

Angewandte EarlyView®

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

D. Stamou,* C. Duschl, E. Delamarche,
H. Vogel*: **Self-Assembled Microarrays of Attoliter
Molecular Vessels**
DOI: 10.1002/ange.200351866
Online veröffentlicht: 5. November 2003

X. Gao, T. Frisčić, L. R. MacGillivray*: **Supramolecular Construction of Molecular Ladders in the Solid State**
DOI: 10.1002/ange.200352713
Online veröffentlicht: 5. November 2003

S. L. Tripp, R. E. Dunin-Borkowski, A. Wei*: **Flux Closure in Self-Assembled Cobalt Nanoparticle Rings**
DOI: 10.1002/ange.200352825
Online veröffentlicht: 5. November 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.

Tagungsberichte

Chemie und Biologie von
Nucleinsäuren ————— 5542–5543

J. Kurreck

Bücher

What Einstein Told His Cook ————— 5544	Robert L. Wolke, Marlene Parrish	rezensiert von P. Weyerstahl
De Artes Chemiae ————— 5544	Lothar Beyer, Rainer Behrends	rezensiert von R. Zott, G. Boeck
Fälscher, Schwindler, Scharlatane ————— 5545	Heinrich Zankl	rezensiert von H. Hopf
What's Cooking in Chemistry? ————— 5546	H. P. Bell, T. Feuerstein, C. E. Güntner S. Hölsken, J. K. Lohmann	rezensiert von G. Märkl

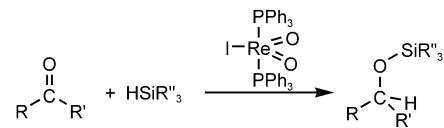
Highlights

Hydrosilylierungen

W. R. Thiel* ————— 5548–5550

Auf dem Weg zu neuartigen Katalysatoren:
Komplexe von Übergangsmetallen in
hohen Oxidationsstufen vermitteln
Reduktionen

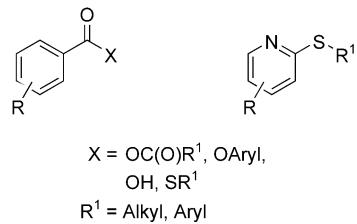
Überraschung! Wegen seines Rhodium(v)-Zentrums, das zwei terminale Oxo-Liganden trägt, erscheint $[ReI(O)_2(PPh_3)_2]$ auf den ersten Blick eher wie ein Sauerstoffübertragungsreagens. Der Komplex ist jedoch ein neuartiger Katalysator für eine Reduktion: die



Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen (siehe Schema).

Kurzaufsätze

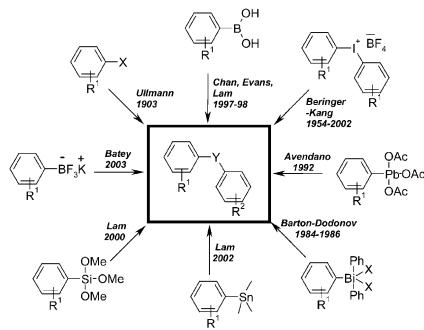
Neu im Sortiment: Nicht nur Halogenaromaten, sondern auch Arylcabsonsäuren und Heteroarylthioether (siehe Bild) können Palladium-katalysiert gekuppelt werden. Das Substratspektrum wird breiter, gleichzeitig werden die Katalysatorsysteme einfacher. Bei Reaktionen mit Carbonsäurederivaten können gezielt auch Produkte mit Carbonylfunktion erhalten werden.



Kreuzkupplungen

A. Zapf* — 5552–5557

Neue Substrate für Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Aromaten



Eine Frage der Technik: Die Entwicklung neuer stöchiometrischer und katalytischer Varianten der Kupfer-vermittelten Arylierung von Heteroatomen (siehe Bild) ist besonders für Synthesechemiker von großem Interesse. Unter diesem Gesichtspunkt diskutieren die Autoren anhand von Beispielen die Bandbreite geeigneter Substrate und Aryldonoren sowie die Wahl des richtigen Katalysatorsystems.

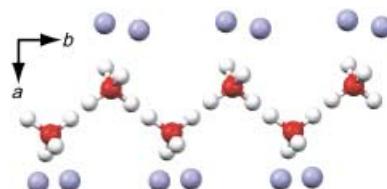
Aufsätze

Ullmann-Kondensation

S. V. Ley, A. W. Thomas* — 5558–5607

Moderne Synthesemethoden: Kupfer-vermittelte C(Aryl)-O-, C(Aryl)-N- und C(Aryl)-S-Verknüpfungen

Protonenleiter: Ketten aus Wassermolekülen spielen eine wichtige Rolle bei der Permeation von Protonen durch Transmembranproteine. Berichtet wird über die Kristallstrukturen, ^2H - und ^{17}O -Festkörper-NMR-Spektren und kalorimetrische Untersuchungen zweier Imidazolhydrate, die endlose eindimensionale Ketten aus Wassermolekülen stabilisieren (siehe Bild; N blau, O rot, H weiß). Die ^2H -NMR-



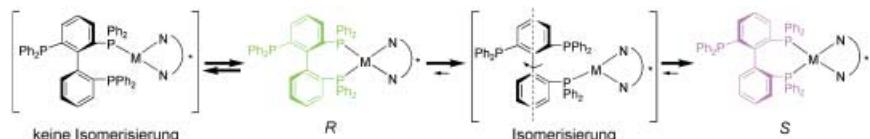
Spektren weisen auf eine unterschiedliche Umorientierungsdynamik der Wassermoleküle in beiden Verbindungen hin.

Zuschriften

Eindimensionale Wasser-Ketten

L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan* — 5610–5613

Structures and Solid-State Dynamics of One-Dimensional Water Chains Stabilized by Imidazole Channels



Chiralitätskontrolle durch chirale Diamine: In Gegenwart des Diamins dm-dabn erfolgt Isomerisierung enantiomerenreiner Ru-triphos-Komplexe (siehe Schema). Hingegen lässt sich der dm-

dabn-Ligand bei Raumtemperatur ohne Racemisierung gegen dopen austauschen. dm-dabn = 3,3'-Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl, dopen = 1,2-Diphenylethylendiamin.

Atropisomerie

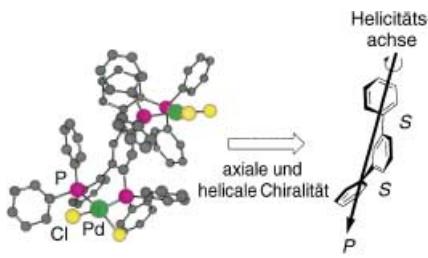
K. Aikawa, K. Mikami* — 5613–5616

Atropos but Achiral Tris(phosphanyl)-biphenyl Ligands for Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation

Atropisomerie und Helicität

K. Aikawa, K. Mikami* — 5616–5619

Helical Chirality Control of Palladium Complexes That Bear a Tetrakis(phosphanyl)terphenyl Ligand: Application as Asymmetric Lewis Acid Catalysts

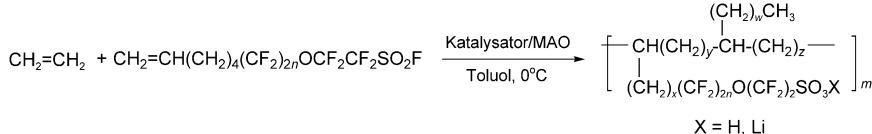


Axiale und helicale Chiralität zeigen Metallkomplexe mit einem neuartigen Tetrakis(phosphanyl)terphenyl-Liganden (tetraphos, siehe Bild). Pd-Komplexe, deren Enantiomerenreinheit durch Diaminliganden kontrolliert werden kann, wurden als Katalysatoren der Carbonyl-En-Reaktion eingesetzt.

Supersaure Katalysatoren

Z.-Y. Yang,* L. Wang,* N. Drysdale, M. Doyle, Q. Sun, S. K. Choi 5620–5622

Benign by Molecular Design: Active Polymeric Super-Acid Catalysts and Highly Conductive Polymeric Lithium Electrolytes



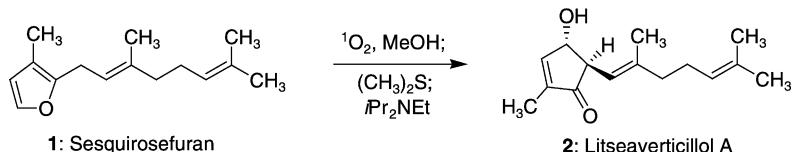
Durch Feinabstimmung der Katalysatoren (Palladium- oder Nickel- α -diimin) und der Polymerisationsbedingungen lassen sich die Strukturen von Copolymeren aus Ethylen und α -olefinischen Fluorsulfonaten gezielt einstellen (siehe Schema, MAO = Methylalumoxan). Die erhaltenen

polymeren Säuren wirken als homogene und heterogene supersaure Katalysatoren bei wichtigen industriellen Reaktionen. Ihre Lithiumsalze kommen wegen ihrer ausgezeichneten Ionenleitfähigkeiten und mechanischen Eigenschaften für Anwendungen in Lithiumbatterien in Betracht.

Naturstoff-Synthesen

G. Vassilikogiannakis,* M. Stratakis* 5623–5626

Biomimetic Total Synthesis of Litseaverticillols A, C, D, F, and G: Singlet-Oxygen-Initiated Cascades



Wie schützt sich die Natur gegen HIV? Durch Litseaverticillol A (2) und C, die ausgehend von Sesquirosefuran (1) in einer schnellen und effizienten biomimetischen Totalsynthese zugänglich sind. Maßgeblich hierbei ist eine chemo- und

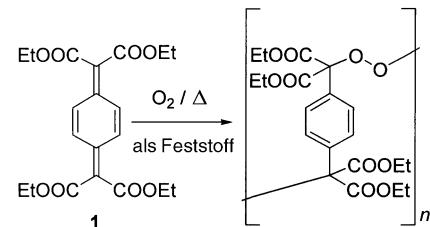
stereoselektive Reaktionssequenz, die durch Singulette-sauerstoff eingeleitet wird (siehe Schema). Litseaverticillol D, F und G erhält man aus Litseaverticillol A durch regioselektive En-Reaktion mit $^1\text{O}_2$.

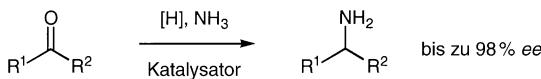
Festkörperreaktionen

S. Nomura, T. Itoh,* M. Ohtake, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, M. Miyata 5626–5630

Polymerization by Insertion of Molecular Oxygen into Crystals of 7,7,8,8-Tetrakis-(ethoxycarbonyl)quinodimethane

Gleiten durch das Gitter: Molekularer Sauerstoff reagiert in einem Radikalmechanismus mit Kristallen des Chinodimethans **1** zu einem hochkristallinen alternierenden Copolymer. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass die einzigartige Anordnung von **1** im Kristall für die Copolymerisation entscheidend ist.





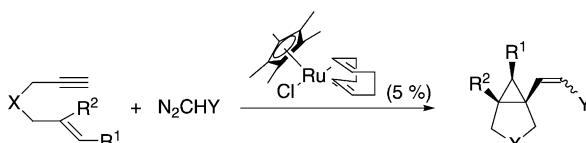
Ammoniumformiat als Wasserstoffquelle kennzeichnet die hier vorgestellte katalytische asymmetrische reduktive Ketonaminierung (Leuckart-Wallach-Reaktion). Die Reaktion verläuft in Methanol glatt in Gegenwart von Ir-, Rh- und Ru-Katalysatoren.

Nach hydrolytischer Aufarbeitung wurden mit $[(R)\text{-tol-binap}]\text{RuCl}_2$ als Katalysator primäre Amine in guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten erhalten (siehe Schema). $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$.

Asymmetrische Aminierung

R. Kadyrov,* T. H. Riermeier **5630–5632**

Highly Enantioselective Hydrogen-Transfer Reductive Amination: Catalytic Asymmetric Synthesis of Primary Amines



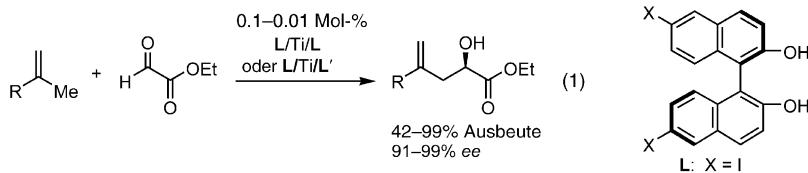
Drei C-C-Kupplungen und eine Cyclopanierung erfolgen bei der durch $[\text{RuCl}(\text{cod})\text{C}_5\text{Me}_5]$ ($\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$) vermittelten Reaktion von 1,6-Eninen mit

einem Überschuss an Diazoalkanen zu 1-Alkenylbicyclo[3.1.0]hexanderivaten (siehe Schema; $X = O, NTs$; $Y = CO_2Et$; $R^1 = H, Me$; $R^2 = H$; $Ts = p\text{-Toluolsulfonyl}$).

Enin-Cyclisierung

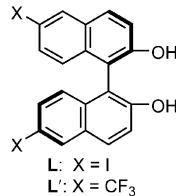
F. Monnier, D. Castillo, S. Dérien, L. Toupet, P. H. Dixneuf* **5632–5635**

Addition of Diazoalkanes to Enynes Promoted by a Ruthenium Catalyst: Simple Synthesis of Alkenyl Bicyclo[3.1.0]hexane Derivatives



Ein Glyoxylatester wurde mit einer Reihe von Olefinen unter nahezu lösungsmittelfreien Bedingungen in Gegenwart geringer Mengen eines chiralen Katalysators (0.1–0.01 Mol-%) in einer milden

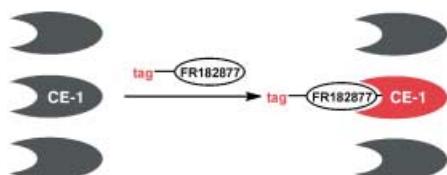
enantioselektiven Carbonyl-En-Reaktion umgesetzt. Die α -Hydroxyester entstehen in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten [Gl. (1)].



Katalytische Carbonyl-En-Reaktion

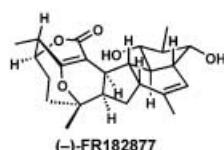
Y. Yuan, X. Zhang, K. Ding* **5636–5638**

Quasi Solvent-Free Enantioselective Carbonyl-Ene Reaction with Extremely Low Catalyst Loading



Durch Aktivitätsprofiling und Reportergruppenmarkierung wurde die Carboxylesterase-1 (CE-1) als spezifisches Target des natürlichen Lactons $(-) \text{-FR182877}$ identifiziert (siehe Schema; tag Reporter-

gruppe). Die gezielte Modifizierung des Naturstoffs kann nun zur Entwicklung aktiverer CE-1-Inhibitoren genutzt werden.



Chemische Biologie

G. C. Adam, C. D. Vanderwal, E. J. Sorensen,* B. F. Cravatt* **5638–5642**

$(-) \text{-FR182877}$ Is a Potent and Selective Inhibitor of Carboxylesterase-1

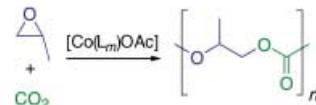


Polycarbonat-Synthese

Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee,
G. W. Coates* ————— 5642–5645

Cobalt-Based Complexes for the Copolymerization of Propylene Oxide and CO₂: Active and Selective Catalysts for Polycarbonate Synthesis

Kohlendioxid wäre ein idealer Rohstoff für die chemische Synthese, stünde seine thermodynamische Stabilität nicht einer Verwendung in größerem Umfang im Wege. Hier werden aktive Cobalt-Katalysatoren für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂ beschrieben (siehe Schema), die Polycarbonat mit ausge-

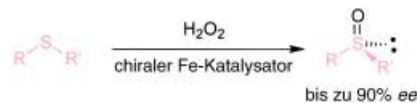


zeichneter Regioselektivität und ohne cyclische Carbonate als Nebenprodukte liefern.

Fe-katalysierte Oxidation

J. Legros, C. Bolm* ————— 5645–5647

Iron-Catalyzed Asymmetric Sulfide Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide



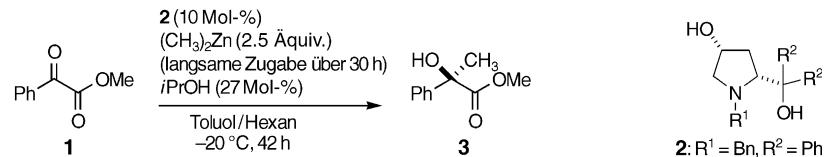
Ein Eisen im Feuer: Alkylarylsulfide lassen sich Fe-katalysiert mit guter Enantioselektivität zu den entsprechenden Sulfonen oxidieren (siehe Schema). Als Oxidationsmittel dient Wasserstoffperoxid (30-proz. wässrige Lösung).



Asymmetrische Keton-Alkylierung

K. Funabashi, M. Jachmann, M. Kanai,
M. Shibasaki* ————— 5647–5650

Multicenter Strategy for the Development of Catalytic Enantioselective Nucleophilic Alkylation of Ketones: Me₂Zn Addition to α -Ketoesters



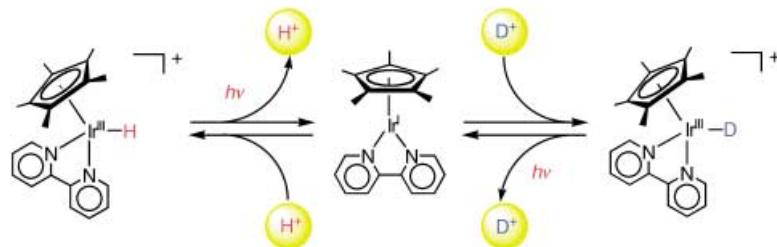
Die Anordnung der Heteroatome ist essenziell für die Aktivität und Enantioselektivität des Katalysators **2** bei der Addition von Me₂Zn an α -Ketoester wie **1** (siehe Gleichung). In Gegenwart einer

katalytischen Menge iPrOH wurden α -Hydroxyester wie **3** mit bis zu 96% ee erhalten. Der Alkohol dient dazu, die katalytisch aktive monomere Spezies zu erzeugen.

H-D-Austausch in angeregtem Hydrid

T. Suenobu, D. M. Guldi,* S. Ogo,
S. Fukuzumi* ————— 5650–5653

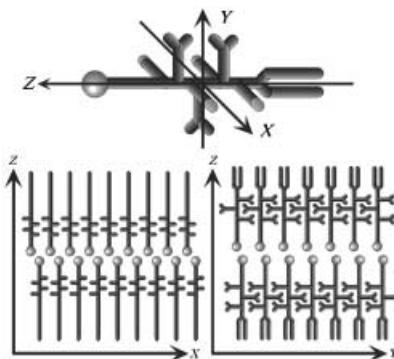
Excited-State Deprotonation and H/D Exchange of an Iridium Hydride Complex



Laserpulsbestrahlung des Hexafluorophosphatsalzes von [Cp*Ir^{III}(bpy)H]⁺ (**1**; Cp* = η⁵-C₅Me₅, bpy = 2,2'-Bipyridin) führt zur Deprotonierung im angeregten

Zustand und liefert die konjugierte Base [Cp*Ir^I(bpy)]. Der H-D-Austausch von **1** erfolgt auch bei kontinuierlicher Bestrahlung von **1** in [D₄]Methanol (siehe Bild).

Hierarchische Selbstorganisation: Freitragende elastische Filme können nicht nur von Makromolekülen, sondern auch von Amphiphilen aufgebaut werden; diese enthalten aus drei oder vier Leucineinheiten bestehende Peptidbereiche mit β -Faltblattstruktur. Die Amphiphilmoleküle aggregieren, indem die Leucinseitenketten eine reißverschlussartige Anordnung bilden (siehe Bild).

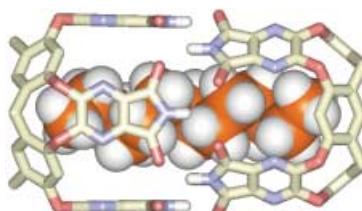


Elastische Filme

N. Yamada,* T. Komatsu, H. Yoshinaga, K. Yoshizawa, S. Edo, M. Kunitake ————— **5654 – 5657**

Self-Supporting Elastic Film without Covalent Linkages as a Hierarchically Integrated β -Sheet Assembly

Auf den Dreh kommt es an: Beim Einbau eines langkettigen Kohlenwasserstoffs während der Selbstorganisation zylindrischer Kapseln, deren Hohlraumöffnung durch acht Benzolringe verlängert ist, induzieren die zusätzlichen π -Oberflächen eine helicale Konformation der Kette, sodass eine vollständige Verkapselung resultiert (siehe Bild).

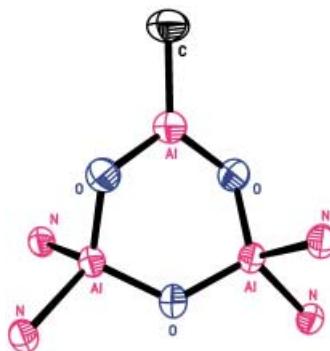


Einschlusskomplexe

A. Scarso, L. Trembleau, J. Rebek, Jr.* ————— **5657 – 5660**

Encapsulation Induces Helical Folding of Alkanes

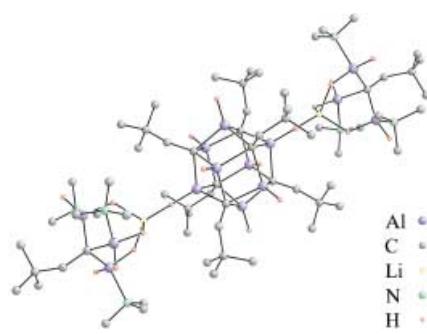
Aktivatoren für Polymerisationskatalysatoren: Die Synthese der bis dato unbekannten Spezies $[(\text{LAI}(\text{OH}))_2(\mu\text{-O})] \cdot 0.5 (\text{C}_7\text{H}_8)\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (**1**; L = HC[(CMe)(2,6-iPr₂C₆H₃N)]₂) wird beschrieben. Umsetzung der Brönsted-sauren OH-Gruppen von **1** mit Me₂AlH führt zu dem trimeren Alumoxan $[(\text{LAI})_2(\text{MeAl})(\mu\text{-O})_3] \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ mit dreifach koordinierten Al-Zentren (siehe Struktur des zentralen Rings). Verbindungen dieses Typs kommen als Aktivatoren für Olefinpolymerisationskatalysatoren infrage.



Alumoxane

G. Bai, H. W. Roesky,* J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt ————— **5660 – 5664**

Synthesis, Structural Characterization and Reaction of the First Terminal Hydroxide-Containing Alumoxane with an $[(\text{Al}(\text{OH}))_2(\mu\text{-O})]$ Core



Das erste Carbaalanat besteht aus einem Carbaalan-Dianion, $[(\text{AlH})_8(\text{CCH}_2t\text{Bu})_6]^{2-}$, das über Hydridbrücken an zwei Lithium-Ionen auf gegenüberliegenden Seiten des Clusters angeordnet ist (siehe Abbildung). Zusätzlich sind die Lithiumionen jeweils an eine neutrale $[t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\text{-NMe}_3)_3]$ -Einheit koordiniert. In dieser Anordnung verhindert das Lithiumion die Kondensation der $[t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\text{-NMe}_3)_3]$ -Einheiten.

Clusterverbindungen

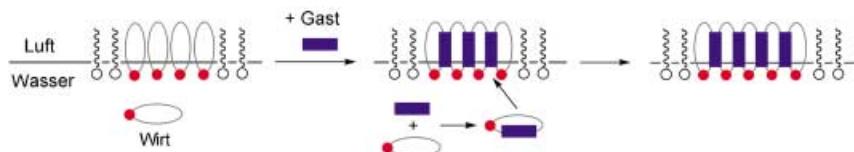
A. Stasch, H. W. Roesky,* P. von R. Schleyer, J. Magull ————— **5665 – 5667**

Ein dreifach AlH₂-koordiniertes Kohlenstoffatom als Teil eines Carbaalanats

Künstliche Adrenalinrezeptoren

O. Molt, T. Schrader* ————— 5667 – 5671

Hochempfindliche Erkennung von Substraten adrenerger Rezeptoren an der Luft-Wasser-Grenzschicht



Amphiphile Eigenschaften sorgen dafür, dass ein künstlicher Adrenalinrezeptor ähnlich wie das natürliche Vorbild in Lipidmonoschichten eingelagert wird. Dort bildet er selbstorganisiert große Domänen, die mithilfe von Langmuir-Blodgett-Techniken untersucht wurden.

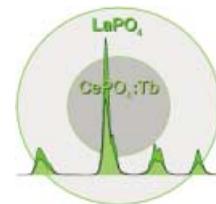
Die Einlagerung des makrocyclischen Rezeptors führt zu deutlich besserer Empfindlichkeit und Selektivität als in Lösung: Monoschichten mit Rezeptormolekülen unterscheiden hoch selektiv zwischen strukturell sehr ähnlichen Substraten adrenerger Rezeptoren.

Kern-Schale-Partikel

K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase* ————— 5672 – 5675

Mit einer Quantenausbeute von 70% grün lumineszierende $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikel mit einer Schale aus LaPO_4

Bei nanokristallinen Leuchtstoffen bis vor kurzem nicht für realisierbar gehaltene Gesamtquantenausbeuten wurden bei Kern-Schale-Partikeln aus $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ und LaPO_4 erreicht (siehe Bild). Da die Schale aus LaPO_4 Energieverluste an der Teilchenoberfläche verringert, zeigen transparente Lösungen dieser homogenen dispergierbaren Partikel trotz der geringen



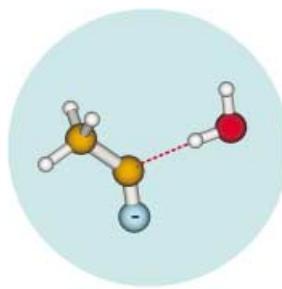
Teilchengröße von nur 8 nm eine sehr intensive Photolumineszenz.

Reaktionsmechanismen

O. P. Balaj, I. Balteanu, B. S. Fox-Beyer, M. K. Beyer*, V. E. Bondybey* ————— 5675 – 5677

Addition eines Wasserstoffatoms an Acetonitril durch hydratisierte Elektronen in Nanotropfchen

Nanotropfchen, die hydratisierte Elektronen enthalten, liefern ergänzende Informationen zum Standardverfahren der Pulsradiolyse. 25 Jahre nach der ersten Beobachtung der Reaktion des hydratisierten Elektrons mit Acetonitril in Lösung wird das Produkt in einem Gasphasenexperiment als das Wasserstoffaddukt identifiziert. Das Bild zeigt ein solvensstabilisiertes Radikal anion, das als reaktive Zwischenstufe vorgeschlagen wird.



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 **5680**

Autorenregister **5681**

**Inhalt der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **5678 – 5679**

Vorschau **5683**