

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter 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 Pt₁₈ Dendrimer Containing Five Clusters Connected by σ -Alkynyl Spacers

DOI: 10.1002/ange.200352954

Online veröffentlicht: 24. November 2003

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

Plasmachemie: N₂(SiCl₃)₄ – ein Hydrazinderivat als unerwartetes Produkt der Reaktion von N₂ mit SiCl₄

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

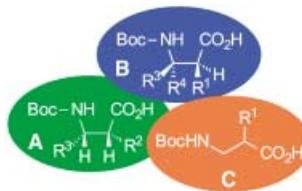
rezensiert von M. Hird

Highlights

Aminosäure-Synthese

N. Seward* 5972–5973

Neue Wege zu enantiomerenreinen β -Aminosäuren

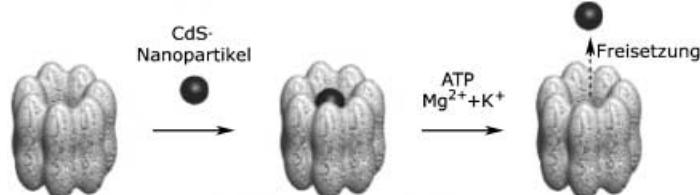


Ungewöhnlich substituiert: Die Synthese von $\beta^{2,3}$ - und $\beta^{2,3,3}$ -Aminosäuren (**A** bzw. **B**) verläuft über eine diastereoselektive 1,3-dipolare Cycloaddition, während β^2 -Aminosäuren **C** enantioselektiv durch Cu¹-katalysierte Addition von Dialkylzinkverbindungen an Nitroalkene erhalten werden.

Nanotechnologie

C. M. Niemeyer* 5974–5978

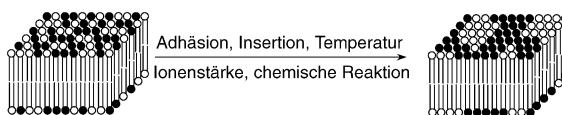
Funktionale Hybride aus Proteinen und anorganischen Nanopartikeln



Durch Kombination anorganischer Nanopartikel 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-Nanopartikeln aus Einschlusskomplexen mit Chaperonen (siehe Schema).

Aufsätze



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.

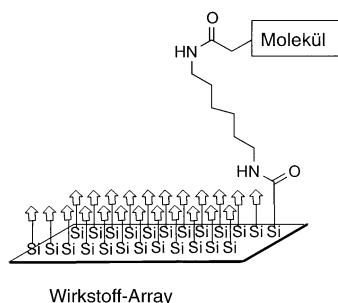
Lipidmembranen

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

Domänen und Rafts in Lipidmembranen

Zuschriften

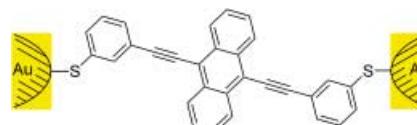
Mikroarrays



Chemoselktive 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).

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



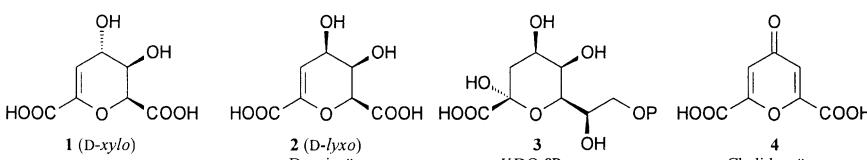
Entscheidend ist der Einfluss, den die relativen Positionen der Ankergruppen in einem Molekül auf den elektrischen Widerstand der entsprechenden Molekül-Bruchkontakt-Anordnung haben. Der molekulare Stab, der über Schwefelgruppen in *meta*-Position zwischen dem Elektrodenpaar immobilisiert wurde (siehe 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 C₁-Homologisierung von *D*-Galactose bzw. *D*-Mannose, terminale Oxidationen und gezielte β -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

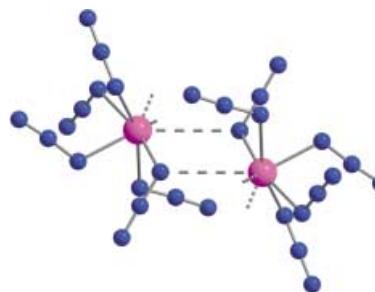
(–)-Daucinsäure: Revision der Konfiguration, Synthese und Folgerungen zur Biosynthese



Azidokomplexe (1)

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

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

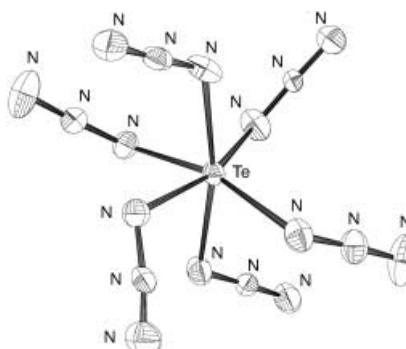


Brisantes Material: Beschrieben wird die Synthese von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ in Form eines extrem stoßempfindlichen Festkörpers aus TeF_4 und Me_3SiN_3 sowie die Azidierung des Pentafluorotellurat(IV)- zum Pentaazidotellurat(IV)-Anion. Die Struktur einzelner, durch $\text{Te}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen 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 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$

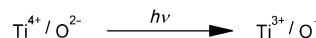


Hoch explosives $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ wurde durch F^- -katalysierte Reaktion von TeF_6 und Me_3SiN_3 hergestellt und durch Umsetzung mit $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{N}_3$ in das stabilere Salz $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Te}(\text{N}_3)_6]$ überführt. Das sterisch aktive freie Valenzelektronenpaar am Te-Zentrum bewirkt eine starke Verzerrung des $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -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-Sánchez, G. Blanco-Brieva,
J. M. Campos-Martín,
J. L. G. Fierro* ————— **6031–6034**

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



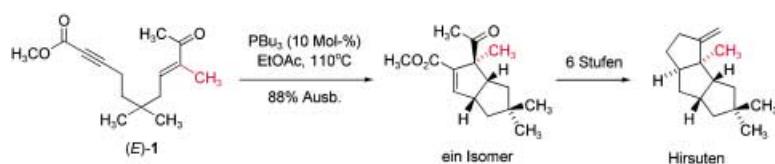
Eine gute Korrelation zwischen den experimentellen UV/Vis-Spektren von Titan-katalysatoren und den durch zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TD-DFT) erhaltenen photophysikalischen Eigenschaften eines O-Ti^{IV}-Ligand-Metall-

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**

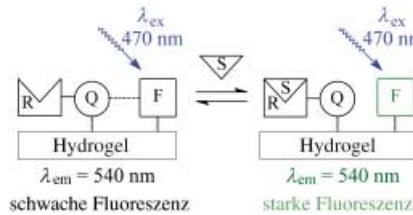
Intramolecular Organocatalytic [3+2] Dipolar Cycloaddition: Stereospecific Cycloaddition and the Total Synthesis of (\pm) -Hirsutene



Ein Versuchsgelände für Cyclopentanellierungen: Der Triquinan-Naturstoff Hirsutene war das Fernziel bei der Anwendung einer intramolekularen organokatalytischen [3+2]-Cycloaddition des 1,7-Enins (E)-1. Die Cycloaddition verläuft stereospezifisch: (Z)-1 liefert das entsprechende epimere Diquinon.

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

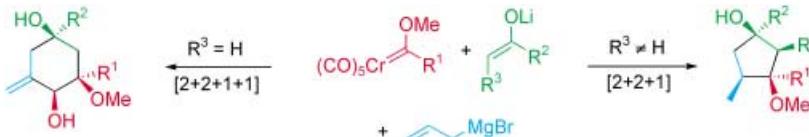
Einfacher Glucosetest: Ein fluoreszierendes Dünnschicht-Hydrogel, das einen kovalent gebundenen Boronsäure-Quencher (Q) und einen Fluoreszenzfarbstoff (F) enthält, wirkt als kontinuierlicher Glucosesensor unter physiologischen Bedingungen. Seine Funktion beruht auf der Bindung des Zuckers (S) an einen 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 Cyclopentanole oder Cyclohexan-1,4-diole, je nach verwendeten Lithiumenolat (siehe Schema). In

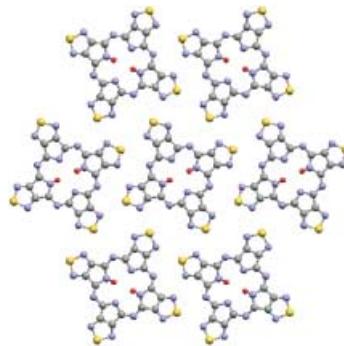
diesem Eintopfprozess werden bis zu fünf neue C-C-Bindungen geknüpft und bis zu vier benachbarte Stereozentren aufgebaut.

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 Allyl-magnesium Bromide

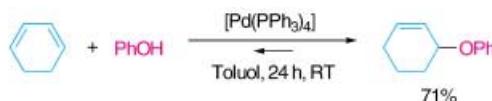
Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Thiadiazolringen bewirken die kompakte zweidimensionale Anordnung von Tetrakis(thiadiazol)porphyrzin (TTDPzH_2) im Festkörper (siehe Bild). Die Koordination an Cobaltzentren führt hingegen dazu, dass das Cobaltsalz TTDPzCo in einer Kettenstruktur vorliegt.



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 acidic OH-Gruppen addieren reversibel an die C=C-Bindungen cyclischer und acyclischer Diene. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1 Mol-%) ist beispielsweise ein einfacher

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

Additionsreaktionen

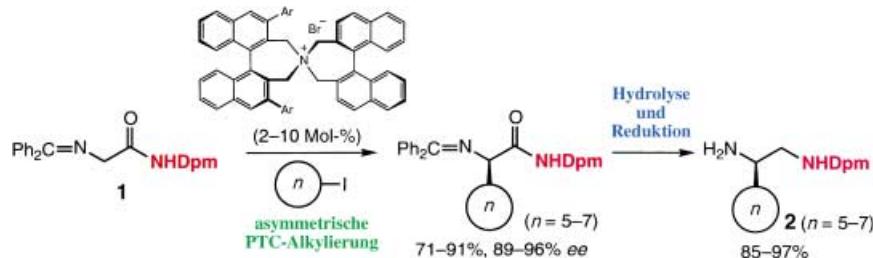
M. Utsunomiya, M. Kawatsura,
J. F. Hartwig* **6045 – 6048**

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



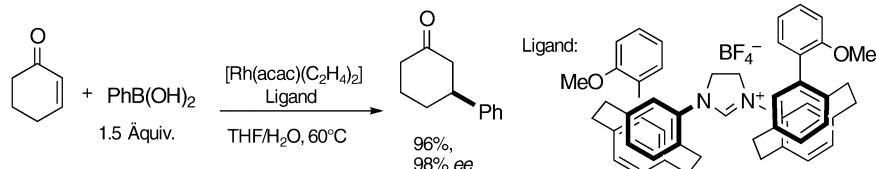
Phasentransferkatalyse (PTC) mit einem chiralen quartären Ammoniumbromid hilft maßgeblich bei der direkten, hoch enantioselektiven Einführung einer Vielfalt von Substituenten, auch Cycloalkyl-

gruppen, in der α -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 Dicyclopophane Imidazolium Carbene Catalysis



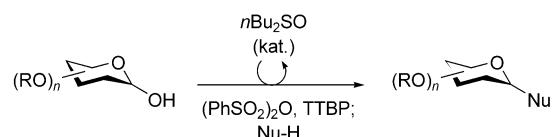
Chirale N-heterocyclische Carbenliganden auf der Basis von [2.2]Paracyclophanen bilden Komplexe mit Rhodium. Diese können als Katalysatoren für die enantio-

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 Bu₂SO aktiviert und mit Nucleo-

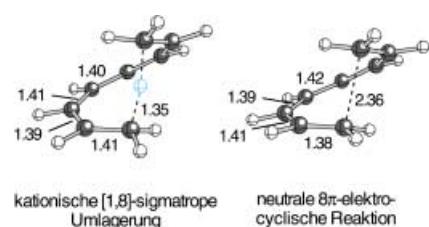
philien umgesetzt (siehe Schema, TTBP = 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyridin). Der Sulfoxid-Katalysator fungiert dabei zunächst als O-Nucleophil, anschließend als S⁺-Elektrophil und schließlich als Abgangsgruppe.

Wasserstoffverschiebungen

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

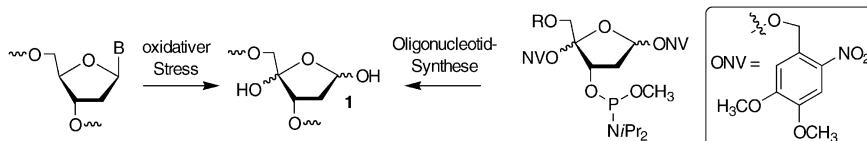
Breaking Down Barriers: The Liaison Between Sigmatropic Shifts, Electrocyclic Reactions, and Three-Center Cations

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



kationische [1,8]-sigmatrope Umlagerung

neutrale 8π-elektrocyclische Reaktion



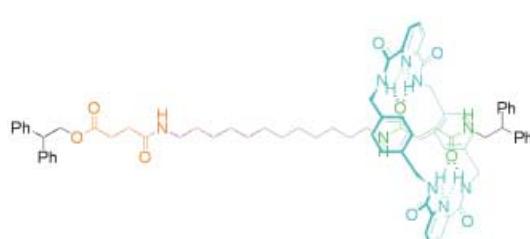
Aus dem Schaden Nutzen ziehen: Die C4'-Position der Desoxyribose ist der Angriffspunkt vieler DNA-schädigender Verbindungen, darunter Bleomycin. Hauptprodukt nach Wasserstoffabstraktion an dieser Position ist ein Oligonucleotid mit C4'-AP-Stelle. Vorgestellt wird

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



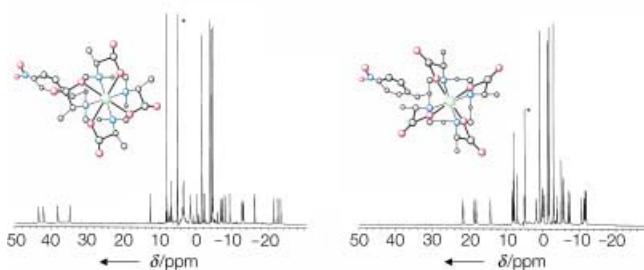
Ein entropiegetriebener molekularer Shuttle mit drei stabilen Konformationen wurde entwickelt. Der Shuttleprozess zwischen zwei der drei Stationen wird durch eine photochemische Isomerisie-

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 verdrillter quadratischer Antiprismen (rechts) von $[\text{Ln}^{III}(\text{dota})]$ -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**

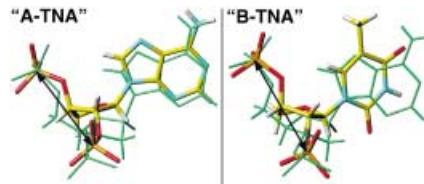
Towards the Rational Design of Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents:
Isolation of the Two Coordination Isomers of Lanthanide DOTA-Type Complexes

Nucleinsäuren

P. S. Pallan, C. J. Wilds, Z. Wawrzak,
R. Krishnamurthy, A. Eschenmoser,
M. Egli* **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- α -Threofuransyl(3'→2')-Nucleinsäure(TNA)-Einheiten stets eine gefaltete C4'-exo-Konformation ein, gleich ob sie in A- oder B-DNA-Duplexen 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.

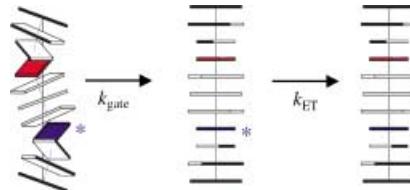


Elektronentransfer

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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten **6082–6083**

Stellenanzeigen **5965**

Vorschau **6087**