

## 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](http://www.angewandte.de), Early View.

J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma\*: Reversible Mechanochemistry of a Pd<sup>II</sup> Coordination Polymer  
DOI: 10.1002/ange.200460040  
Online veröffentlicht: 28. Juli 2004

N. Pinna,\* G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger\*: Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing  
DOI: 10.1002/ange.200460610  
Online veröffentlicht: 28. Juli 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.

## Nachruf

Orville L. Chapman (1932–2004): Organische Chemie und Lehre 4214 R. J. McMahon

## Bücher

Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development 4215 James N. Cawse

rezensiert von U. S. Schubert

Organosilanes in Radical Chemistry 4216 Chrysostomos Chatgilialoglu

rezensiert von D. L. J. Clive

## Highlights

### Synthese von $\alpha$ -Aminonitrilen

M. North\* 4218–4220



Synthese von  $\alpha$ -Aminonitrilen durch Oxidation tertiärer Amine

**Katalytische Option:** In Gegenwart von hydratisiertem Ruthenium(III)-chlorid (5 Mol-%), Natriumcyanid (1.2 Äquiv.)

und Sauerstoff werden tertiäre Amine in die entsprechenden  $\alpha$ -Aminonitrile überführt (siehe Schema). Diese wertvolle Alternative zur Strecker-Synthese von  $\alpha$ -Aminonitrilen kann zur Herstellung von N-Arylglycinderivaten und unsymmetrischen 1,2-Diaminen genutzt werden.

### Bildgebungsverfahren in der Medizin

M. Green\* 4221–4223

Halbleiter-Quantenpunkte als biologische Imaging-Substanzen



**Punkte in Zellen:** Die neuesten Fortschritte bei der Anwendung funktionalisierter Halbleiter-Quantenpunkte (quantum dots, QDs), vom Bioimaging und von Krebsstudien bis hin zur Blutflusskontrolle, werden beschrieben. Das Bild zeigt einen Mausfibroblast, der mit zwei unterschiedlich großen (und daher unterschiedlich gefärbten) CdSe/ZnS-QDs markiert ist.

## Kurzaufsätze



Die Distickstoffoxid-Reduktase katalysiert die Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  an einem aktiven Zentrum aus einem  $\mu_4$ -sulfidverbrückten vierkernigen  $\text{Cu}_2$ -Cluster mit vielen ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften (siehe Schema). Die elektronen-

schen Strukturen des  $\text{Cu}_2$ -Zentrums im Ruhezustand und im katalytisch aktiven Zustand konnten bestimmt werden. Zudem wurde die Rolle des  $\text{Cu}_2$ -Clusters bei der Aktivierung und Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  aufgeklärt.

## Metalloenzyme

P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon\* 4224–4233

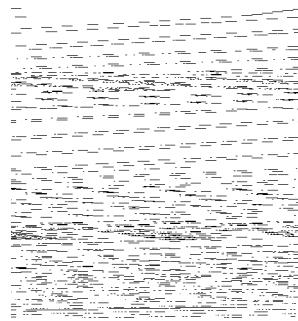
Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  an einem  $\mu_4$ -sulfidverbrückten vierkernigen aktiven  $\text{Cu}_2$ -Zentrum

## Aufsätze

## Alkenoxyxygenierung

B. de Bruin,\* P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal 4236–4251

Modellreaktionen für die Rhodium-katalysierte Oxygenierung von Alkenen



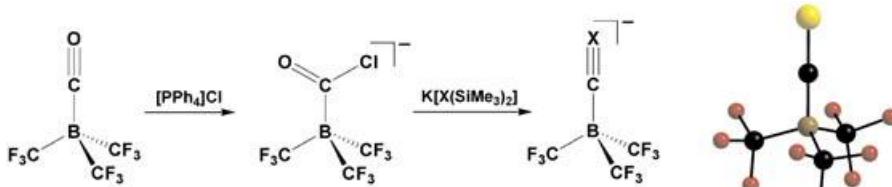
Verfahrensverbesserungen für Rhodium- und Iridium-katalysierte Alkenoxyxygenierungen mit Disauerstoff oder Wasserstoffperoxid erfordern einen genaueren Einblick in die Reaktionsmechanismen (siehe Schema). Dieser Aufsatz analysiert die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Modellstudien auf Realkatalysen und diskutiert die Unterschiede zwischen Rhodium-/Iridium- und Palladium-katalysierten Alkenoxidationen.

## Zuschriften

## C=P- und C=As-Bindungen

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner,\* C. W. Lehmann 4254–4257

$[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$  und  $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$  – thermisch stabile Phosphaethinyl- und Arsathinyl-Komplexe



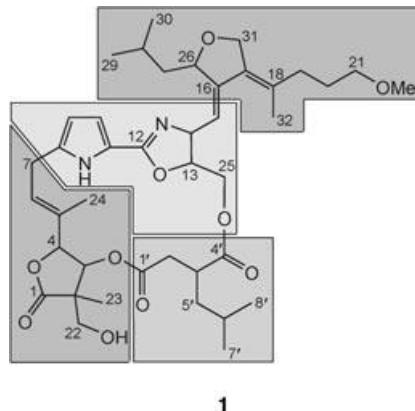
Noch weit oberhalb von Raumtemperatur sind die Tetraphenylphosphonium-Salze von  $[(\text{CF}_3)_3\text{BCX}]^-$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) thermisch stabil. Die Synthese dieser ersten Phospha- und Arsathinyl-Komplexe des Bors

gelang ausgehend von  $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$  in zwei Stufen (siehe Schema).  $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$  ist das erste thermisch stabile anionische Arsathinyl.

## Biosynthesen

H. B. Bode, S. C. Wenzel, H. Irschik,  
G. Höfle, R. Müller\* — 4257–4262

Komplexe Biosynthese in Myxobakterien:  
Bildung der Leupyrrine in *Sorangium*  
*cellulosum*



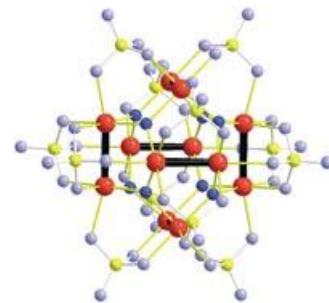
**Klassische Fütterungsexperimente** belegen die Beteiligung von nichtribosomaler Peptidsynthese, Polyketidsynthese und Isoprenoïdbiosynthese an der Bildung des myxobakteriellen Antibiotikums Leupyrrin (1). Die so erzeugten Strukturelemente bilden nach zusätzlichen Modifizierungen (z. B. durch Semipinakol-ähnliche Umlagerung oder oxidative Bildung einer Methylenbrücke) die einzigartige Struktur von Leupyrrin.

## Clusterverbindungen

M. Pley, M. S. Wickleder\* — 4262–4264

Das Clusteranion  $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$

**Pt<sub>2</sub>-Hantel geclustert:** Bei der Reaktion von Platinnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure bei 350°C bildet sich das tiefrote Oxidsulfat  $(\text{NH}_4)\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$ , in dem sechs Pt<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Hanteln durch Oxidionen und Sulfatgruppen zu dem Clusteranion  $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$  verknüpft sind (siehe Bild). Der Grundkörper dieses Anions entspricht genau dem Aufbau, der für zwölfkernige Komplexe mit Metall-Hanteln kürzlich vorhergesagt wurde.

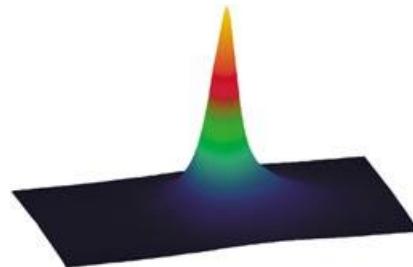


## Elektrochemische Rastermikroskopie

C. Zhao, G. Wittstock\* — 4264–4267

Ein SECM-Detektionsmodus mit verbesselter Empfindlichkeit und lateraler Auflösung:  
Detektion von Galactosidaseaktivität mit Signalverstärkung durch Glucosedehydrogenase

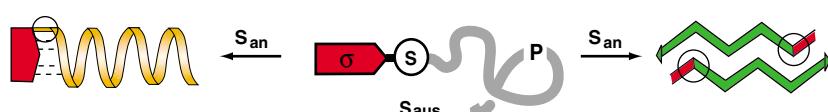
Mithilfe eines enzymatischen Verstärkungszyklus werden in einem neuen Detektionsmodus der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM) Abbildungen eines Enzymsystems aus immobilisierter Galactosidase und PQQ-abhängiger Glucosedehydrogenase mit hoher Empfindlichkeit und lateraler Auflösung erhalten (PQQ = Pyrrolochinolinchinon; Bild: SECM-Abbildung eines Partikelaggregats).



## Proteinfaltung

M. Mutter,\* A. Chandravarkar, C. Boyat,  
J. Lopez, S. Dos Santos, B. Mandal,  
R. Mimna, K. Murat, L. Patiny, L. Saucède,  
G. Tuchscherer — 4267–4273

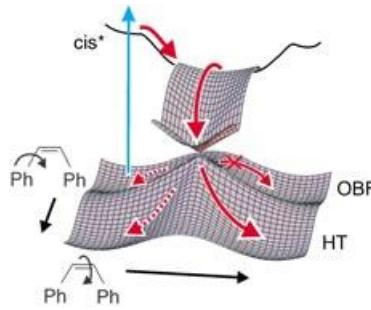
Switch-Peptide in statu nascendi:  
Induktion von Konformations-  
übergängen und deren Bedeutung in  
degenerativen Erkrankungen



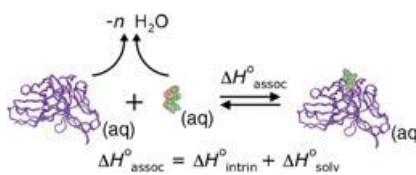
Peptide mit einem Schaltelement S erlauben die gezielte Induktion von Konformationsübergängen – und damit von Struktur und Funktion – unter physiologi-

schen Bedingungen (siehe Schema). Dies eröffnet erstmals den direkten Zugang zu molekularen Prozessen, die z. B. bei Alzheimer-Erkrankungen eine Rolle spielen.

**Über die Drehung einer mittleren CH-Gruppe aus der Ebene („Hula-Twist“, HT) verläuft die *cis-trans*-Isomerisierung von unpolaren konjugierten  $\pi$ -Systemen – und nicht einfach über die Drehung der C=C-Bindung um 180° („One-Bond-Flip“, OBF). Ein solcher Hula-Twist braucht keinen äußeren Zwang, sondern wird von einer inneren Kraft angetrieben, nämlich dem Gefälle auf dem Weg durch einen konischen Schnitt (siehe Bild).**



**Teile und erkenne:** Mithilfe eines neuartigen Ansatzes können Lösungsmittelleffekte und intrinsische Wechselwirkungen bei der Assoziation von Biomolekülen getrennt betrachtet werden (siehe Bild). Um die Enthalpie für die Solvensreorganisation bei der Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke in einem solchen Komplex zu bestimmen,



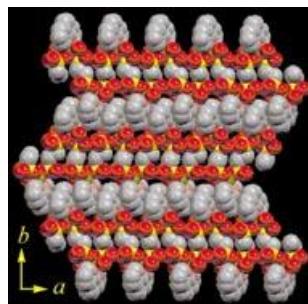
werden die Lösungs- und Gasphasenstabilitäten von strukturell verwandten Komplexen verglichen.

## Gasphasenreaktionen

W. Fuß,\* C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin — 4273–4277

Mechanismus der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von freien Stilben-Molekülen: Hula-Twist

**Ein mechanisch robustes gewelltes Blatt, 1 DOP-Cu, besteht aus Matten individueller Kettenbündel, die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung verbunden sind (siehe Bild). Die bei elektrochemischer Ladungsinjektion in 1 DOP-Cu auftretenden Variationen der Zellparameter der Li-haltigen Phase wurden durch Röntgenbeugung beobachtet. Die mechanische Verzerrung des gesamten Blattes wird durch einen Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>-Redoxprozess ausgelöst.**

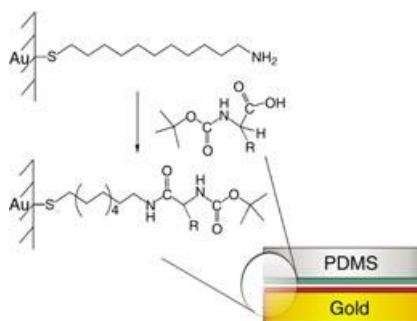


## Komplexe von Biomolekülen

E. N. Kitova, D. R. Bundle, J. S. Klassen\* — 4279–4282

Partitioning of Solvent Effects and Intrinsic Interactions in Biological Recognition

**Drückt man einen Gummistempel, der mit Carbonsäuren „gefärbt“ ist, auf eine aminfunktionalisierte Oberfläche, bilden sich bei Raumtemperatur Amidbindungen (siehe Schema). So wurden Oligopeptide an einer Monoschicht erzeugt. Diese schnelle und unkatalysierte Bildung von Amidbindungen wird dadurch erklärt, dass die Moleküle in einem nanoskaligen Raum zwischen Stempel und präorganisiertem Monoschichtsubstrat eingesperrt sind. PDMS = Poly(dimethylsiloxan).**



## Supramolekulare Maschinen

K.-J. Lin,\* S.-J. Fu, C.-Y. Cheng, W.-H. Chen, H.-M. Kao — 4282–4285

Towards Electrochemical Artificial Muscles: A Supramolecular Machine Based on a One-Dimensional Copper-Containing Organophosphonate System



## Kontaktdrucken

T. P. Sullivan, M. L. van Poll, P. Y. W. Dankers, W. T. S. Huck\* — 4286–4289

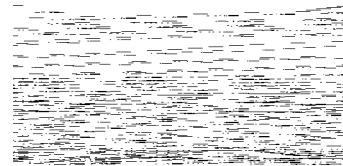
Forced Peptide Synthesis in Nanoscale Confinement under Elastomeric Stamps

## Cystein-Protease-Inhibitoren

P. M. O'Neill,\* P. A. Stocks, M. D. Pugh, N. C. Araujo, E. E. Korshin, J. F. Bickley, S. A. Ward, P. G. Bray, E. Pasini, J. Davies, E. Verissimo, M. D. Bachi\* – 4289–4293

Design and Synthesis of Endoperoxide Antimalarial Prodrug Models

Eine maskierte Kombinationschemotherapie, die auf dem Einbau mehrerer aktiver Komponenten, in latenter Form, in eine einzige Endoperoxid-Einheit beruht, ist Ziel der hier vorgestellten Forschung. Der Ansatz wird mithilfe der gezielt entworfenen Endoperoxid-Prodrug-Prototypen **1** illustriert, und anschließend wird seine prinzipielle Eignung anhand einer

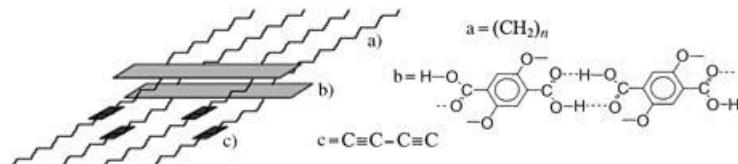


Untersuchung der Modellverbindungen **2** ( $\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-FC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) bewiesen.

## Thermochromie

Z. Yuan, C.-W. Lee,  
S.-H. Lee\* – 4293–4296

Reversible Thermochromism in Hydrogen-Bonded Polymers Containing Polydiacetylenes



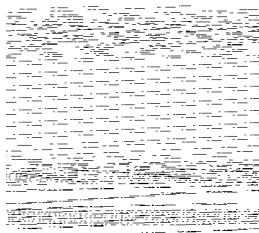
**Von Blau nach Rot:** Bei durch Spin-Coating erzeugten Terephthalsäure/Diacetylen-Polymeren ändern sich die Absorptionseigenschaften reversibel und temperaturabhängig. Die Absorptionsbanden verschieben sich während eines Aufheiz-Abkühl-Zyklus reversibel von

640 nm (blaue Polymerform) nach 580 nm (rote Form). Die Polymere werden durch topochemische Photopolymerisation der Diacetylen-Seitenketten der gestapelten Terephthalsäure-Einheiten synthetisiert (siehe Bild).

## Annulene

C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer\* – 4296–4302

Aromaticity: The Alternating C–C Bond Length Structures of [14]–, [18]–, and [22]Annulene

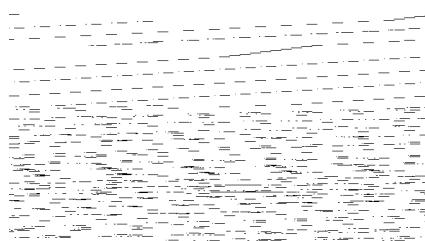


**Alternanz ist angesagt:** Gleiche C–C-Bindungslängen wie in Benzol sind für Aromatizität nicht nötig. [18]Annulen ist der nächste Hückel-Monocyclus, bei dem  $D_{6h}$ -Symmetrie topologisch möglich ist (siehe Bild). Doch diese breit akzeptierte Struktur von [18]Annulen ist falsch. Die Übereinstimmung der  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebungen mit Energieberechnungen belegt, dass [18]Annulen eine C–C-Bindungslängenalternanz und  $C_2$ -Symmetrie bevorzugt.

## Naturstoffsynthese

M. Inoue, W. Yokota, M. G. Murugesh, T. Izuohara, T. Katoh\* – 4303–4305

Total Synthesis of (+)-Scyphostatin, a Potent and Specific Inhibitor of Neutral Sphingomyelinase



**Die fünf wesentlichen Schritte** der ersten Totalsynthese von (+)-Scyphostatin aus  $\alpha$ -Arabinose (siehe Bild) sind a) eine stereoselektive Aldolkupplung, um ein quartäres Stereozentrum zu erzeugen, b) eine Ringschlussmetathese zum Aufbau des Cyclohexenrings, c) eine Negishi-Kupplung, um die Fettsäureseitenkette zu erhalten, d) eine Amidbildung, um Cyclohexen- und Fettsäuresegment zu verknüpfen, sowie e) eine stereospezifische Epoxidierung.



**Silber macht's möglich:** Eine zweikernige Silber(I)-Verbindung katalysiert effektiv die intramolekulare Amidierung gesättigter C-H-Bindungen von Carbamaten und Sulfamaten (siehe Schema). Diese hoch

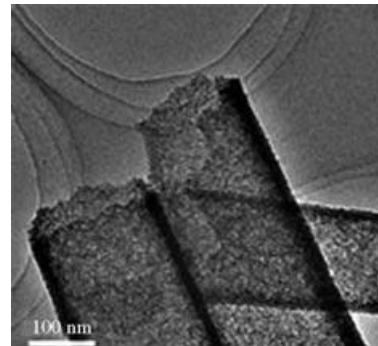
regioselektive, stereospezifische Reaktion bietet einen praktischen Zugang zu cyclischen stickstoffhaltigen organischen Molekülen.

### C-H-Aktivierung

Y. Cui, C. He\* ————— 4306–4308

A Silver-Catalyzed Intramolecular Amidation of Saturated C–H Bonds

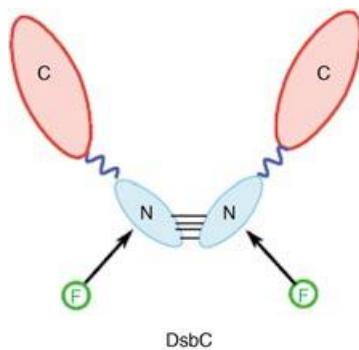
**Höhere Kapazitäten** als andere Akkumulatoren zeichnen Batterien aus, deren positive Elektroden mesoskalige Nickelhydroxid-Röhren als Material enthalten. Die Röhren entstehen durch Abscheidung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  mit Ammoniaklösung, wobei eine Aluminiumoxidmembran als Templat wirkt. Die Abbildung zeigt eine Hochauflösungs-TEM-Aufnahme der Röhren.



### Nickelhydroxid-Röhren

F.-S. Cai, G.-Y. Zhang, J. Chen,\* X.-L. Gou, H.-K. Liu, S.-X. Dou ————— 4308–4312

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  Tubes with Mesoscale Dimensions as Positive-Electrode Materials of Alkaline Rechargeable Batteries

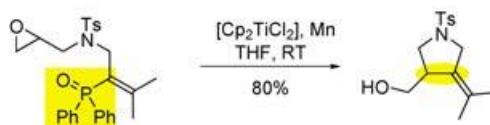


**Das Falten und Entfalten** einer Proteinstruktur wurde anhand der Donor-Donor-Energiewanderung zwischen zwei Fluoreszenzsonden (F) untersucht, die selektiv an die N-Termini des homodimeren DsbC-Proteins gekuppelt sind (siehe Bild). Die Fluorometrie-Strategie bietet eine bequeme und verlässliche Methode, um Konformationsänderungen in dimeren Proteinen zu analysieren.

### Fluoreszenzspektroskopie

X. Duan, Z. Zhao, J. Ye, H. Ma,\* A. Xia,\* G. Yang, C.-C. Wang\* ————— 4312–4315

Donor-Donor Energy-Migration Measurements of Dimeric DsbC Labeled at Its N-Terminal Amines with Fluorescent Probes: A Study of Protein Unfolding



**Ein Phosphinoylradikal in  $\beta$ -Stellung** ist die Abgangsgruppe bei einer neuen  $\text{Ti}^{III}$ -vermittelten Dominoreaktion. Die radikalische Cyclisierung/ $\beta$ -Eliminierung von

vinylischen Phosphinoxiden liefert Alkylenpyrrolidine in guten Ausbeuten (siehe Schema).

### Domino-Radikalcyclisierungen

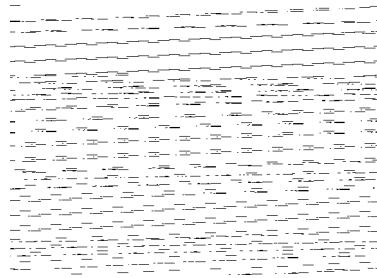
D. Leca, L. Fensterbank,\* E. Lacôte,\* M. Malacia\* ————— 4316–4318

Titanium-Mediated Domino Radical Cyclization/ $\beta$  Elimination of Phosphine Oxides

## Naturstoffsynthesen

X. Pu, D. Ma\* **4318–4321**

Total Synthesis of Lepadins B, D, E, and H; Determination of the Configuration of the Latter Three Alkaloids



Ein gemeinsames **bicyclisches Intermediat** wurde bei einer effizienten Strategie zur Synthese der gezeigten Lepadine B, D, E und H eingesetzt. Diese Alkaloide gehören zu einer Naturstoff-Familie mit vielfältigen biologischen Aktivitäten. Aufgrund der vorgestellten Totalsynthese der Lepadine D, E und H konnte deren Konfiguration vollständig aufgeklärt werden.

## Asymmetrische Oxidationen

J. Legros, C. Bolm\* **4321–4324**

Highly Enantioselective Iron-Catalyzed Sulfide Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide under Simple Reaction Conditions



Eine gute Alternative zu bekannten Methoden für die metallkatalysierte Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden ist die asymmetrische eisenkatalysierte Oxidation mit  $H_2O_2$  (siehe Schema). In Gegen-

wart von Benzoesäure-Derivaten ergibt diese einfache Reaktion Sulfoxide mit bis zu 96% ee in mäßigen bis guten Ausbeuten (bis zu 78%).

## Phosphor-Nanostäbe

A. Pfitzner,\* M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert\* **4324–4327**

Phosphorus Nanorods—Two Allotropic Modifications of a Long-Known Element



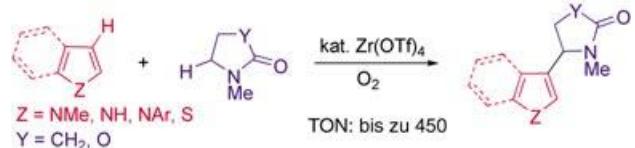
P wird extrahiert: Zwei amorphe Allotrope von elementarem Phosphor, die aus Polymerketten bestehen (siehe Beispiel), wurden in reiner Form durch Extraktion ihrer Kupferiodid-Addukte mit einer

wässrigen Kaliumcyanidlösung erhalten.  $^{31}P$ -NMR-Spektren und hoch aufgelösten TEM-Bildern zufolge ist die Struktur dieser Phosphor-Nanostäbe nach der Extraktion unverändert.

## Kupplungen

T. Tsuchimoto,\* Y. Ozawa, R. Negoro, E. Shirakawa,\* Y. Kawakami **4327–4329**

Zirconium Triflate Catalyzed Direct Coupling Reaction of Lactams with Heterocyclic Arenes under Atmospheric Oxygen



Gezielt gekuppelt: In einer dehydrierenden Kupplung von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Kohlenstoffzentren wurden hohe Umsatzzahlen erzielt. Ein Zirconiumkatalysator vermittelt diese Kupplungen von Heteroarenen

mit Lactamen in einer Sauerstoffatmosphäre. Dabei reagiert das Lactam ausschließlich an dem Kohlenstoffatom, das dem Stickstoffatom benachbart ist (siehe Schema).



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

Angewandte

WILEY  
InterScience®  
DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichniseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) in Wiley InterScience.

„VIPs“ sind Zuschriften, die nach Meinung zweier Gutachter besonders wichtig („very important“) sind. Sie werden beschleunigt online publiziert. Eine Vorschau mit kurzen Zusammenfassungen finden Sie ebenfalls auf der Homepage der *Angewandten*.

Angewandte

## Service

Stichwortregister 4330

Autorenregister 4331

Vorschau 4333

# Chemie rund um die Uhr

## Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.

GDCh  Bundesministerium für Bildung und Forschung 

Wiley-VCH, Kundenservice  
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim  
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184  
E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de), [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)

 NEU

Mädefessel-Herrmann, K. /  
Hammar, F. /  
Quadbeck-Seeger, H.-J.  
Herausgegeben von der  
Gesellschaft Deutscher  
Chemiker  
2004. X, 250 Seiten, mehr  
als 700 Abbildungen kom-  
plett in Farbe. Gebunden.  
€ 19,90 / sFr 30,-  
ISBN 3-527-30970-5

12292405\_gu