

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley Interscience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Forthcoming Articles.

E. F. Connor, L. K. Sundberg, H.-C. Kim,
J. J. Cornelissen, T. Magbitang, P. M. Rice,
V. Y. Lee, C. J. Hawker, W. Volksen,
J. L. Hedrick,* R. D. Miller*: **Templating of Silsesquioxane Cross-Linking Using Unimolecular Self-Organizing Polymers**
DOI: 10.1002/ange.200350930
Online veröffentlicht: 28. Juli 2003

V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz,
A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real*: **Crystalline-State Reaction with Allosteric Effect in Spin-Crossover, Interpenetrated Networks with Magnetic and Optical Bistability**
DOI: 10.1002/ange.200351853
Online veröffentlicht: 28. Juli 2003

D. Chernyshov, M. Hostettler,
K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi*: **Ordnungsphänomene und Phasenübergänge in einer Spin-Crossover-Verbindung – [Fe(2-pic)₃Cl₂]·EtOH durchläuft eine geordnete Zwischenphase**
DOI: 10.1002/ange.200351834
Online veröffentlicht: 28. Juli 2003

V. Percec,* M. Glodde, G. Johansson,
V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney*: **Transformation of a Spherical Supramolecular Dendrimer into a Pyramidal Columnar Supramolecular Dendrimer Mediated by the Fluorophobic Effect**
DOI: 10.1002/ange.200351804
Online veröffentlicht: 28. Juli 2003

D. M. Guldi,* M. Marcaccio, D. Paolucci,
F. Paolucci,* N. Tagmatarchis, D. Tasis,
E. Vázquez, M. Prato*: **Single-Wall Carbon Nanotube–Ferrocene Nanohybrids: Observing Intramolecular Electron Transfer in Functionalized SWNTs**
DOI: 10.1002/ange.200351289
Online veröffentlicht: 28. Juli 2003

D. R. Jensen, M. J. Schultz, J. A. Mueller,
M. S. Sigman*: **A Well-Defined Complex for Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols: Design, Synthesis, and Mechanistic Considerations**
DOI: 10.1002/ange.200351997
Online veröffentlicht: 28. Juli 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.

Tagungsbericht

Kristalldesign und Kristall-Engineering 3696 – 3698 Nico A. J. M. Sommerdijk

Bücher

Handbook of Drug Screening	3699	Ramakrishna Seethala, Prabhavathi B. Fernandes.	rezensiert von Reinhold Müller
BioNMR in Drug Research	3700	Oliver Zerbe	rezensiert von Thomas Peters
Catalysis by Polyoxometalates	3701	Ivan V. Kozhevnikov	rezensiert von Ronny Neumann

Highlights

Fünfeckige nido-Cluster

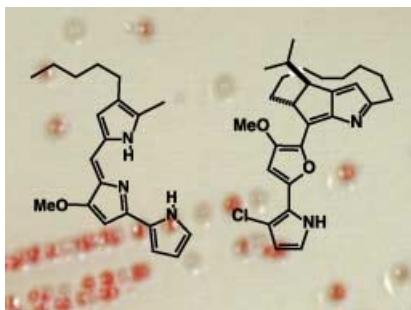
Y. Canac, G. Bertrand* 3702 – 3704

nido-Cluster mit fünf Ecken: ein allgemeines Konzept aus der Borchemie



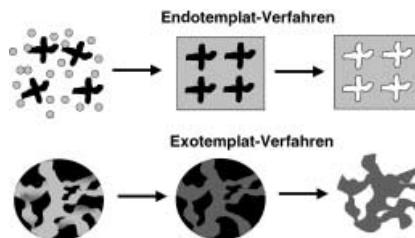
Zwei- oder dreidimensional? Obwohl B₅H₉ schon früh als „stabiles Pentaboran“ betrachtet wurde, gelang erst kürzlich die Synthese des ersten Derivats dieses *nido*-Clusters mit einem isolobalen nackten Phosphoratom in der Position des apica-

len BH-Fragments. Diese Verbindung gibt zusammen mit einem Valenzisomer des bislang nicht bekannten Triphosphacyclopentadienyl-Kations neue Einblicke in die relative Stabilität planarer und dreidimensionaler Cp⁺-Derivate (siehe Bild).

Aufsätze

„Wundersame“ Naturstoffe: Es ist selten, dass sich die Wirkung von Naturstoffen historisch so weit zurückverfolgen lässt wie im Fall der Pyrrolalkaloide der Prodigiosin-Reihe (Struktur links: Prodigiosin). Gemeinsam mit ihrem nahen Verwandten Roseophilin (rechts) finden diese Verbindungen wegen ihrer vielversprechenden biologischen Eigenschaften bis heute unverminderte Aufmerksamkeit.

Zwei Strategien – ein Ziel. Unterschiedliche Ansätze von Templatverfahren zur Synthese poröser Materialien mit großer Oberfläche werden diskutiert. Es wird unterschieden zwischen Endotemplatverfahren, bei denen Template im entstehenden Festkörper eingelagert werden (im Schema oben), und Exotemplatverfahren, bei denen ein starrer poröser Feststoff das Gerüst zur Bildung des Produkts bereitstellt (unten). Der Festkörper mit großer Oberfläche wird in



beiden Fällen durch Entfernung des Templat erhalten.

Totalsynthesen von Prodigiosinen

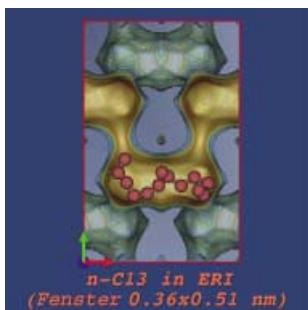
A. Fürstner* 3706–3728

Chemie und Biologie des Roseophilins und der Prodigiosin-Alkaloide: 2500 Jahre im Überblick

Anorganische TemplatSynthesen

F. Schüth* 3730–3750

Endo- und Exotemplate zur Erzeugung von anorganischen Materialien mit großer spezifischer Oberfläche



Entgegen der traditionellen Auffassung, dass Crack-Reaktionen in Zeolithen mit vollständiger Substratadsorption verlau-

fen, deuten Rechnungen für ERI-, AFX-, CHA-, RHO- und KFI-Zeolith auf geringe Adsorption von Substraten hin, die eine ähnliche Größe wie die Zeolithhohlräume haben. Sehr lange Moleküle werden in oberflächennahen Poren teilweise adsorbiert. Der nichtadsorbierte Teil kann abgespalten und in ein Produkt eingebaut oder erneut adsorbiert werden. Dieser Mechanismus ist charakteristisch für Zeolith-Käfige mit Fenstern, deren Größe etwa dem Adsorbatdurchmesser entspricht.

Zuschriften**Crack-Reaktionen in Zeolithen**

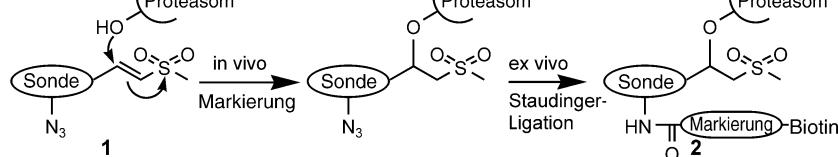
D. Dubbeldam,* S. Calero,
T. L. M. Maesen, B. Smit 3752–3754

Understanding the Window Effect in Zeolite Catalysis

Katalyseaktivität des Proteasoms

H. Ovaar, P. F. van Swieten, B. M. Kessler,
M. A. Leeuwenburgh, E. Fiebiger,
A. M. C. H. van den Nieuwendijk,
P. J. Galardy, G. A. van der Marel,
H. L. Ploegh,
H. S. Overkleef* 3754–3757

Chemistry in Living Cells: Detection of Active Proteasomes by a Two-Step Labeling Strategy



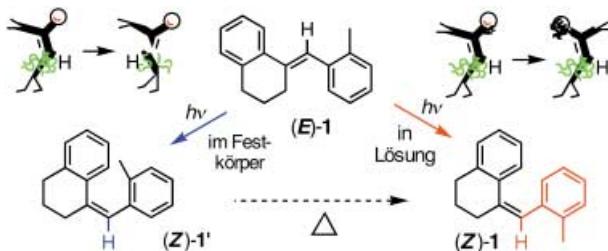
Proteasom als In-vivo-Target: Das Sondenmolekül **1** ist ein zellpermeabler irreversibler Inhibitor, der Aminosäurereste im aktiven Zentrum des Proteasoms alkaliert. Nach Auflösung der Zelle wird

durch Staudinger-Ligation eine Biotin-Einheit eingeführt (\rightarrow **2**). Durch diese Methode lässt sich die katalytische Aktivität des Proteasoms *in vivo* verfolgen.

Photoisomerisierung

Y. Imamoto, T. Kuroda, M. Kataoka,
S. Shevyakov, G. Krishnamoorthy,
R. S. H. Liu* **3758–3761**

Photoisomerization by Hula Twist:
2,2'-Dimethylstilbene and a Ring-Fused
Analogue



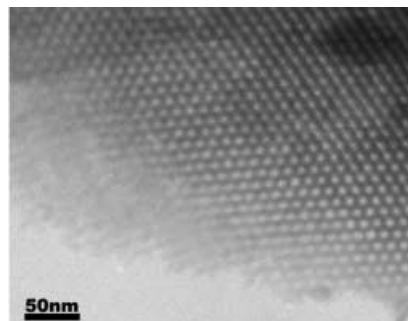
Let's twist again: Während es sich bei der Photoisomerisierung von Stilbenderivaten in Lösung lediglich um eine Änderung der Konfiguration handelt, erfolgt im Festkör-

per eine Hula-Twist-Isomerisierung, die auch konformative Änderungen ein- schließt (siehe Schema).

Hochstabile mesoporöse Materialien

Y. Han, D. Li, L. Zhao, J. Song, X. Yang,
N. Li, Y. Di, C. Li, S. Wu, X. Xu, X. Meng,
K. Lin, F.-S. Xiao* **3761–3765**

High-Temperature Generalized Synthesis
of Stable Ordered Mesoporous Silica-
Based Materials by Using Fluorocarbon-
Hydrocarbon Surfactant Mixtures

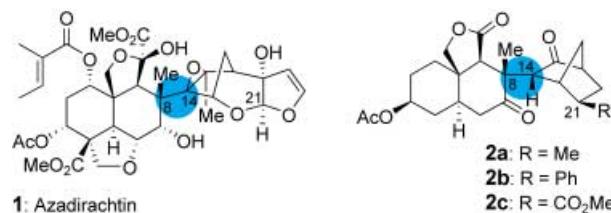


Hoch geordnete, mesoporöse SiO₂-Strukturen wurden durch Hydrothermalsynthese mit Fluoralkan/Alkan-Tensid-Mischungen als Templaten erhalten. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur ist die Silicatkondensation vollständig, und die Produkte sind besonders stabil. JL20 z. B. (siehe TEM-Bild einer calcinierten Probe) hat eine vollständig kondensierte Porenwand mit einem hohen Q⁴/Q³-Verhältnis von 6.5.

Azadirachtin-Vorstufen

K. C. Nicolaou,* A. J. Roecker,
H. Monenschein, P. Guntupalli,
M. Follmann **3765–3770**

Studies Towards the Synthesis of
Azadirachtin: Enantioselective Entry
into the Azadirachtin Framework through
Cascade Reactions



1: Azadirachtin

2a: R = Me
2b: R = Ph
2c: R = CO₂Me

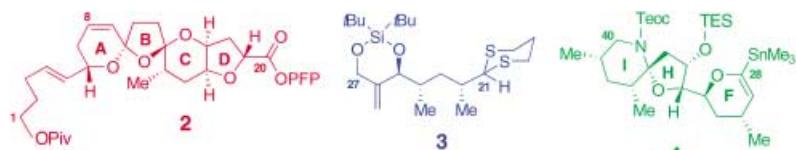
Das Gerüst steht: Die Grundstruktur von Azadirachtin (**1**) wurde enantioselektiv aufgebaut: Die Verbindungen **2a–c** wurden durch Kaskadenreaktionen erhal-

ten, die auf intramolekularen Radikaladditionen und säurevermittelten Redoxreaktionen beruhen. Die Zielverbindung erscheint damit zum Greifen nah.

Naturstoffsynthese

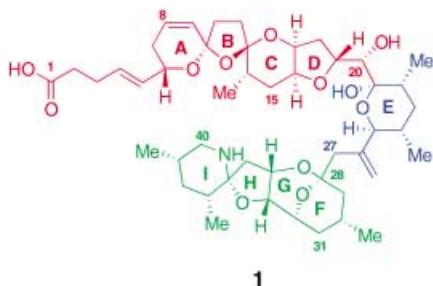
K. C. Nicolaou,* Y. Li, N. Uesaka,
T. V. Koftis, S. Vyskocil, T. Ling,
M. Govindasamy, W. Qian, F. Bernal,
D. Y.-K. Chen **3771–3776**

Total Synthesis of the Proposed
Azaspiracid-1 Structure, Part 1:
Construction of the Enantiomerically Pure
C1–C20, C21–C27, and C28–C40
Fragments

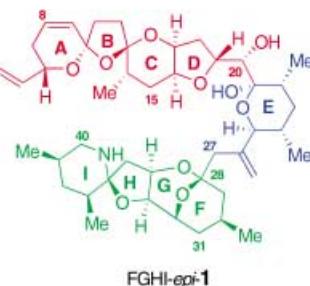


Als Bausteine für die Synthese einer postulierten Struktur von Azaspiracid-1 wurden beide Enantiomere der Teilstrukturen **2**, **3** und **4** stereoselektiv hergestellt.

Piv = Pivaloyl, PFP = Pentafluorphenyl,
Teoc = 2-(Trimethylsilyl)ethoxycarbonyl,
TES = Triethylsilyl.



Fata Morgana: Die Synthese von **1** und FGHI-*epi*-**1** zeigte, dass diese Verbindungen nicht mit dem Naturstoff Azaspiracid-1 identisch sind. Somit konnten zwei aktuelle Strukturvorschläge für dieses



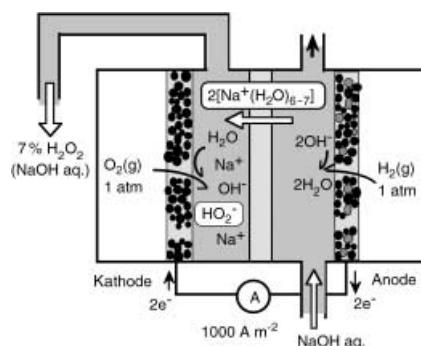
wichtige marine Neurotoxin ausgeschlossen werden, die Frage nach seiner tatsächlichen Struktur bleibt jedoch weiterhin ungeklärt.

Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,* D. Y.-K. Chen, Y. Li, W. Qian, T. Ling, S. Vyskocil, T. V. Koftis, M. Govindasamy, N. Uesaka ————— 3777–3781

Total Synthesis of the Proposed Azaspiracid-1 Structure, Part 2: Coupling of the C1–C20, C21–C27, and C28–C40 Fragments and Completion of the Synthesis

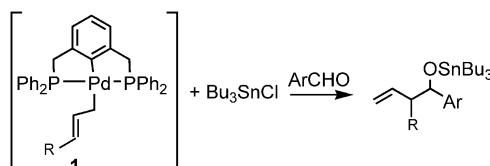
Knallgasfrei und ökonomisch: Die elektrochemische Reduktion von O_2 in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit Dreiphasen-Grenzfläche (gasförmiges O_2 , wässrige Elektrolytlösung, feste Kathode) liefert konzentrierte wässrige H_2O_2 -Lösungen. Luft kann bei diesem Verfahren als Sauerstoffquelle dienen.



H_2O_2 -Produktion

I. Yamanaka,* T. Onizawa, S. Takenaka, K. Otsuka ————— 3781–3783

Direct and Continuous Production of Hydrogen Peroxide with 93 % Selectivity Using a Fuel-Cell System



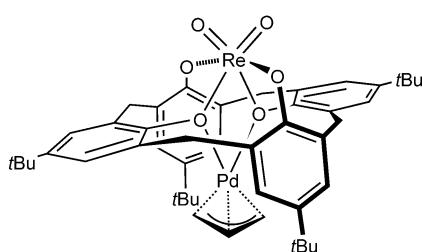
Nicht elektrophil, sondern nucleophil reagiert die Allylfunktion von (η^1 -Allyl)-palladium-Komplexen wie **1**. Diese Palladium-Pinzenketten-Komplexe spielen eine

Rolle bei der katalytischen Addition von Allylstannanen an Aldehyde (siehe Schema).

Pd-katalysierte Allylierung

N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabó* ————— 3784–3786

Palladium-Catalyzed Electrophilic Substitution via Monoallylpalladium Intermediates



Im Inneren eines Calixaren-Liganden: Ein neuartiger Rhodium-Calix[4]aren-Komplex bindet eine $[Pd(\eta^3-C_3H_5)]^{+}$ -Einheit; so entsteht der Phenoxo-verbrückte zweikerige Komplex $[ReO_2\{p-tBu\text{-calix}[4]\text{aren}-O\}_4]Pd(\eta^3-C_3H_5)$ mit einer Heterometall-Re-Pd-Einheit (siehe Bild).

Re-Pd-Calixaren-Komplexe

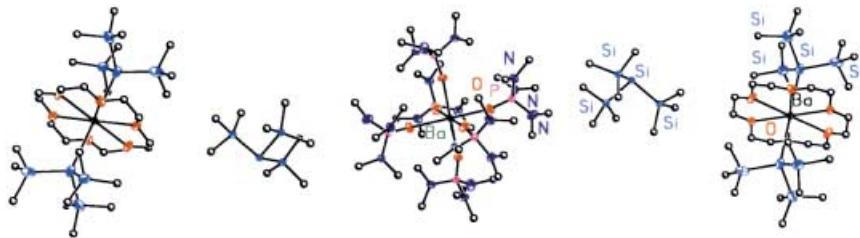
K. Iwasa, T. Kochi, Y. Ishii* ————— 3786–3788

Stepwise Construction of a Re-Pd Heterodinuclear Core Inside the Cavity of *p*-*t*Bu-Calix[4]arene

Bariumhypersilanide

W. Teng, U. Englisch,
K. Ruhlandt-Senge* — 3789–3792

Syntheses and Structures of Barium Silanides: Contact and Separated Ions



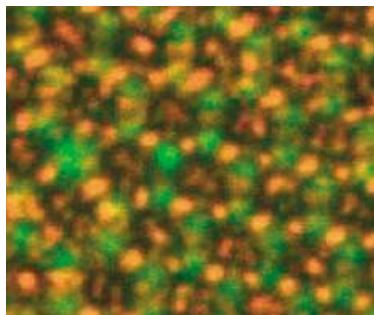
Die Gegenwart bestimmter Donormoleküle entscheidet, ob Bariumhypersilanide als Koordinationsverbindungen (siehe Bild) oder als Ionenpaare vorliegen: In aromatischen Lösungsmitteln dissoziieren die Verbindungen unter Bildung dis-

kreter Ionen. Die Silanide sind bedeutsam als effektive Initiatoren für Polymerisationen und wichtige Modellverbindungen in der metallorganischen Chemie der schweren Erdalkalimetalle.

Lichtemittierende Polymerfilme

C. Barner-Kowollik,* H. Dalton,
T. P. Davis,* M. H. Stenzel* — 3792–3796

Nano- and Micro-Engineering of Ordered Porous Blue-Light-Emitting Films by Templating Well-Defined Organic Polymers Around Condensing Water Droplets



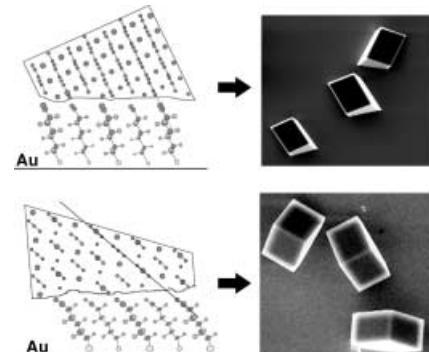
Der richtige Abdruck zählt: Die Porengröße nanostrukturierter lichtemittierender Filme, die an linearen und sternförmigen makromolekularen Architekturen entstehen, kann durch Manipulation der Abscheidungsbedingungen variiert werden. Die konfokalmikroskopische Aufnahme zeigt die Fluoreszenz einer geordneten porösen Probe, die zusätzliche Strukturierung in der Polymerphase der Filme aufweist.

Keimbildung von Calcitkristallen

Y.-J. Han, J. Aizenberg* — 3796–3798

Face-Selective Nucleation of Calcite on Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols: Effect of the Parity of the Alkyl Chain

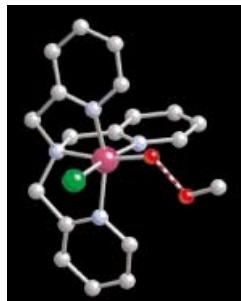
Aufgereiht: Eine Untersuchung selbstorganisierter Monoschichten von Sulfanylalkansäuren mit gerader und ungerader Kettenlänge auf Gold- und Silbersubstraten zeigt, dass die kristallographische Richtung darauf wachsender Calcitkristalle von der Orientierung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche abhängt (siehe Bild).



Hochvalente Nicht-Häm-Komplexe

J. Kaizer, M. Costas,
L. Que, Jr.* — 3799–3801

A Dramatic Push Effect on the Homolysis of Fe^{III}(OOR) Intermediates To Form Non-Heme Fe^{IV}=O Complexes



In die Falle gegangen: Bislang unbekannte Nicht-Häm-Fe^{IV}=O-Zwischenstufen können beim Zerfall von Fe^{III}OOR durch Additionsreaktionen mit Lewis-Basen abgefangen werden (siehe Bild). Grün: Lewis-Base, rot: O, violett: Fe.



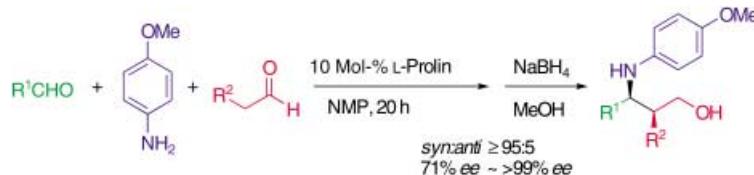
Die Allylierung aromatischer Aldehyde mit Allyltrichlorsilanen kann durch die neue Lewis-Base quinox organisch katalysiert werden. Bei elektronenarmen Aldehyden werden hohe Enantioselektivitäten beobachtet, bei elektronenreichen dagegen nur

geringe (siehe Schema). Dies deutet darauf hin, dass die Aren-Aren-Wechselwirkung zwischen dem elektronenreichen Katalysator und dem angreifenden Aldehyd die enantiofaciale Selektivität bestimmt.

Asymmetrische Allylierung

A. V. Malkov,* L. Dufková, L. Farrugia,
P. Kočovský* ————— 3802–3805

Quinox, a Quinoline-Type N-Oxide, as Organocatalyst in the Asymmetric Allylation of Aromatic Aldehydes with Allyl-trichlorosilanes: The Role of Arene–Arene Interactions



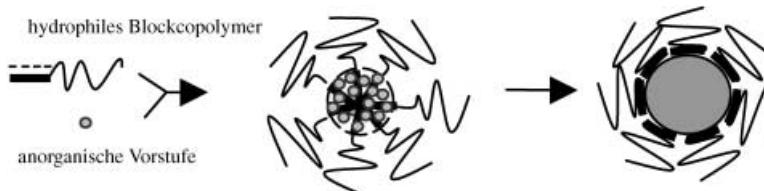
Zweifach über Kreuz: Der Einsatz von Prolin als organischem Katalysator ermöglicht eine direkte gekreuzte Eintopf-Mannich-Reaktion zwischen zwei unter-

schiedlichen Aldehyden und 4-Methoxyanilin, die hochgradig *syn*-diastereo- und enantioselektiv abläuft.

Gekreuzte Mannich-Reaktion

Y. Hayashi,* W. Tsuboi, I. Ashimine,
T. Urushima, M. Shoji,
K. Sakai ————— 3805–3808

The Direct and Enantioselective, One-Pot, Three-Component, Cross-Mannich Reaction of Aldehydes



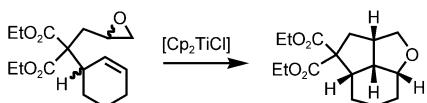
Hybridische Kern-Kranz-Nanoarchitekturen (siehe Schema, Mitte) eignen sich als supramolekulare Vorstufen für beständige Metallhydroxid-Kolloide (rechts). Die hydrophilen anionisch-neutralen Blockco-

polymeren ermöglichen Metallhydrolyse und -kondensation in Suspension. Die Größe der Partikel und ihre Morphologie können über das Ausmaß der Metallkomplexbildung eingestellt werden.

Kontrolliertes Nanopartikelwachstum

C. Gérardin,* N. Sanson, F. Bouyer,
F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot,
T. Chopin ————— 3809–3813

Highly Stable Metal Hydrous Oxide Colloids by Inorganic Polycondensation in Suspension



Vom Titanocen(III)-Komplex auf das Substrat und schließlich zurück zum Katalysator wird ein Elektron wie auf einem Karussell in einer neuen atom-

ökonomischen Tandemreaktion übertragen. Komplexe Strukturen ähnlich der hier gezeigten sind einfach zugänglich. Der beispiellose Mechanismus, der eine homolytische Spaltung einer Ti-O-Bindung einschließt, wird durch DFT-Rechnungen untersucht.

Ti-katalysierte Tandemreaktion

A. Gansäuer,* B. Rinker, M. Pierobon,
S. Grimme,* M. Gerenkamp,
C. Mück-Lichtenfeld ————— 3815–3818

Eine radikalische Tandemreaktion mit homolytischer Substitution an einer Titan-Sauerstoff-Bindung

Sterisch flexibler Carbenligand

G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann,
F. Glorius* ————— 3818–3821

Ein N-heterocyclischer Carbenligand mit
flexiblem sterischem Anspruch ermöglicht
die Suzuki-Kreuzkupplung sterisch gehin-
derter Arylchloride bei Raumtemperatur



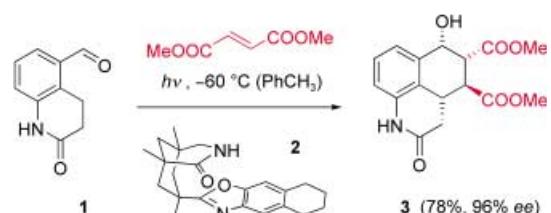
Gratwanderung gelungen: Sterischer Anspruch eines Liganden fördert bei der Pd-katalysierten Suzuki-Kupplung zwar die reduktive Eliminierung, behindert aber auch die oxidative Addition und Trans-

metallierung sterisch gehinderter Substrate. Dieses Dilemma lässt sich mit dem Carbenliganden **1** beheben, dessen sterischer Anspruch flexibel ist.

Asymmetrische Photochemie

B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck,
W. Massa, T. Bach* ————— 3822–3824

Hochenantioselektive Diels-Alder-Reak-
tion eines photochemisch erzeugten
o-Chinodimethans mit Olefinen



Vier stereogene Zentren auf einen Streich lassen sich mit nahezu perfekter Kontrolle der Absolut- und Relativkonfiguration in einer photochemisch induzierten Diels-Alder-Reaktion mit dem Substrat **1** aufbauen. Der Träger der chiralen Informa-

tion ist dabei ein Lactam (**2**), das durch Wasserstoffbrücken das Substrat in einer chiralen Umgebung fixiert und so die Konfiguration der neu gebildeten stereogenen Zentren im Produkt **3** lenkt.



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 ————— 3826

Autorenregister ————— 3827

Stellenanzeigen ————— 3695

Vorschau ————— 3829