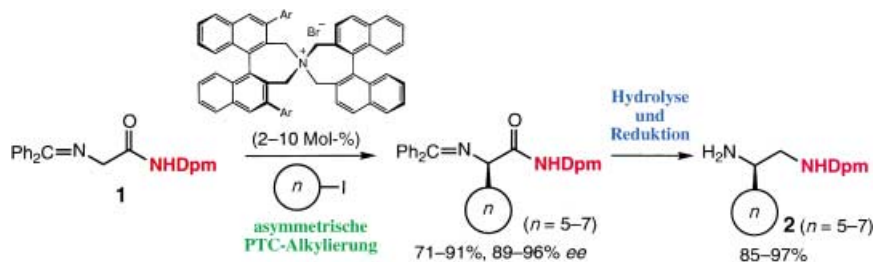
M. Utsunomiya, M. Kawatsura, J. F. Hartwig\* \_\_\_\_\_ **6045 – 6048**

Palladium-Catalyzed Equilibrium Addition of Acidic OH Groups across Dienes

## Asymmetrische Katalyse

T. Ooi, D. Sakai, M. Takeuchi, E. Tayama, K. Maruoka\* — 6048 – 6050

Practical Asymmetric Synthesis of Vicinal Diamines through the Catalytic Highly Enantioselective Alkylation of Glycine Amide Derivatives



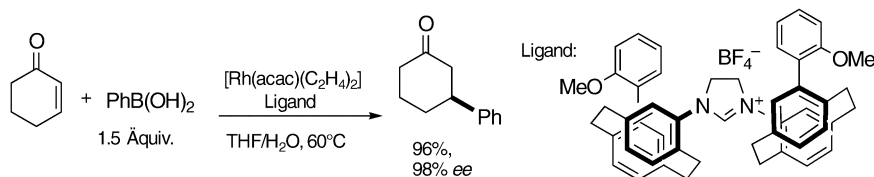
**Phasentransferkatalyse** (PTC) mit einem chiralen quartären Ammoniumbromid hilft maßgeblich bei der direkten, hoch enantioselektiven Einführung einer Vielfalt von Substituenten, auch Cycloalkyl-

gruppen, in der  $\alpha$ -Position des prochiralen Glycinamid-Derivats **1**. Dieses Verfahren bietet einen einfachen Zugang zu strukturell diversen vicinalen Diaminen **2**. (Dpm = Diphenylmethyl).

## Rh-katalysierte 1,4-Additionen

Y. Ma, C. Song, C. Ma, Z. Sun, Q. Chai, M. B. Andrus\* — 6051 – 6054

Asymmetric Addition of Aryl Boron Reagents to Enones with Rhodium Dicyclopentadiene Imidazolium Carbene Catalysis



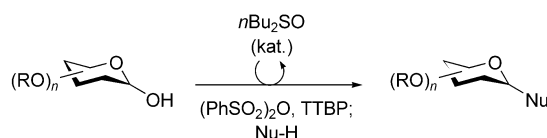
**Chirale N-heterocyclische Carbenliganden** auf der Basis von [2.2]Paracyclophanen bilden Komplexe mit Rhodium. Diese können als Katalysatoren für die enantio-

selektive 1,4-Addition von Arylborverbindungen an cyclische und acyclische Enone eingesetzt werden (siehe Schema).

## Kovalente Katalyse

T. A. Boebel, D. Y. Gin\* — 6054 – 6057

Sulfoxide Covalent Catalysis: Application to Glycosidic Bond Formation



**Die kovalente Katalyse durch Sulfoxide** wurde mit einer vielseitig anwendbaren Glycosylierungsreaktion konzipiert. Halbacetale werden durch Benzolsulfonsäureanhydrid und dem Dialkylsulfoxid-Katalysator  $n\text{Bu}_2\text{SO}$  aktiviert und mit Nucleo-

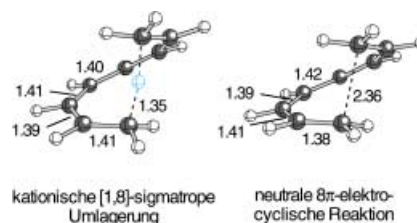
philen umgesetzt (siehe Schema, TTBP = 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyridin). Der Sulfoxid-Katalysator fungiert dabei zunächst als O-Nucleophil, anschließend als  $\text{S}^+$ -Elektrophil und schließlich als Abgangsgruppe.

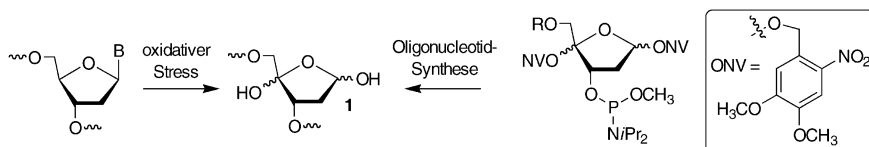
## Wasserstoffverschiebungen

R. Hoffmann,\*  
D. J. Tantillo\* — 6057 – 6062

Breaking Down Barriers: The Liaison Between Sigmatropic Shifts, Electrocyclic Reactions, and Three-Center Cations

**Die Übergangszustände** elektrocyclischer und sigmatroper Umlagerungen, an denen gleich viele Elektronen beteiligt sind, unterscheiden sich in nichts weiter als einem einzigen Proton (siehe Bild).





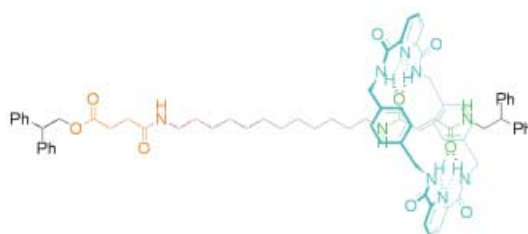
**Aus dem Schaden Nutzen ziehen:** Die C4'-Position der Desoxyribose ist der Angriffspunkt vieler DNA-schädigender Verbindungen, darunter Bleomycin. Hauptprodukt nach Wasserstoffabstraktion an dieser Position ist ein Oligonucleotid mit C4'-AP-Stelle. Vorgestellt wird

hier eine allgemeine Synthesemethode für Oligonucleotide **1** mit C4'-AP-Stellen an definierten Positionen (siehe Schema). Diese Methode sollte physikochemische, biochemische und biologische Untersuchungen dieser häufig auftretenden DNA-Schädigung erleichtern.

### Oligonucleotidsynthese

J. Kim, J. M. Gil,  
M. M. Greenberg\* ————— **6062 – 6065**

Synthesis and Characterization of Oligonucleotides Containing the C4'-Oxidized Abasic Site Produced by Bleomycin and Other DNA Damaging Agents



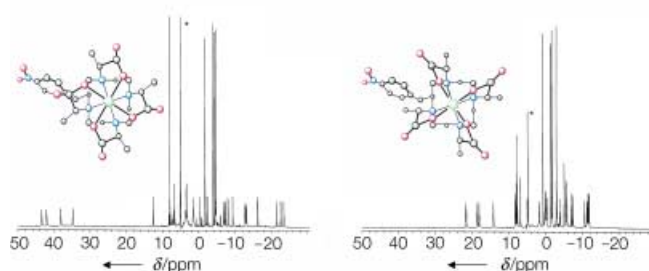
**Ein entropiegetriebener molekularer Shuttle** mit drei stabilen Konformationen wurde entwickelt. Der Shuttleprozess zwischen zwei der drei Stationen wird durch eine photochemische Isomerisie-

rung bewirkt, eine dritte stabile Konformation wird überraschenderweise durch Temperaturänderung erreicht. Das Bild zeigt den molekularen Shuttle in einer der drei möglichen Konformationen.

### Molekularer Shuttle

G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh,\*  
P. J. Nash, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong,  
F. Zerbetto\* ————— **6066 – 6069**

Entropy-Driven Translational Isomerism:  
A Tristable Molecular Shuttle



**Steuerung des Wasseraustauschs:** Koordinationsisomere quadratischer Antiprismen (links) und verdrehter quadratischer Antiprismen (rechts) von [Ln<sup>III</sup>(dota)]-artigen Komplexen (dota = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure) können durch Verwendung von

Ring- und Armsubstituenten mit identischer Chiralität bzw. mit entgegengesetzter Chiralität isoliert werden. Die Wasseraustauschgeschwindigkeiten dieser Komplexe unterscheiden sich um Größenordnungen.

### Koordinationsisomere

M. Woods, Z. Kovacs, S. Zhang,  
A. D. Sherry\* ————— **6069 – 6072**

Towards the Rational Design of Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents:  
Isolation of the Two Coordination Isomers of Lanthanide DOTA-Type Complexes

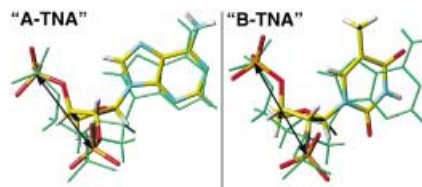


## Nucleinsäuren

P. S. Pallan, C. J. Wilds, Z. Wawrzak,  
R. Krishnamurthy, A. Eschenmoser,  
M. Egl<sup>i</sup>\* \_\_\_\_\_ **6073 – 6075**

Why Does TNA Cross-Pair More Strongly  
with RNA Than with DNA? An Answer  
From X-ray Analysis

In **DNA-Duplexen** nehmen L- $\alpha$ -Threofuranosyl(3'→2')-Nucleinsäure(TNA)-Einheiten stets eine gefaltete C4'-*exo*-Konformation ein, gleich ob sie in A- oder B-DNA-Duplexe eingebaut werden. Es resultiert ein P...P-Intranucleotidabstand, der dem Abstand in RNA (im Bild repräsentiert durch ein C3'-*endo*-gefaltetes Adenosin (grüne dünne Linien)) stark ähnelt. Die Strukturdaten liefern eine Erklärung für frühere Befunde, wonach TNA-Hybride



mit RNA stabiler sind als solche mit DNA und RNA das bessere Templat für die Ligation von TNA-Fragmenten bereitstellt.

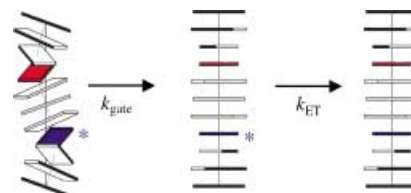


## Elektronentransfer

M. A. O'Neill, H.-C. Becker, C. Wan,  
J. K. Barton,\* A. H. Zewail\* **6076 – 6080**

Ultrafast Dynamics in DNA-Mediated  
Electron Transfer: Base Gating and the  
Role of Temperature

Die **ultraschnelle Dynamik des Elektronentransfers (ET)** zwischen den Basen der DNA wurde bestimmt, um den Einfluss des „Basenpaar-Gatings“ auf der Zeitskala des Elektronentransports und dessen Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. ET tritt lediglich in Doppelhelices auf, die eine spezifische Anordnung der Basen haben (siehe Bild). Die Beschreibung der ET-Dynamik muss unter



Berücksichtigung der DNA-Basen-Fluktuation erfolgen.



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.

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa  
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz  
Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50  
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

Stichwortregister \_\_\_\_\_ **6084**

Autorenregister \_\_\_\_\_ **6085**

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ **6082 – 6083**

Stellenanzeigen \_\_\_\_\_ **5965**

Vorschau \_\_\_\_\_ **6087**