

Angewandte EarlyView®

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

R. T. Ruck, E. N. Jacobsen*:

Asymmetric Hetero-Ene Reactions of Trimethylsilyl Enol Ethers Catalyzed by Tridentate Schiff Base Chromium(III) Complexes

DOI: 10.1002/ange.200351591

Online veröffentlicht: 23. September 2003

T.-H. Kim, T. M. Swager*:

A Fluorescent Self-Amplifying Wavelength-Responsive Sensory Polymer for Fluoride Ions

DOI: 10.1002/ange.200352075

Online veröffentlicht: 23. September 2003

A. Glieder,* R. Weis, W. Skranc,

P. Poehlauer, I. Dreveny, S. Majer,

M. Wubbolts, H. Schwab, K. Gruber:

Stufenweise molekulare Optimierung einer (R)-Hydroxynitrillyase für die asymmetrische Synthese im Produktionsmaßstab

DOI: 10.1002/ange.200352141

Online veröffentlicht: 25. September 2003

A. Alberola, R. J. Less, C. M. Pask,

J. M. Rawson,* F. Palacio, P. Oliete,

C. Paulsen, A. Yamaguchi, R. D. Farley,

D. M. Murphy:

A Thiazyl-Based Organic Ferromagnet

DOI: 10.1002/ange.200352194

Online veröffentlicht: 23. September 2003

B. H. Lipshutz,* J. M. Servesko:

CuH-Catalyzed Asymmetric Conjugate Reductions of Acyclic Enones

DOI: 10.1002/ange.200352313

Online veröffentlicht: 23. September 2003

A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi,

T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura,

Y. Iwasawa*:

Time Scale and Elementary Steps of CO-Induced Disintegration of Surface Rhenium Clusters

DOI: 10.1002/ange.200352318

Online veröffentlicht: 25. September 2003

N. Halland, T. Hansen, K. A. Jørgensen*:

Organocatalytic Asymmetric Michael Reaction of Cyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds and α,β -Unsaturated Ketones—A Highly Atom-Economic Catalytic One-Step Formation of Optically Active Warfarin Anticoagulant

DOI: 10.1002/ange.200352136

Online veröffentlicht: 23. September 2003

K. Breuker,* F. W. McLafferty:

Native Elektroneneinfang-Dissociation zur strukturellen Charakterisierung nicht-kovalenter Wechselwirkungen in nativem Cytochrome c

DOI: 10.1002/ange.200351705

Online veröffentlicht: 23. September 2003

I. Korobkov, S. Gambarotta,* G. P. A. Yap: **Amide from Dinitrogen via In Situ Cleavage and Partial Hydrogenation Promoted by a Transient Zero-Valent Thorium Synthon**

DOI: 10.1002/ange.200352205

Online veröffentlicht: 29. September 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.

Web Sites

<http://www.azom.com> 4716 Werkstoffe von A bis Z – für Chemiker?

E. Kroke

Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry 4717

Albert Padwa, William H. Pearson

rezensiert von H. Suga

Chemistry and Applications of Polyphosphazenes 4718

Harry R. Allcock

rezensiert von D. P. Gates

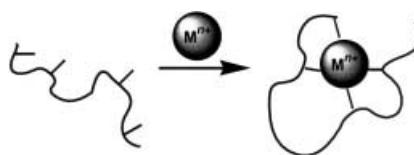
Bücher

Highlights

Peptidliganden

G. Licini,* P. Scrimin* 4720–4723

Metallionen bindende Peptide: von der Katalyse zur Proteinmarkierung



Selektiv und unerschöplich: Peptidderivate als Liganden für Metallionen (siehe Schema) haben eine Reihe von Anwen-

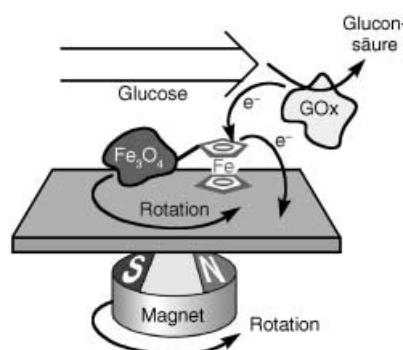
dungen gefunden – von der stereoselektiven Katalyse bis zu Proteinsensoren. Da man bei der Suche nach den besten Systemen auf große Ligandenbibliotheken zurückgreifen und Peptidliganden gemeinsam mit Proteinen exprimieren kann, schließen diese Verbindungen eine Lücke zwischen Chemie und Biologie.

Kurzaufsätze

Bioelektrokatalyse und Magnete

I. Willner,* E. Katz 4724–4737

Magnetische Kontrolle elektrokatalytischer und bioelektrokatalytischer Prozesse



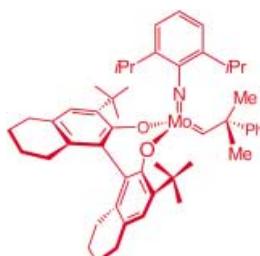
Rotation ist angesagt. Die bioelektrokatalytische Oxidation eines Substrats wie Glucose kann durch die Rotation eines externen Magneten verbessert werden, wenn magnetische Partikel eingesetzt werden, die mit einem Redoxrelais wie Ferrocen funktionalisiert sind (siehe Schema). Derartige magnetisch gesteuerte elektrokatalytische Reaktionen könnten unter anderem in der Sensortechnik Anwendung finden.

Aufsätze

Olefinmetathesekatalysatoren

R. R. Schrock,*
A. H. Hoveyda* 4740–4782

Molybdän- und Wolframimidoalkylenkomplexe als effiziente Olefinmetathesekatalysatoren



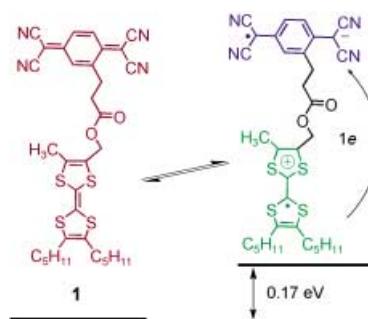
Im Laufe von 25 Jahren: Molybdänalkylen (siehe Bild) haben eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der Olefinmetathese als leistungsfähige Methode der modernen chemischen Synthese gespielt. Der Aufsatz nimmt uns mit auf eine 25-jährige Reise, beginnend mit den ersten Ta-Alkylenkomplexen hoher Oxidationsstufe hin zu chiralen Mo-Katalysatoren zur asymmetrischen Olefinmetathese.

Zuschriften

Kovalente TTF-TCNQ-Diade

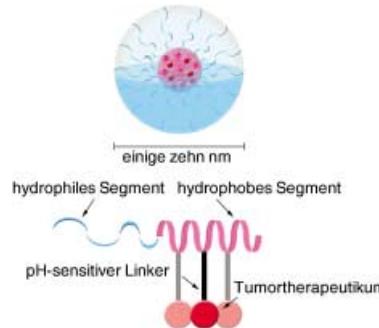
D. F. Perepichka, M. R. Bryce,* C. Pearson, M. C. Petty, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao 4784–4787

A Covalent Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane Diad: Extremely Low HOMO–LUMO Gap, Thermoexcited Electron Transfer, and High-Quality Langmuir–Blodgett Films



Fast 30 Jahre nach der theoretischen Vorhersage wurde eine stabile und gut charakterisierte Verbindung synthetisiert, in der Tetrathiafulvalen- und Tetracyanoquinodimethan-Einheiten kovalent verknüpft sind (1, siehe Schema). Die extrem kleine HOMO–LUMO-Lücke von 1 (0.17 eV) ermöglicht erstmals, einen thermisch angeregten Elektronentransfer in einer Donor-Acceptor-Diade zu verfolgen. Langmuir–Blodgett-Filme von 1 sind nichtleitend.

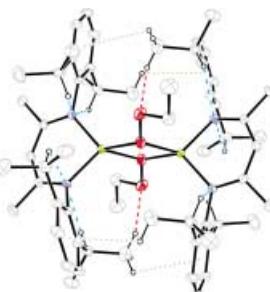
„Drogenschmuggel“: Präpariert wurden Micellen aus Blockcopolymeren und dem Tumorthapeutikum Adriamycin (ADR), das über einen pH-sensitiven Linker an das Polymer gebunden ist (siehe Bild). Die Micellen gelangen durch Endozytose, unter Umgehung der Zellmembrantransporter, in die Krebszelle. Innerhalb der Zelle löst eine Senkung des pH-Wertes die Freisetzung von ADR aus, dessen Position fluoreszenzspektroskopisch bestimmt wird.



Gezielte Wirkstofffreisetzung

Y. Bae, S. Fukushima, A. Harada,
K. Kataoka* 4788–4791

Design of Environment-Sensitive Supramolecular Assemblies for Intracellular Drug Delivery: Polymeric Micelles that are Responsive to Intracellular pH Change

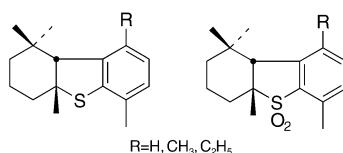


β-Ketoiminliganden stabilisieren Zinkkomplexe: Das dimere Zinkalkylperoxid $[(LL)ZnOOEt]_2$ ($LL = HC\{(CMe)(2,6-iPr_2C_6H_3N)\}_2$) wurde isoliert und strukturell charakterisiert (siehe Bild, Zn grün, N blau, O rot, C grau). Der Komplex, der durch Insertion von Disauerstoff in die Zn-Et-Bindung gebildet wird, ist hoch aktiv in der Epoxidierung von Enonen.

O₂-Insertion und Epoxidierung

J. Lewiński,* Z. Ochal, E. Bojarski,
E. Tratkiewicz, I. Justyniak,
J. Lipkowski 4791–4794

First Structurally Authenticated Zinc Alkylperoxide: A Model System for the Epoxidation of Enones



Extrem widerstandsfähig gegen Hydrodesulfurierung sind Organoschwefelverbindungen biologischen Ursprungs, die in

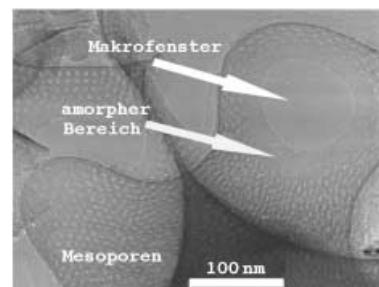
hochentschwefelten Kraftstoffen vorkommen. Eine Serie dieser Verbindungen (Struktur links) wurde massenspektrometrisch und durch NMR-spektroskopische Strukturaufklärung der nach selektiver Oxidation isolierten Sulfone (rechts) charakterisiert.

Schwefelspezies in Kraftstoffen

A. Charrié-Duhaut, C. Schaeffer, P. Adam,*
P. Manuelli, P. Scherrer,
P. Albrecht* 4794–4797

Terpenoid-Derived Sulfides as Ultimate Organic Sulfur Compounds in Extensively Desulfurized Fuels

Eine rein synthetische Methode wird zur Herstellung von hierarchisch geordneten porösen Siliciumdioxidmaterialien in einem Eintopfansatz angewendet. Die hierarchische Ordnung erstreckt sich über drei Längenskalen und umfasst Makroporen (200–800 nm), Verbindungsfenster (70–130 nm) und geordnete mesoporöse Wände (80 nm) mit schmalen Mikroporen (<2 nm) (siehe transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme). Ordnung und Größe werden auf der Makro- und Mesoskala, die Konnektivität auf der Mikroskala gesteuert.



Poröse Siliciumdioxide

T. Sen,* G. J. T. Tiddy, J. L. Casci,
M. W. Anderson* 4797–4801

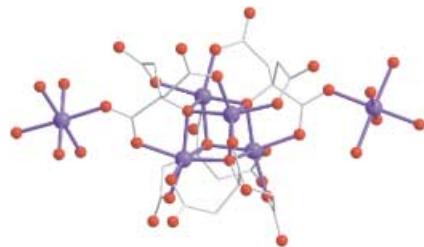
One-Pot Synthesis of Hierarchically Ordered Porous-Silica Materials with Three Orders of Length Scale

Einzelmolekülmagnete

M. Murrie,* S. J. Teat, H. Stoeckli-Evans, H. U. Gudel* — **4801–4804**

Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet

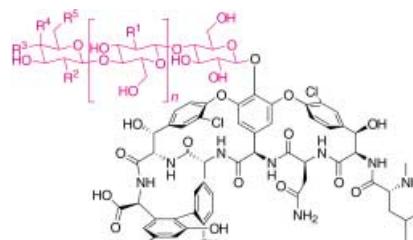
Klein, aber oho! Zitronensäure wurde beim Aufbau eines anionischen Cobalt(II)-Sechskeilclusters (siehe Bild) als Ligandvorstufe eingesetzt. Der Komplex verhält sich wie ein Einzelmolekülmagnet (SMM), wobei sich die Magnetisierung bei 26 K reorientiert. Dies ist die höchste Energiebarriere für SMMs, die kein Mangan enthalten.



Vancomycin-Oligosaccharid-Bibliothek

T. K. Ritter, K.-K. T. Mong, H. Liu, T. Nakatani, C.-H. Wong* — **4805–4808**

A Programmable One-Pot Oligosaccharide Synthesis for Diversifying the Sugar Domains of Natural Products: A Case Study of Vancomycin



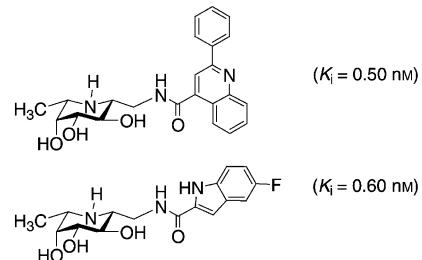
Die bekannt schwierige Glycosylierung von Vancomycin wurde in einem Eintopf-Prozess ausgeführt. Dazu wurde eine Vielzahl von Oligosacchariden synthetisiert und mit dem Aglycon von Vancomycin verknüpft (siehe Formel). Mithilfe dieser Verbindungsbibliothek wurde der Einfluss der Glycosylierung auf die antibiotische Aktivität getestet.

Inhibitoren von α -Fucosidase

C.-Y. Wu, C.-F. Chang, J. S.-Y. Chen, C.-H. Wong,* C.-H. Lin* — **4809–4812**

Rapid Diversity-Oriented Synthesis in Microtiter Plates for In Situ Screening: Discovery of Potent and Selective α -Fucosidase Inhibitors

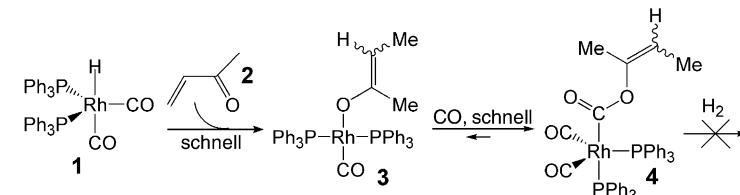
Eine effiziente und einfache Methode im Mikrotiterplattenformat zur Identifizierung potenter und selektiver Inhibitoren von α -Fucosidases wurde entwickelt. Sie beruht auf der Amidbildung einer Fucosojirimycin-Kernstruktur mit Carbonsäuren und anschließendem Inhibierungs-Assay ohne Isolierung des Produkts. Gezeigt sind die Strukturen der beiden potentesten Inhibitoren.



Katalysator-Desaktivierung

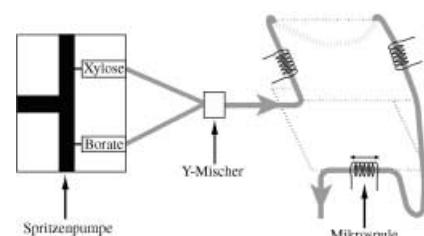
E. B. Walczuk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen* — **4813–4817**

Dormant States of Rhodium Hydroformylation Catalysts: Carboalkoxyrhodium Complex Formed from Enones in the Alkene Feed



Gift für den Katalysator: Die Reaktion von **1**, einem Hydroformylierungskatalysator für 1-Alkene, mit Verunreinigungen wie Dienen und Enonen im Substrat führt zur Desaktivierung: Enon **2** reagiert bevorzugt

mit **1** unter Bildung des unreaktiven Rhodium-Komplexes **4**. Die Hydroformylierungsaktivität wird dadurch zeitweise gehemmt.

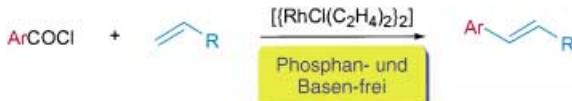


Continuous-Flow-NMR-Spektroskopie

L. Ciobanu, D. A. Jayawickrama, X. Zhang, A. G. Webb, J. V. Sweedler* — **4817–4820**

Measuring Reaction Kinetics by Using Multiple Microcoil NMR Spectroscopy

Kinetische Daten von Reaktionen, die im Sekunden- oder Minutenbereich ablaufen, können durch die Kombination von Continuous-Flow-Reaktionsführung mit NMR-spektroskopischer Analyse erhalten werden. Als Beispiel wurde die Reaktion zwischen Xylose und Borat untersucht (siehe Bild).



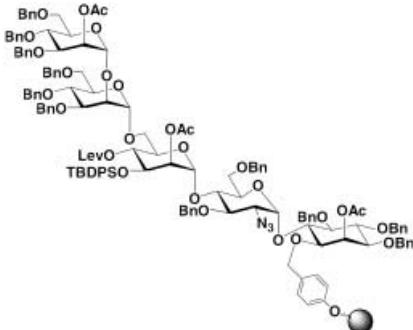
Einfach und gut! Die Rhodium-katalysierte Mizoroki-Heck-Reaktion von Alkenen mit Aroylchloriden führt zu den gewünschten C-C-Kupplungsprodukten –

auch ohne Zusatz von Phosphanliganden oder Basen (siehe Schema). Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen ist ebenfalls unproblematisch.

C-C-Kupplungen

T. Sugihara, T. Satoh, M. Miura,*
M. Nomura _____ 4820–4822

Rhodium-Catalyzed Mizoroki–Heck-Type Arylation of Alkenes with Aroyl Chlorides under Phosphane- and Base-Free Conditions



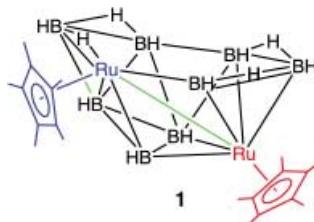
Die konservierte Pseudo-Pentasaccharid-Struktur, die in allen bekannten Glycosylphosphatidylinositol (GPI)-Ankern vorkommt, konnte an der Festphase aufgebaut werden. Besonders wichtig sind hierbei eine neue Verknüpfungsmethode und eine optimierte Entschützungs-Glycosylierungs-Sequenz. Ausgehend von einer Vorstufe mit orthogonalen Schutzgruppen an den Hauptverzweigungsstellen gelingt die Synthese verschiedenartiger GPI-Glycanstrukturen.

Festphasensynthese von Glycolipiden

N.-C. Reichardt,
M. Martín-Lomas* _____ 4822–4825

A Practical Solid-Phase Synthesis of Glycosylphosphatidylinositol Precursors

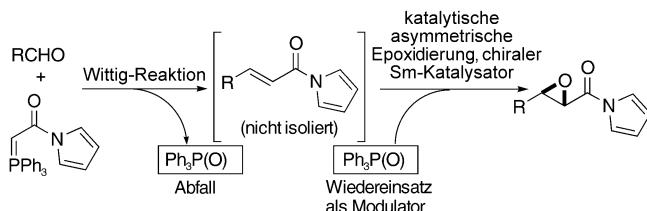
Fremdkörper im Boranskelett: Bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{B}_4\text{H}_8]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit $\text{BH}_3\text{-THF}$ entstehen $[(\text{Cp}^*\text{RuH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_8]$ und das elektronendefiziente $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{B}_8\text{H}_{12}]$ (**1**) mit 10 bzw. 11 Skelett-Elektronenpaaren (sep.). **1** hat das Gerüst des 12-sep-Clusters $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Eine Diamond-Square-Diamond-Umlagerung ermöglicht eine Ru-Ru-Wechselwirkung (grün) zwischen den chemisch unterschiedlichen $\{\text{Cp}^*\text{Ru}\}$ -Fragmenten, die ein Ru- t_{2g} -Orbital beansprucht (siehe Bild).



Metallaborane

S. Ghosh, A. M. Beatty,
T. P. Fehlner* _____ 4826–4828

Transition-Metal Variation as a Probe of the Origins of Hypoelectronic Metalla-boranes: Eight- and Ten-Vertex Open Ruthenaboranes



Abfall unerwünscht: Einen effizienten Eintopfzugang zu optisch aktiven Epoxidien mit 96 bis 99.5 % ee ausgehend von einer Vielzahl an Aldehyden bietet der im Schema vorgestellte sequenzielle Prozess, der das Begleitprodukt $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ einer Wittig-Reaktion als Modulator für den

Samariumkatalysator der asymmetrischen Epoxidierung des konjugierten *N*-Acylpyrrol-Wittig-Produkts nutzt. Die *N*-Acylpyrrol-Funktionalität ist für die hohe Reaktivität und die beobachtete Selektivität entscheidend. R = Alkyl, Aryl, Vinyl.

Asymmetrische Epoxidierung

T. Kinoshita, S. Okada, S.-R. Park,
S. Matsunaga,
M. Shibasaki* _____ 4828–4832

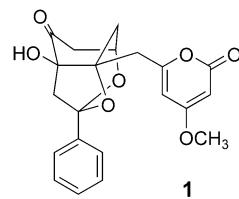
Sequential Wittig Olefination–Catalytic Asymmetric Epoxidation with Reuse of Waste $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$: Application of α,β -Unsaturated *N*-Acyl Pyrroles as Ester Surrogates

Polyketid-Totalsynthese

S. Kirsch, T. Bach* **4833–4835**

Totalsynthese von (+)-Wailupemycin B

Eine hohe Dichte von funktionellen Gruppen verlangt nach einer ausgeklügelten Schutzgruppenstrategie. Ein Beispiel hierfür liefert die stereoselektive Totalsynthese von Wailupemycin B (**1**), das ausgehend von (+)-Carvon in einer Gesamtausbeute von 6% hergestellt wurde. Schlüssel zum Erfolg der Synthese sind neben dem gezielten Einsatz von orthogonalen Schutzgruppen gut vorbereitete, stereoselektive C-C-Verknüpfungs-

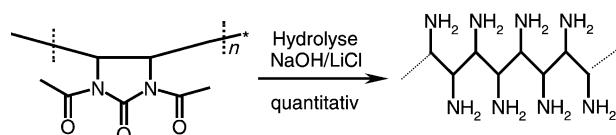


reaktionen an Cyclohexanonen und der Einsatz verlässlicher Methoden zur Oxidation von Alkoholen.

Hochfunktionalisierte Polykationen

M. Klapper,* C. Hamciuc,
R. Dyllick-Brenzinger,*
K. Müllen* **4835–4838**

Poly(methylenamin) – Synthese eines Polymers mit der höchstmöglichen Zahl an Aminogruppen an einer polymeren Hauptkette



Mehr geht nicht: Vorgestellt wird die Synthese eines Polymers, das eine Aminogruppe an jedem Kohlenstoffatom der Polymerhauptkette trägt (siehe Schema).

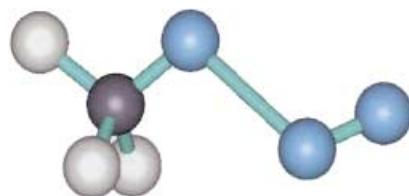
Das Produkt, Poly(methylenamin), weist die bislang höchste Zahl an Aminofunktionen in einer Polymerhauptkette auf.

Bildung von Trioxypyradikalen

S. von Ahsen,* H. Willner,*
J. S. Francisco* **4838–4841**

Das Trifluormethyltrioxypyradikal, CF₃OOO

Drei O aufgereiht: Das Trifluormethyltrioxypyradikal (CF₃OOO; siehe Molekülstruktur) entsteht bei der Vakuum-Blitzthermolyse von CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ oder CF₃OC(O)OOOCF₃ in einem Überschuss Sauerstoff. Die Reaktionsprodukte werden als Matrix bei tiefen Temperaturen isoliert.

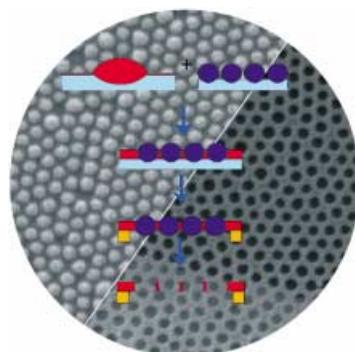


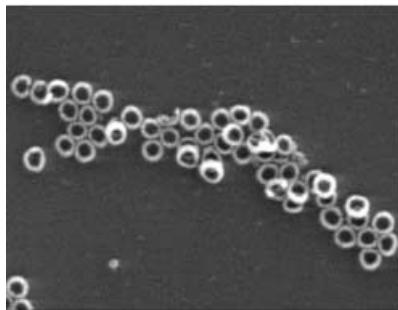
Benetzung von Oberflächen

H. Xu, W. A. Goedel* **4842–4844**

Von partikelassistierter Benetzung zu freitragenden porösen Membranen

Perforierte Polymere: Eine normalerweise nichtbenetzbare Flüssigkeit kann eine mesoskopische Benetzungsschicht auf einer Wasseroberfläche bilden, wenn sie mit geeigneten Partikeln gemischt wird. Durch photochemisches Vernetzen der Flüssigkeit und Übertragung auf Metallnetzchen oder poröse Träger werden freitragende Kompositmembranen erhalten. Nach Entfernen der Partikel bleiben poröse Membranen mit einheitlicher Porengröße und hoher Porosität zurück (siehe Schema).



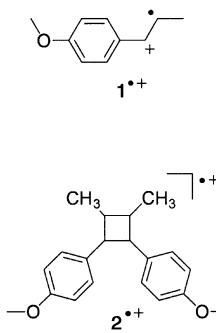


Ringe und andre Dinge: Vorgestellt wird eine Methode zur Herstellung einheitlicher mesoskopischer Titandioxid-Ringe, die entweder in einem periodischen Muster auf einem Substrat gebunden, zu einer freitragenden Membran verknüpft oder als isolierte Partikel dispergiert werden können (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer eingedunsteten Lösung). Das Verfahren beruht auf der selektiven Benetzung der inneren Oberfläche einer porösen Membran, die durch Abformung von Partikeln hergestellt wurde.

Templatsynthese von Mikroringen

H. Xu, W. A. Goedel* 4845–4848

Mesoskopische Ringe durch kontrollierte Benetzung poröser Membranen



Online gekoppelt mit einem Mikroreaktionssystem erweist sich die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) als eine nützliche Methode zur Untersuchung von Reaktionen in Lösung und zum direkten Nachweis der reaktiven Zwischenstufen. Bei einer präparativ wichtigen Radikalkation-Kettenreaktion, der Dimerisierung von *trans*-Anethol zum Cyclobutan-Derivat, wurden jetzt die transienten Radikalkationen **1•+** und **2•+** durch MS/MS-Methoden eindeutig nachgewiesen.

Nachweis transienter Radikale

S. Meyer, R. Koch,
J. O. Metzger* 4848–4851

Untersuchung von reaktiven Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen in Lösung mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie: Radikalkation-Kettenreaktionen



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.

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

43/2003 16. Oktober Erscheinungstermin: 10. November
44/2003 23. Oktober Erscheinungstermin: 11. November

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

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

Service

Stichwortregister 4852

Autorenregister 4853

Vorschau 4855

Berichtigung

In der Zeitschrift „Catalytic Asymmetric Allylation of Hydrazono Esters in Aqueous Media by Using ZnF₂-Chiral Diamine“ von S. Kobayashi et al. (*Angew. Chem.*

2003, 115, 4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3927) muss der Eintrag in Tabelle 2, Spalte 2, letzte Zeile nicht 8-MeO-2-naphthyl (12), sondern 3-MeO-2-

naphthyl (12) lauten. Die Autoren bitten, diesen Fehler zu entschuldigen.



WILEY-VCH ist ein erfolgreicher und expandierender internationaler Verlag innerhalb der Wiley-Verlagsgruppe. Hauptstadt ist Weinheim an der Bergstraße.

Für unsere erfolgreiche Zeitschrift "Angewandte Chemie" suchen wir schnellstmöglich eine/n

Chemiker/in

der/die den Berufseinstieg als **Redakteur/in** in einem Wissenschaftsverlag realisieren möchte.

Zu den Aufgaben gehören

- die Manuskriptbearbeitung (Redigieren)
- die Umbruchkontrolle
- Pflege von Autorkontakten

Sie haben Ihr Chemiestudium erfolgreich mit Promotion abgeschlossen. Ihre Englischkenntnisse sind idealerweise bei längeren Auslandsaufenthalten perfektioniert worden. Sie sind versiert im Umgang mit MS-Office-Anwendungen und sorgfältiges Arbeiten macht Ihnen Spaß. Darüber hinaus sind Sie teamfähig, kommunikativ und bereit, sich überdurchschnittlich zu engagieren.

Interesse?

Dann bewerben Sie sich bitte bei:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA
Human Resources, Christiane Rabe
Boschstrasse 12
D-69451 Weinheim

e-mail: Crabe@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**

The place to be

<http://www.wiley-vch.de>