

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Zeitschriften sowie eine Reihe von hier nicht aufgeführten Aufsätzen, Highlights und Essays sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Early View.

J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma*:

Reversible Mechanochemistry of a Pd^{II} 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 Chatgililoglu

rezensiert von D. L. J. Clive

Highlights

Synthese von α -Aminonitrilen

M. North* _____ 4218–4220

Synthese von α -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 α -Aminonitrile überführt (siehe Schema). Diese wertvolle Alternative zur Strecker-Synthese von α -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

Metalloenzyme

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

Reduktion von N_2O an einem μ_4 -sulfid-
verbrückten vierkernigen aktiven
 Cu_4 -Zentrum



Die **Distickstoffoxid-Reduktase** katalysiert die Reduktion von N_2O an einem aktiven Zentrum aus einem μ_4 -sulfidverbrückten vierkernigen Cu_4 -Cluster mit vielen ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften (siehe Schema). Die elektroni-

schen Strukturen des Cu_4 -Zentrums im Ruhezustand und im katalytisch aktiven Zustand konnten bestimmt werden. Zudem wurde die Rolle des Cu_4 -Clusters bei der Aktivierung und Reduktion von N_2O aufgeklärt.

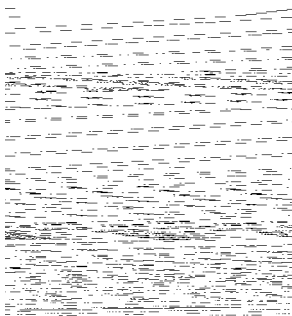
Aufsätze

Alkenoxygenierung

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 Alkenoxygenierungen 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.

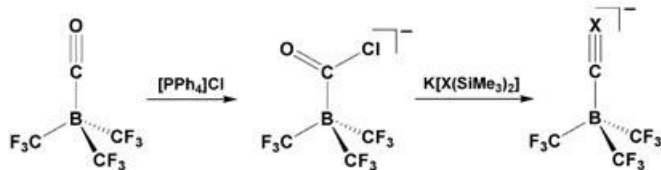


Zuschriften

$C\equiv P$ - und $C\equiv As$ -Bindungen

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

$[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ –
thermisch stabile Phosphaethinyl- und
Arsaethinyl-Komplexe



Noch weit oberhalb von Raumtemperatur sind die Tetraphenylphosphonium-Salze von $[(CF_3)_3BCX]^-$ ($X = P, As$) thermisch stabil. Die Synthese dieser ersten Phospha- und Arsaethinyl-Komplexe des Bors

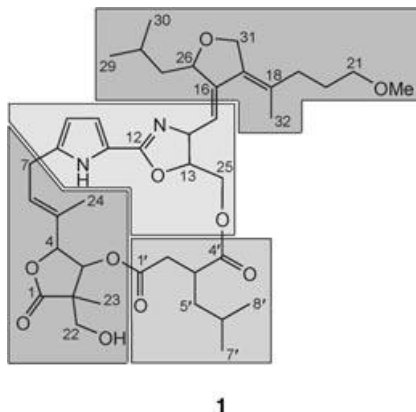
gelang ausgehend von $(CF_3)_3BCO$ in zwei Stufen (siehe Schema). $[(CF_3)_3BCAs]^-$ ist das erste thermisch stabile anionische Arsaalkin.



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*



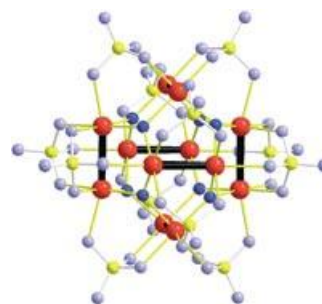
Klassische Fütterungsexperimente belegen die Beteiligung von nichtribosomaler Peptidsynthese, Polyketidsynthese und Isoprenoidbiosynthese an der Bildung des myxobakteriellen Antibiotikums Leupyrrin (1). Die so erzeugten Strukturelemente bilden nach zusätzlichen Modifizierungen (z. B. durch Semipinacol-ähnliche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

Clusterverbindungen

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

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

Pt₂-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 Pt₂⁶⁺-Hanteln durch Oxidationen 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 zwölkernige Komplexe mit Metall-Hanteln kürzlich vorhergesagt wurde.

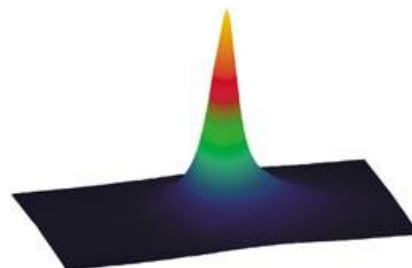


Elektrochemische Rastermikroskopie

C. Zhao, G. Wittstock* — 4264 – 4267

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

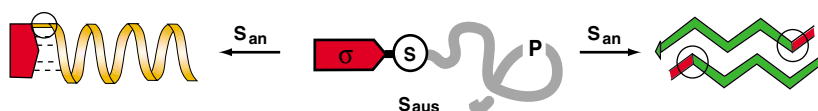
Mithilfe eines enzymatischen Verstärkungszyklus werden in einem neuen Detektionsmodus der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM) Abbildungen eines Enzymsystems aus immobilisierter Galactosidase und PQQ-abhängiger Glucosedehydrogenase mit hoher Empfindlichkeit und lateraler Auflösung erhalten (PQQ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



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-

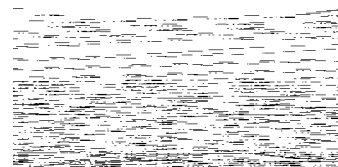
schen Bedingungen (siehe Schema). Dies eröffnet erstmals den direkten Zugang zu molekularen Prozessen, die z. B. bei Alzheimer-Erkrankungen eine Rolle spielen.

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

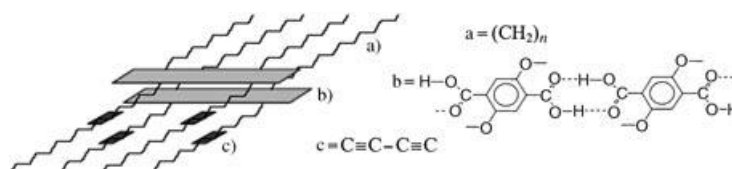


Untersuchung der Modellverbindungen **2** (Ar = Ph, *p*-FC₆H₄, *p*-ClC₆H₄) bewiesen.

Thermochromie

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

Reversible Thermochromism in Hydrogen-Bonded Polymers Containing Polydiacetylenes



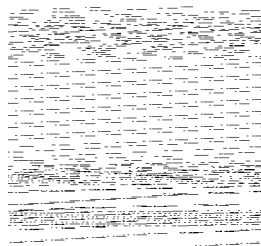
Von Blau nach Rot: Bei durch Spin-Coating erzeugten Terephthalsäure/Diacetylen-Polymeren ändern sich die Absorptionseigenschaften reversibel und temperaturabhängig. Die Absorptionsbanden verschieben sich während eines Aufheiz-Abkühl-Zyklus reversibel von

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

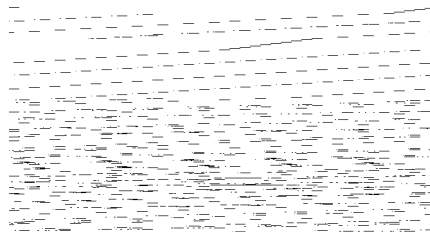


Alternanz ist angesagt: Gleiche C-C-Bindungslängen wie in Benzol sind für Aromatizität nicht nötig. [18]Annulen ist der nächste Hückel-Monocyclus, bei dem *D*_{6h}-Symmetrie topologisch möglich ist (siehe Bild). Doch diese breit akzeptierte Struktur von [18]Annulen ist falsch. Die Übereinstimmung der ¹H-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. Murugesu, T. Izuhara, 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 D-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 Epoxidringbildung.



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

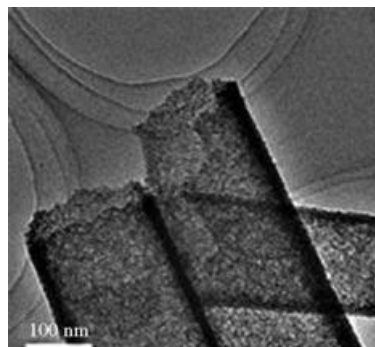
regioselektive, stereospezifische Reaktion bietet einen praktischen Zugang zu cyclischen stickstoffhaltigen organischen Molekülen.

C-H-Aktivierung

Y. Cui, C. He* 4306–4308

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

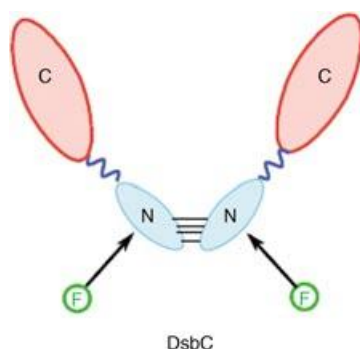
Höhere Kapazitäten als andere Akkumulatoren zeichnen Batterien aus, deren positive Elektroden mesoskalige Nickelhydroxid-Röhren als Material enthalten. Die Röhren entstehen durch Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit Ammoniaklösung, wobei eine Aluminiumoxidmembran als Templat wirkt. Die Abbildung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

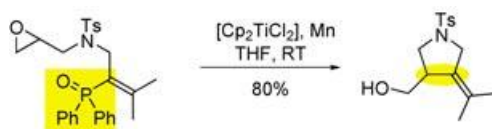


Das Falten und Entfalten einer Proteinstruktur wurde anhand der Donor-Donor-Energiewanderung zwischen zwei Fluoreszenzsonden (F) untersucht, die selektiv an die N-Termini des homodimeren DsbC-Proteins gekuppelt sind (siehe Bild). Die Fluorometrie-Strategie bietet eine bequeme und verlässliche Methode, 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 β -Stellung ist die Abgangsgruppe bei einer neuen Ti^{III} -vermittelten Dominoreaktion. Die radikalische Cyclisierung/ β -Eliminierung von

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

Domino-Radikalcyclisierungen

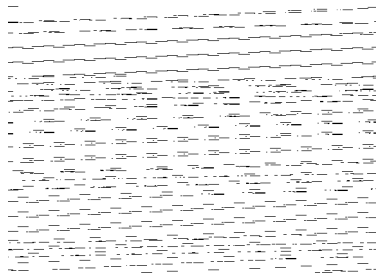
D. Leca, L. Fensterbank,* E. Lacôte,* M. Malacria* 4316–4318

Titanium-Mediated Domino Radical Cyclization/ β 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-

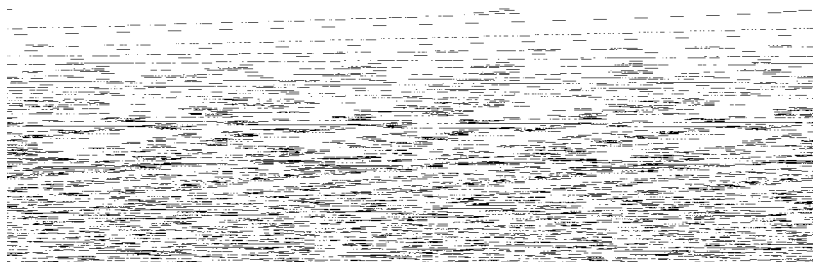
wart von Benzoesäure-Derivaten ergibt diese einfache Reaktion Sulfoxide mit bis zu 96% ee in mäßigen bis guten Ausbeuten (bis zu 78%).



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 Zirkoniumkatalysator 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 Chemie
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 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*.

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.



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, 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