

Angewandte EarlyView®

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

K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz*:
**Methan-Ammoniak-Kupplung durch
zweikernige bimetallische Platin-Münz-
metall-Kationen, PtM⁺**
DOI: 10.1002/ange.200352817
Online veröffentlicht: 5. Dezember 2003

C. Lemire, R. Meyer, Sh. Shaikhtudinov,
H.-J. Freund*:
**Steuern Größenquantisierungseffekte die
CO-Adsorption auf Au-Nanopartikeln?**
DOI: 10.1002/ange.200352538
Online veröffentlicht: 2. Dezember 2003

L. Zhao, S. K. Pal, T. Xia, A. H. Zewail*:
**Dynamics of Ordered Water in Interfacial
Enzyme Recognition: Bovine Pancreatic
Phospholipase A₂**
DOI: 10.1002/ange.200352961
Online veröffentlicht: 8. Dezember 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

Materialforschung: Deutscher Zukunfts-
preis für Merck-Team _____ **6102**

Biophysikalische Chemie: C. Griesinger
erhält Otto-Bayer-Preis _____ **6102**

Biochemie: H. Waldmann
ausgezeichnet _____ **6102**

Bücher

Bioinorganic Chemistry _____ **6104**

Rosette M. Roat-Malone

rezensiert von F. Meyer

Chemical Discovery and the Logicians'
Program _____ **6104**

Jerome A. Berson

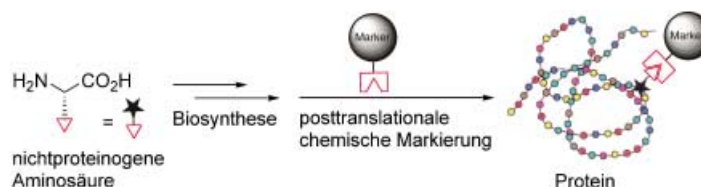
rezensiert von S. J. Weininger

Highlights

Protein-Design

J. H. van Maarseveen*,
J. W. Back _____ **6106–6108**

Engineering des genetischen Codes:
Molekularbiologie und Organische
Chemie kombiniert



Stell dir vor ... der natürliche Biosyntheseapparat verarbeitet ortsspezifisch jede nichtproteinogene Aminosäure! Spektakuläre Fortschritte bei der Manipulation des genetischen Codes vergrößern die Auswahl der zur Protein-Biosynthese ver-

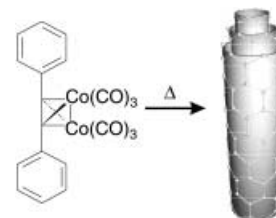
fügbaren Aminosäuren. Jüngste Beispiele für die posttranslationale chemische Modifikation von Proteinen, die nichtnatürliche Aminosäuren enthalten, werden vorgestellt (siehe Schema).

Nanotechnologie

M. Burghard* _____ **6109–6110**

Quantitative Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren aus einer metallorganischen Vorstufe

Kohlenstoff-Nanoröhren finden Anwendung bei Feldemissions-Bauelementen, in (Bio)Sensoren oder als elektrische Verbindungen in Mikrochips. Methoden, die auf direktem Wege reine Nanoröhren liefern (siehe Bild), sind daher sehr wünschenswert und können darüber hinaus wertvolle Hinweise bezüglich des Mechanismus der Nanoröhrenbildung liefern.

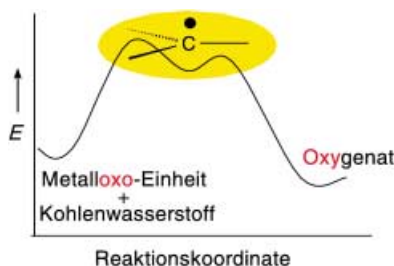


Aufsätze

Oxygenierungen

C. Limberg* _____ 6112–6136

Die Rolle von Radikalen bei metallvermittelten Oxygenierungen

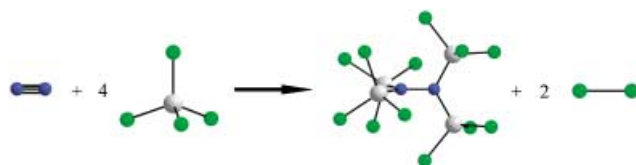


Wie wird ein "O" übertragen? In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass Radikale bei der metallvermittelten Oxo-funktionalisierung organischer Substrate häufig eine wichtige Rolle als Intermediate spielen. Der vorliegende Aufsatz erläutert Beispiele für homogene und heterogene Reaktionen und beschreibt die Mechanismen Metalloenzym-katalysierter Oxidationen.

Zuschriften

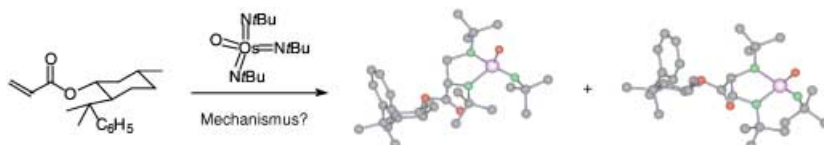
Plasmachemie

N. Schiefenhövel, H.-J. Himmel,
M. Binnewies* _____ 6138–6139

 $N_2(SiCl_3)_4$ – ein Hydrazinderivat als unerwartetes Produkt der Reaktion von N_2 mit $SiCl_4$


Die Mikrowelle macht's möglich: Mithilfe von GC-MS-Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen konnte Tetrakis(trichlorsilyl)hydrazin, $N_2(SiCl_3)_4$, als eines der Produkte der Reaktion von $SiCl_4$ mit N_2 in einem durch Mikrowellen

angeregten Niederdruckplasma identifiziert werden (siehe Schema; N blau, Si grau, Cl grün). $N_2(SiCl_3)_4$ ist das erste perhalogenierte vollständig silylierte Hydrazinderivat.



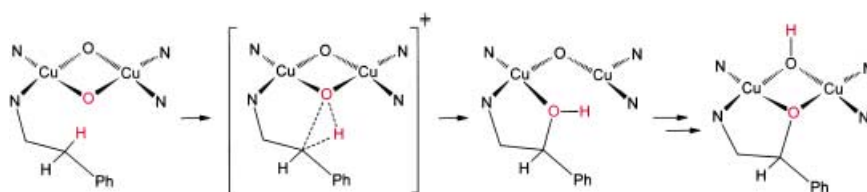
Ein mechanistisches Puzzle aus dem Bereich der Osmium(VIII)-vermittelten Funktionalisierungen von Olefinen: Wie verlaufen Diaminierungen von Olefinen

zu Osmaimidazolidinen mit stereogenem Osmium-Zentrum (siehe Schema; grau C, grün N, rot O, rosa Os)?

Asymmetrische Synthesen

K. Muñiz,* M. Nieger,
H. Mansikkamäki _____ 6140–6143

Stereochemisch definierte Osmium-Zentren durch asymmetrische Diaminierung von Olefinen: Konsequenzen für den Mechanismus Osmium-vermittelter Acrylester-Oxidationen



Die selektive Hydroxylierung benzylicher C-H-Bindungen durch eine $[Cu_2O_2]^{2+}$ -Einheit ist ein nichtsynchrone konzentrierter Prozess (siehe Schema). Dieses Ergebnis

liefern Dichtefunktionalrechnungen zum Mechanismus der Monooxygenase-Reaktivität eines Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplexes.

Dichtefunktionalrechnungen

P. Spuhler,
M. C. Holthausen* _____ 6143–6147

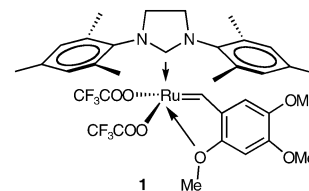
Mechanismus der aliphatischen Hydroxylierung mit einem Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplex

Polyacetylene

J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders,
R. Weberskirch, O. Nuyken,*
M. R. Buchmeiser* — 6147–6151

Eine einfache Synthese von
Polyacetylen-Latices in wässrigem
Medium

Der Metathesekatalysator 1 ermöglicht die erste lebende Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen. Mit dem chiralen 4-(Ethoxycarbonyl)-4-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-menthoxy-carbonyl-1,6-heptadien werden hochtaktische Polymere mit einer alternierenden *cis-trans*-Struktur und einer Stereoregularität > 95 % erhalten. Die Fixierung von **1** auf Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren eröffnet den Zugang zu Polyacety-



lenen unter wässrigen micellar-katalytischen Bedingungen.

Proteinkatalysator-Screening

J. Gildersleeve, A. Varvak, S. Atwell,
D. Evans, P. G. Schultz* — 6153–6155

Development of a High-Throughput
Screen for Protein Catalysts: Application
to the Directed Evolution of Antibody
Aldolases



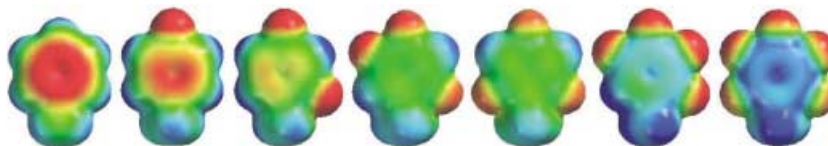
Ein halbautomatisiertes Hochdurchsatz-System zur Expression und Reinigung von Proteinen und als Test auf ihre katalytische Aktivität wurde entwickelt. Damit lassen sich Aktivität, Selektivität und Expressionsgrad der Proteine direkt oder

in Kombination mit Selektionen verfolgen. Zur Demonstration des Potenzials des Systems wurde es auf die gerichtete Evolution katalytischer Antikörper mit Aldolaseaktivität angewandt.

DNA-Strukturen

J. S. Lai, J. Qu, E. T. Kool* — 6155–6159

Fluorinated DNA Bases as Probes of
Electrostatic Effects in DNA Base Stacking



Eine Serie aromatischer fluorierter Nucleoside (das Bild zeigt die elektrostatischen Oberflächenpotentiale) wurde zur Überprüfung elektrostatischer Effekte bei der Stapelung von DNA-Basen in Wasser verwendet. Obwohl ein zunehmender

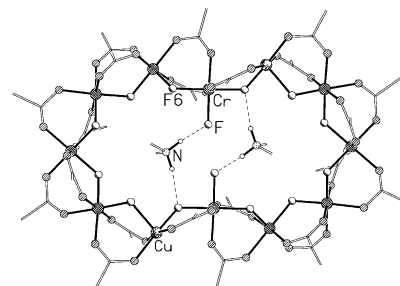
Fluor-Substitutionsgrad (0–5) generell die Stapelbarkeit erhöht, führt das tetrafluorierte Analogon überraschenderweise zur stabilsten Helix, während die pentafluorierte Base am wenigsten stabilisiert.

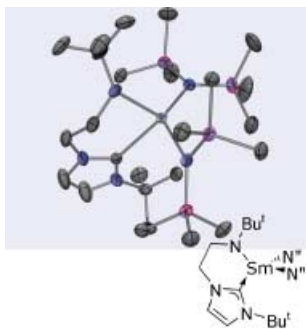
Käfigverbindungen

F. K. Larsen,* J. Overgaard, S. Parsons,
E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco,*
R. E. P. Winpenny* — 6160–6163

Horseshoes, Rings, and Distorted Rings:
Studies of Cyclic Chromium-Fluoride
Cages

Um Ammonium herum: Die Einsatz von Amin-Templaten erlaubt die Herstellung einer Vielzahl cyclischer Heterometallverbindungen. Beispielsweise führen zwei Diethylammoniumkationen zur Bildung eines {Cr₁₀Cu₂}-Käfigs, stabilisiert durch N–H...F-Bindungen (siehe Bild). Die Ergebnisse zeigen eine neue Methode zur Synthese anspruchsvoller Polymetallverbindungen auf.



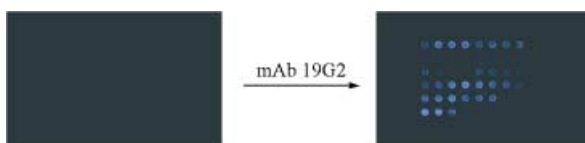


Organolanthanoide mit amidfunktionalisierten N-heterocyclischen Carbenen: Ein zweizähliger Ligand, der eine N-heterocyclische Carbengruppe mit einem trivalenten Lanthanoid-Komplex verknüpft (Sm, siehe Bild, $N'' = N(\text{SiMe}_3)_2$, oder Y), ermöglicht die Herstellung des ersten Organolanthanoid-Amidocarbon-Komplexes. Dadurch können Bindungsstärken und Reaktivität N-heterocyclischer Carbenfragmente untersucht werden, die mit frühen Metallen verbunden sind.

Komplexchemie

P. L. Arnold,* S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson ————— **6163–6166**

Anionic Amido N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis of Covalently Tethered Lanthanide–Carbene Complexes



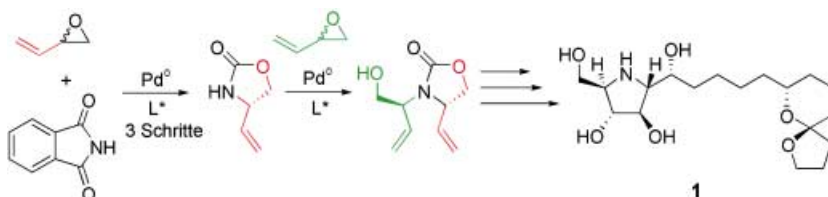
Mit Blaulich: Die schnelle Abschätzung des Enantiomerenüberschusses im Hochdurchsatz-Screening von Bibliotheken war bislang eine Hürde bei der Entdeckung effektiver Katalysatoren. Ein blau fluoreszierender monoklonaler Antikörper (mAb) nimmt sich dieses Prob-

lems an; mAb 19G2 diente als Fluoreszenzsensor (siehe Bild) für die Evaluierung einer Serie von Cinchona-Alkaloidderivaten in der Synthese asymmetrischer Aminosäuren durch Phasentransferkatalyse.

Sensoren

M. Matsushita,* K. Yoshida, N. Yamamoto, P. Wirsching, R. A. Lerner, K. D. Janda* ————— **6166–6169**

High-Throughput Screening by Using a Blue-Fluorescent Antibody Sensor



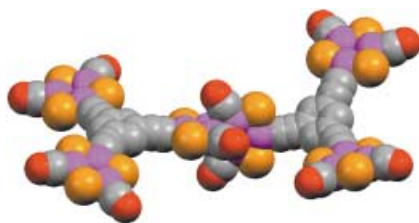
Der potente N-heterocyclische Glycosidaseinhibitor (+)-Broussonetin G (**1**) wurde erstmals durch Totalsynthese hergestellt. Der Pyrrolidinkern wurde dabei durch

zwei aufeinander folgende palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Alkylierungen von Butadienmonoepoxid mit einem Stickstoffnucleophil erhalten.

Totalsynthesen

B. M. Trost,* D. B. Horne, M. J. Woltering ————— **6169–6172**

Palladium-Catalyzed DYKAT of Vinyl Epoxides: Enantioselective Total Synthesis and Assignment of the Configuration of (+)-Broussonetine G



Sterisch geschützte drei- und sechskernige Platincluster wurden als Bausteine für die hoch effiziente Synthese eines chemisch und thermisch stabilen Dendrimers der ersten Generation (siehe Bild; *t*Bu-Gruppen nicht dargestellt) verwendet, in dem die Cluster-Einheiten durch konjugierte 1,3,5-Triethinylphenyl-Gruppen getrennt vorliegen.

Dendrimer-Synthesen

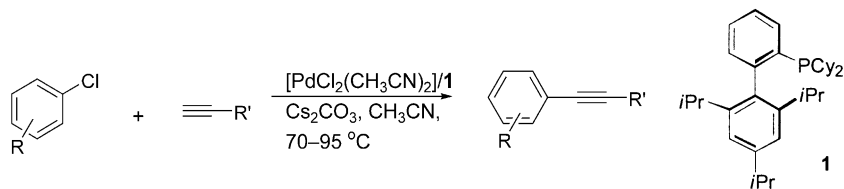
A. Albinati, P. Leoni,* L. Marchetti, S. Rizzato ————— **6172–6175**

Assembling Metal Clusters with Covalent Linkers: Synthesis and Structure of a Quasi-Planar Pt_{18} Dendrimer Containing Five Clusters Connected by α -Alkynyl Spacers

Pd-katalysierte C-C-Kupplung

D. Gelman, S. L. Buchwald* **6175–6178**

Efficient Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Terminal Alkynes: Use of a Copper Cocatalyst Inhibits the Reaction



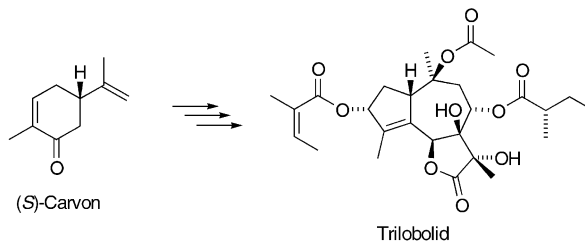
Geringere Katalysatormenge bei niedrigerer Temperatur – dies sind nur zwei der Vorteile der hier vorgestellten Methode zur Pd-katalysierten Kupplung von Arylchloriden mit Alkinen (siehe Schema).

Im Unterschied zu etablierten Methoden werden hier nicht nur bessere Ergebnisse *ohne* Kupfer als Kokatalysator erzielt, sondern Kupfer inhibiert sogar die Produktbildung.

Naturstoffe

S. F. Oliver, K. Högenauer, O. Simic, A. Antonello, M. D. Smith, S. V. Ley* **6178–6182**

A Route to the Thapsigargins from (S)-Carvone Providing a Substrate-Controlled Total Synthesis of Trilobolide, Nortrilobolide, and Thapsivillosin F



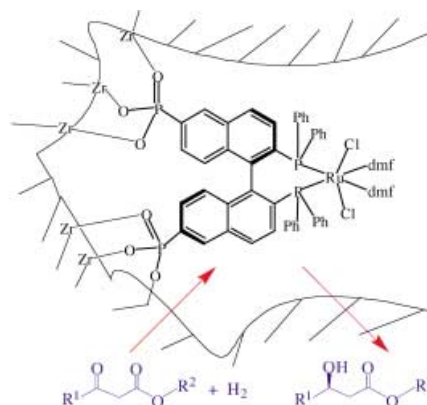
Eine vollständig substratkontrollierte Totalsynthese dreier Mitglieder der Thapsigargin-Familie (darunter Trilobolide) gelang ausgehend von (S)-Carvon. Die Synthese ist linear, effizient und liefert

hohe Ausbeuten (> 90% pro Stufe). Die Divergenz in einem späten Synthesestadium erlaubt den Zugang zu einer Reihe von Naturstoffen und synthetischen Analoga.

Trägerkatalysatoren

A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin* **6182–6185**

Chiral, Porous, Hybrid Solids for Highly Enantioselective Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of β -Keto Esters

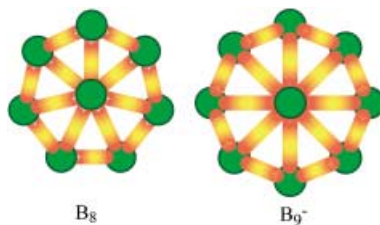


Katalysatoren aus Komponenten: Chirale poröse Zirkoniumphosphonate mit Ru(binap)-Einheiten wurden nach dem Baukastenprinzip aus molekularen Komponenten aufgebaut. Diese analytisch charakterisierten Hybridmaterialien katalysieren die enantioselective asymmetrische Hydrierung von β -Ketoestern mit bis zu 95% ee (siehe Bild). Das Baukastenverfahren sollte die gezielte Entwicklung nutzbringender Heterogenkatalysatoren für asymmetrische Synthesen ermöglichen.

Molekulare Räder

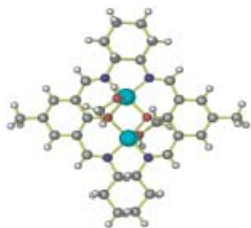
H.-J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang* **6186–6190**

Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation

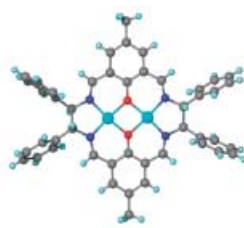


Zwei Arten von Aromatizität: Experimentellen und theoretischen Ergebnissen zufolge haben acht- und neunatomige

Borcluster die Struktur vollständig planarer molekularer Räder mit einem sieben- bzw. achtfach koordinierten Boratom im Zentrum (siehe Bild, B grün). Die Radien dieser „Miniräder“ liegen zwischen 1.8 und 2.0 Å. Eine Analyse der chemischen Bindungen ergibt, dass die Cluster doppelte Aromatizität (σ und π) aufweisen, was die Struktur und die extreme Koordinationsweise erklärt.



Kupfer(II)-Komplexe katalysieren die hoch enantioselektive oxidative Kupplung von 2-Naphthol. Die Katalysatoren wurden



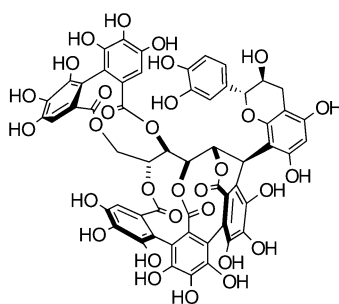
röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (siehe Bild).

Asymmetrische oxidative Kupplungen

J. Gao,* J. H. Reibenspies,
A. E. Martell _____ **6190–6194**

Structurally Defined Catalysts for
Enantioselective Oxidative Coupling
Reactions

Zum Wohl! Acutissimin A und andere Flavano-Ellagitannine entstehen beim Ausbau von Wein in Eichenholzfässern durch diastereoselektive nichtenzymatische Kondensationsreaktionen zwischen Flavan-3-olen aus den Trauben und dem Ellagitannin Vescalagin aus dem Eichenholz. Acutissimin A ist in vitro ein 250-mal stärkerer DNA-Topoisomerase-Inhibitor als das klinisch verwendete Tumortheraeutikum Etoposid.

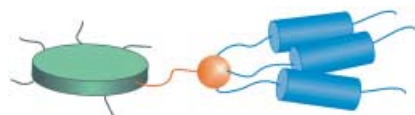


Acutissimin A

Naturstoff-Synthesen

S. Quideau,* M. Jourdes, C. Saucier,
Y. Glories, P. Pardon,
C. Baudry _____ **6194–6196**

DNA Topoisomerase Inhibitor Acutissimin A and Other Flavano-Ellagitannins in Red Wine



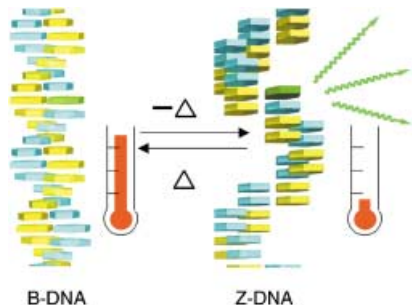
Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile: Die Kombination von zylindrischen und scheibenförmigen Gruppen (siehe Bild) im richtigen Verhältnis zu einem

supermolekularen System ermöglicht die Synthese von Materialien mit sowohl nematischen als auch smektischen Phasen. Die Segregation der Nanophasen in Zylinder- und Scheiben-Elemente führt zur Bildung verschiedener Unterschichten.

Flüssigkristalle

P. H. J. Kouwer,
G. H. Mehl* _____ **6197–6200**

Multiple Levels of Order in Linked Disc-Rod Liquid Crystals



DNA-Thermometer: Die elektronischen Eigenschaften von DNA hängen zum großen Teil von der Orientierung der π -Stapelung ab. Basierend auf diskreten vierbasigen Interstrang- π -Stapel-Einheiten in Z-DNA wurde ein molekulares Thermometer entwickelt, dessen Funktion auf der unterschiedlichen π -Stapelung von B- und Z-DNA beruht (siehe Bild).

Molekulare Funktionseinheiten

R. Tashiro, H. Sugiyama* — **6200–6202**

A Nanothermometer Based on the Different π Stackings of B- and Z-DNA

Helicale Polymere

S. Hecht,* A. Khan — 6203 – 6206

Intramolecular Cross-Linking of Helical
Folds: An Approach to Organic
Nanotubes



Die Sekundärstruktur eines helicalen Polymers – eines Poly(*m*-phenylenethinyl)-Derivats mit Zimtsäureester-Substituenten – wurde durch intramolekulare Vernetzung in einer topochemisch gesteuerten Photodimerisierung (siehe

Bild) stabilisiert. Der Ansatz sollte die Herstellung organischer Nanoröhren mit definierter Größe und Oberflächenfunktionalität ermöglichen, die als wertvolle Bausteine für funktionelle Nanostrukturen dienen.



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 — 6210

Autorenregister — 6211

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten — 6208 – 6209

Jahresregister — 6213

Vorschau — 6343



*Redaktion und Verlag danken
Lesern, Autoren, Gutachtern und
Inserenten für die vertrauensvolle
Zusammenarbeit im zu Ende ge-
henden Jahr. Für das Jahr 2004
wünschen wir alles Gute.*

Berichtigungen

In der Zuschrift „Ligand and Metal Effects on the Formation of Main-Group Polyhedral Clusters“ von M. P. Coles, A. E. H.

Wheatley et al. (*Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5751 – 5754) bezieht sich Abbildung 2 auf

Verbindung **11** und nicht wie angegeben auf Verbindung **9**.

In der Zuschrift “A Stable Salt of the Tris(ethene)silver Cation: Structure and Characterization of $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+$ - $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ” von I. Krossing und

A. Reisinger (*Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903 – 5906) wurden durch ein Versehen der Redaktion die letzte Eintragung in Spalte 2 (richtig: 1610 (vw; a_1')) und die

vorletzte Eintragung in Spalte 3 von Tabelle 1 (richtig: $1575\text{ (3 kmol}^{-1}, e')^{[a]}$) vertauscht.