

Angewandte EarlyView®

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

N. Gommermann, C. Koradin, K. Polborn, P. Knochel*: Eine enantioselektive, Kupfer(II)-katalysierte Drei-Komponenten-Reaktion zur Synthese von Propargylaminen

DOI: 10.1002/ange.200352578
Online veröffentlicht: 11. November 2003

J. M. C. A. Kerckhoffs, F. W. B. van Leeuwen, A. L. Spek, H. Kooijman, D. N. Reinhoudt,*, M. Crego-Calama*: Regulatory Strategies in the Complexation and Release of a Noncovalent Guest Trimer by a Self-Assembled Molecular Cage

DOI: 10.1002/ange.200352733
Online veröffentlicht: 11. November 2003

S. Quideau,*, M. Jourdes, C. Saucier, Y. Glories, P. Pardon, C. Baudry: DNA Topoisomerase Inhibitor Acutissimin A and Other Flavano-Ellagitannins in Red Wine

DOI: 10.1002/ange.200352089
Online veröffentlicht: 11. 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.

Nachruf

Virgil Boekelheide (1919–2003) — 5698 Von Alkaloiden zum Superphan

Henning Hopf

Bücher

Biophysical Chemistry: Membranes and Proteins — 5699

Richard H. Templer, Robin J. Leatherbarrow

rezensiert von W. Binder

Cell Membrane — 5699

Yoshihito Yawata

rezensiert von C. Steinem

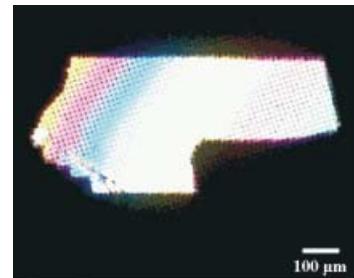
Highlights

Kristall-Engineering

D. Braga* — 5702–5704

Biologisch „inspiriertes“ Design von mikrostrukturierten Einkristallen

Kristallklar? Noch viele Fragen sind zu beantworten, bis die Geheimnisse der Kristallisation alle verstanden sind. Zu den bemerkenswerten Fortschritten auf dem Weg dahin gehört die Einführung von geordneten funktionalisierten Templaten zur Herstellung von orientierten Einkristallen (siehe Bild eines mikrostrukturierten Calcitkristalls im polarisierten Licht).

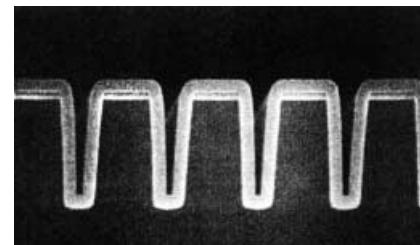


Kurzaufsätze

Mikroelektronik

M. Leskelä,* M. Ritala — 5706–5713

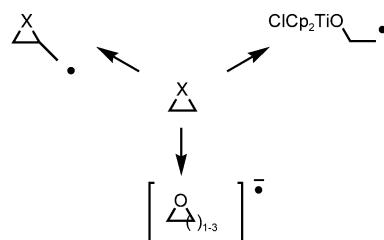
Chemie der Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition): jüngste Entwicklungen



Schritt für Schritt: Der selbstkontrollierende Mechanismus der Atomlagenabscheidung (ALD) ermöglicht die Fertigung von reinen, hoch permittiven Oxiden für Gate-Dielektrika sowie von Metallfilmen für elektrische Schaltungen. Das Bild zeigt eine 300 nm dicke Al_2O_3 -Schicht, die mit ALD auf ein gerastertes Si-Substrat aufgebracht wurde.

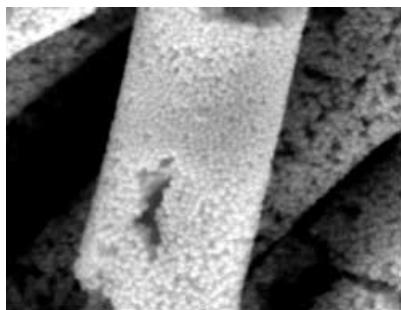
Aufsätze

Ein beträchtliches Potenzial für die organische Synthese haben die ungewöhnlichen Radikale, die durch Ringöffnung von Heterocyclen entstehen. Je nach Reaktionsbedingungen können gespannte Heterocyclen effizient zu drei verschiedenen Arten wertvoller radikalischer Intermediate umgesetzt werden (siehe Schema; X=O, NR). Zahlreiche Anwendungen bei der Synthese komplexer Moleküle unterstreichen den Wert dieser Methode.

**Radikale durch Heterocyclen-Öffnung**

A. Gansäuer,* T. Lauterbach,
S. Narayan _____ 5714–5731

Gespannte Heterocyclen in der Radikalchemie

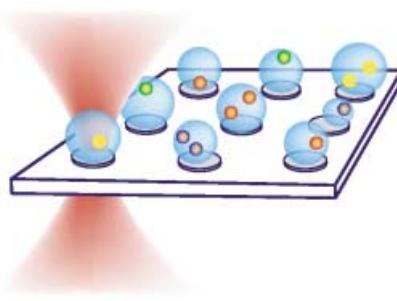


Goldige Röhrchen: Bei der Herstellung neuartiger stromleitender Röhren aus Goldnanopartikeln dienen die Poren von oberflächenmodifizierten nanoporösen Aluminiumoxidmembranen als Template. Die Nanopartikel lagern sich unter Flussbedingungen an die Porenwände an und aggregieren dort selbstorganisiert. Durch Auflösen der Membran erhält man die freien, formstabilen Nanoröhren (siehe Bild).

Zuschriften**Nanostrukturen**

M. Lahav, T. Sehayek, A. Vaskevich,
I. Rubinstein* _____ 5734–5737

Nanoparticle Nanotubes

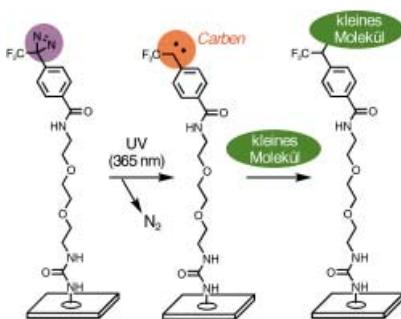


Mikroarrays aus dicht angeordneten Attoliter-Einheiten (siehe Bild) können parallel und einfach binnen weniger Minuten durch biologische Erkennung von nanometergroßen Komponenten erzeugt werden. Diese ultrakleinen Volumina ermöglichen die Lokalisierung von Einzelmolekülen, das Screening (bio)chemischer Eigenschaften und die Steuerung räumlich fixierter Reaktionen.

Vesikel-Mikroarrays

D. Stamou,* C. Duschl, E. Delamarche,
H. Vogel* _____ 5738–5741

Self-Assembled Microarrays of Attoliter Molecular Vessels



Eine Bibliothek auf dem Glasplättchen: Eine Vielzahl kleiner Moleküle, darunter komplexe Naturstoffe, lassen sich mithilfe einer Photoaffinitätsreaktion auf Glasplättchen aufbringen (siehe Bild), wo sie weiterhin mit den relevanten Bindeproteinen wechselwirken können. Dieses Immobilisierungsverfahren erfordert keine spezifische funktionelle Gruppe und kann auch bei einer Bibliothek kleiner Moleküle angewendet werden.

Mikroarrays

N. Kanoh, S. Kumashiro, S. Simizu,
Y. Kondoh, S. Hatakeyama, H. Tashiro,
H. Osada* _____ 5742–5745

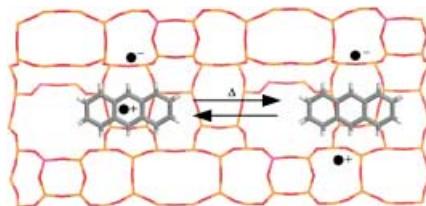
Immobilization of Natural Products on Glass Slides by Using a Photoaffinity Reaction and the Detection of Protein–Small-Molecule Interactions

Zeolithe

H. Vezin, A. Moissette,*
C. Brémard _____ 5745–5749

Temperature-Dependent Interconversion of an Anthracene Radical Cation/Electron Moiety to an Electron–Hole Pair in the Pores of Al-ZSM-5 Zeolites

Erfolgreich einfangen: Die reversible Interkonversion zwischen einem Anthracen-Radikalkation samt ausgestoßenem Elektron und einem Elektron-Loch-Paar ließ sich im sauren Zeolith Al-ZSM-5 thermisch induzieren. Die Hohlräume des porösen Materials erleichtern die Anthracen-Ionisierung bei Raumtemperatur und die Bildung des Elektron-Loch-Systems bei leichtem Erhitzen.



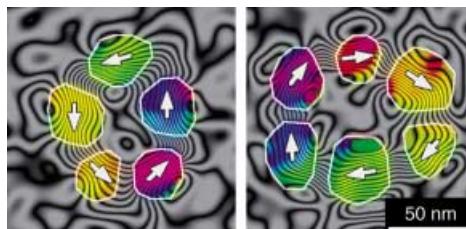
● - = eingefangenes Elektron
● + = Elektronenmangelstelle im Radikalkation oder Loch



Magnetismus in Nanomaterialien

S. L. Tripp, R. E. Dunin-Borkowski,
A. Wei* _____ 5749–5751

Flux Closure in Self-Assembled Cobalt Nanoparticle Rings



Der Kreis schließt sich: Chirale magnetische Domänen bilden sich durch die Selbstorganisation ferromagnetischer Co-Nanopartikel zu Ringen (siehe Bild). Die

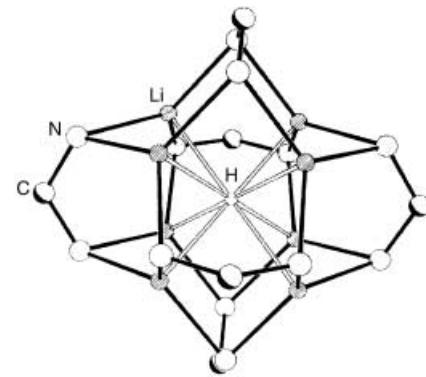
magnetischen Dipole der Partikel tragen kollektiv zur Flussausschließung bei, einem bistabilen Zustand mit der Fähigkeit, nichtvolatile Daten zu speichern.

Hauptgruppencluster

S. R. Boss, M. P. Coles,* R. Haigh,
P. B. Hitchcock, R. Snaith,
A. E. H. Wheatley* _____ 5751–5754

Ligand and Metal Effects on the Formation of Main-Group Polyhedral Clusters

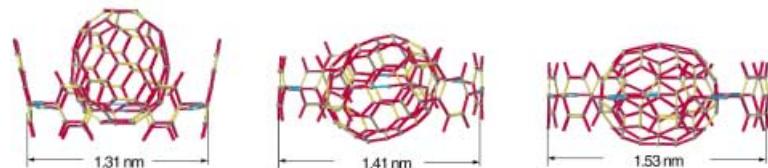
Ein Lithiumcluster mit eingeschlossenem Hydridion: $[Li_8(H)_m(hpp)_6]^{n+}[X]^{-n}$ entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung des nichtaromatischen Heterocycles 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH) mit $ZnMe_2$ ($m=n=1$, $X=[ZnBu_3]$; Kation siehe Bild). Ähnliche Strukturen könnten auch in anderen Polylithium-Architekturen vorliegen. Ersetzt man $ZnMe_2$ durch $AlMe_3$, so erhält man ein Produkt ohne Hydrideinschluss ($m=0$, $n=2$, $X=[Li(Me_2AltBu_2)_2]$).



Dynamik von Einschlusverbindungen

T. Kawase,* K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono,
M. Oda* _____ 5755–5758

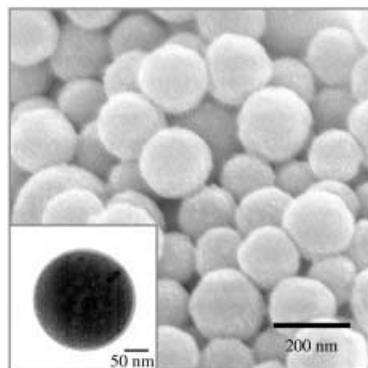
Complexation of Carbon Nanorings with Fullerenes: Supramolecular Dynamics and Structural Tuning for a Fullerene Sensor



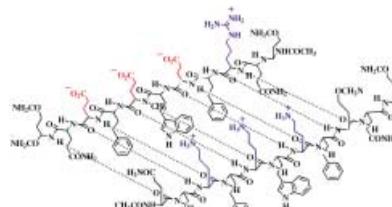
Passend gemacht: Kohlenstoffnanoringe wurden zur Komplexbildung mit Fullerenen (C₆₀ und C₇₀; siehe Bild) strukturell optimiert, wobei die Wirt-Gast-Affinität mit der Größe der Kontaktfläche korreliert. Die intensive Fluoreszenz des cycli-

schen Paraphenylenacetylen-Wirtes wird durch Komplexbildung mit einem Fullerene gelöscht; der Effekt könnte als Grundlage zur Entwicklung eines Fullerenensors dienen.

Eine Vielzahl polymerer Ummantelungen mit kontrollierter Schichtdicke lässt sich leicht auf der Oberfläche von Kolloiden auf Silicium- oder Titanbasis durch Aufdampf-Polymerisation (VDP) herstellen. Von Polydivinylbenzol-Ummantelungen abgeleitete Kohlenstoff-Hüllen werden beispielsweise bei der Verkapselung von Pyrenen verwendet, die als photochrome Farbstoffe dienen. Die Ergebnisse unterstreichen den Nutzen von VDP als eine einfache Methode zur Herstellung verschiedener Kapselmaterialien oder von Kern-Schale-Nanopartikeln.



Faserstrukturen aus selbstorganisierten Polyelektrolyt- β -Faltblatt-Komplexen (siehe Bild) bilden sich spontan, wenn Lösungen komplementärer kationischer und anionischer Oligopeptide gemischt werden. Makroskopisch verhalten sich diese Lösungen wie nematische Nanogele, die auf Änderungen von pH-Wert oder Peptidkonzentration nicht empfindlich reagieren.

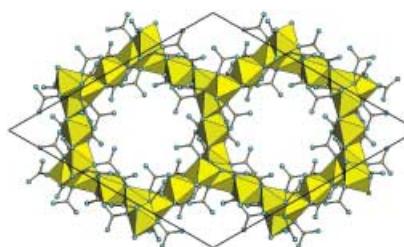


Kern-Schale-Nanostrukturen

J. Jang,* B. Lim — **5758–5761**

Facile Fabrication of Inorganic-Polymer Core–Shell Nanostructures by a One-Step Vapor Deposition Polymerization

Ein Gerüst aus AlO_6 -Oktaedern (siehe Bild) liegt in dem mikroporösen Aluminoborat $\text{HAl}_3\text{B}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_4$ (PKU-1) vor, das aus AlCl_3 in einem Borsäurestrom synthetisiert wurde. Die Oktaeder sind so über zwei oder drei Kanten verknüpft, dass ein Gerüst mit 18-Oktaeder-Kanälen entlang [001] und 10-Oktaeder-Kanälen entlang {100} resultiert. Die Boratgruppen sind mit den Oktaedern eckenverknüpft, wodurch die negative Ladung des Okta-

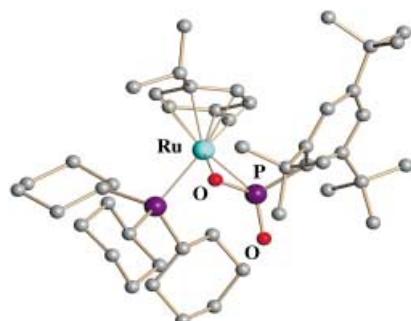


edergerüsts kompensiert und die 10-Oktaeder-Kanäle weitgehend blockiert werden.

Peptid-Polyelektrolytkomplexe

A. Aggeli, M. Bell, N. Boden,*
L. M. Carrick, A. E. Strong — **5761–5764**

Self-Assembling Peptide Polyelectrolyte β -Sheet Complexes Form Nematic Hydrogels



Monomeres Metaphosphonat lässt sich in der Koordinationssphäre eines Rutheniumatoms erzeugen und stabilisieren. Das π -System einer PO-Einheit koordiniert an das Übergangsmetallzentrum und dank dieser thermodynamischen Stabilisierung wurde der erste strukturelle Beleg für ein monomeres Dioxophosphoran erhalten.

Phosphorkoordinationschemie

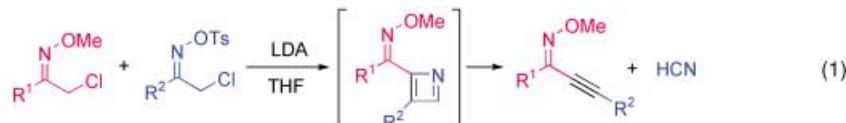
R. Menye-Biyogo, F. Delpech,* A. Castel,
H. Gornitzka, P. Rivière* — **5768–5770**

Ruthenium-Stabilized Low-Coordinate Phosphorus Atoms: Structural Evidence for Monomeric Metaphosphonate

Synthesemethoden

T. Tsuritani, K. Yagi, H. Shinokubo,*
K. Oshima* **5771–5773**

Base-Induced Condensation of α -Chloro Oxime Derivatives Furnishes Alkynes



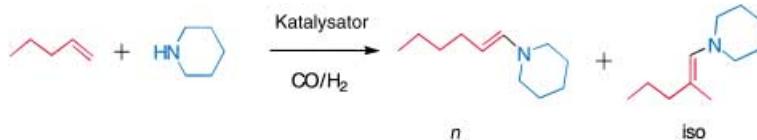
Unter Verlust einer C₁-Einheit verläuft die Kondensation von α -Chloroximethern, die durch Lithiumdiisopropylamid ausgelöst wird [Gl. (1)]. Für diese Reaktion, die in

guten Ausbeuten zu Alkinyloximethern führt, wird ein 2-(Iminomethyl)azacyclobutadien als Zwischenstufe vorgeschlagen.

Synthese von Enaminen

M. Ahmed, A. M. Seayad, R. Jackstell,
M. Beller* **5773–5777**

Highly Selective Synthesis of Enamines from Olefins



Überraschend chemoselektiv werden Enamine durch eine neue Rhodium-katalysierte Reaktion aus Olefinen, CO, H₂ und Aminen aufgebaut (siehe Schema).

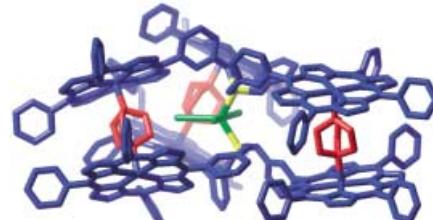
Mit einer großen Bandbreite an Substanzen werden gute Ausbeuten erzielt und in den meisten Fällen erhält man *n*/iso-Selektivitäten von 99:1.

Supramolekulare Katalysatoren

V. F. Slagt, P. W. N. M. van Leeuwen,
J. N. H. Reek* **5777–5781**

Multicomponent Porphyrin Assemblies as Functional Bidentate Phosphite Ligands for Regioselective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation

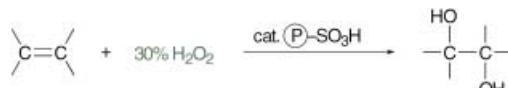
Selektivität eines starren Sandwich-artigen Komplexes: Mithilfe eines supramolekularen Ansatzes wurden chelatbildende Liganden mit hoher Selektivität für lineare Aldehyde bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen hergestellt. Die Multikomponenten-Anordnung besteht aus zwei Tris(zink(II)-porphyrin)-phosphit-Liganden (blau), drei Brückenliganden (rot) und dem Rhodium-Komplex (grün) im Zentrum der Struktur.



Grüne Chemie

Y. Usui, K. Sato,* M. Tanaka **5781–5783**

Catalytic Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Organic-Solvent- and Metal-Free System



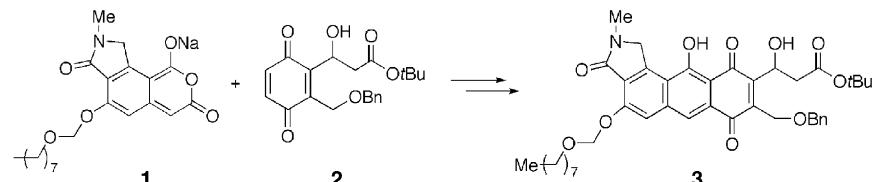
Kurz und grün: Olefine werden ohne Lösungsmittel und unter metallfreien Bedingungen mit 30-proz. H₂O₂ in Gegenwart von Sulfonsäure auf Harzträ-

ger in hohen Ausbeuten zu den 1,2-Diolen oxidiert (siehe Schema). Der Katalysator kann leicht zurückgewonnen werden und ist über mindestens zehn Zyklen aktiv.

Naturstoffsynthese

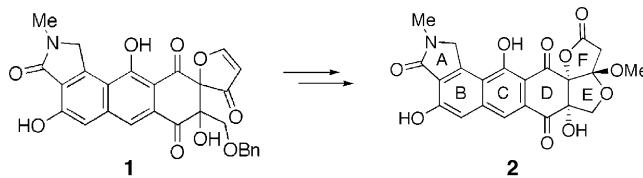
C. D. Cox, T. Siu,
S. J. Danishefsky* **5783–5787**

Studies Directed toward the Total Synthesis of Lactonamycin: Control of the Sense of Cycloaddition of a Quinone through Directed Intramolecular Catalysis



Für einen raschen Aufbau des ABCD-Ringsystems von Lactonamycin sorgte die basenvermittelte Diels-Alder-Reaktion von **1** mit **2** zur fortgeschrittenen Zwischen-

stufe **3**. Die gute Regioselektivität – nur dieses Isomer von **3** wurde erhalten – ist der Hydroxygruppe von **2** zu verdanken.



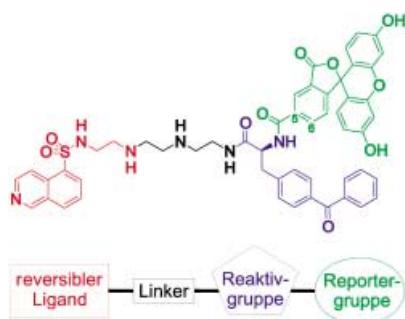
Ein Ausweg war vonnöten, nachdem aufbauend auf den in der vorangegangenen Zuschrift beschriebenen Ergebnissen die weiteren Syntheseschritte (Anknüpfung der Ringe E und F) in Richtung Lactonamycinon (**2**) in eine Sackgasse geführt hatten. Von Erfolg gekrönt war schließlich

eine Route, die über Dihydroxylierung eines Ketochinons verlief und bei der ein Dihydrofuranon als Lactonkomponente (siehe **1**) sowie eine säureinduzierte Ketalbildung zur Einführung der Methoxygruppe zum Zuge kamen.

Naturstoffsynthese

T. Siu, C. D. Cox,
S. J. Danishefsky* — **5787–5792**

Total Synthesis of Lactonamycinone

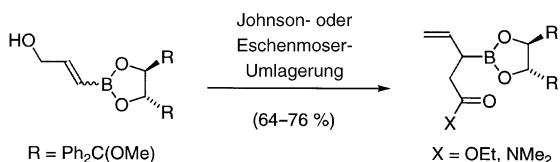


Kinasen können durch eine maßgeschneiderte chemische Sonde, bestehend aus einem reversibel bindenden Proteinliganden, einer photoreaktiven Gruppe (4-Benzoylphenylalanin) und einer Reportergruppe (Carboxyfluorescein), markiert werden. Diese Strategie vermeidet die Verwendung irreversibler Inhibitoren und ermöglicht die affinitätsbasierte Detektion von Proteinfamilien in der funktionellen Proteomik.

Funktionelle Proteomik

M. C. Hagenstein, J. H. Mussgnug,
K. Lotte, R. Plessow, A. Brockhinke,
O. Kruse,* N. Sewald* — **5793–5796**

Affinitätsbasierte Markierung von Proteinfamilien mit reversiblen Inhibitoren – ein Konzept für die funktionelle Proteomik



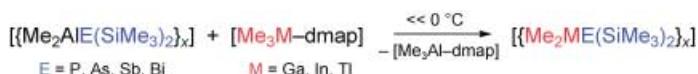
Enantiomerenreine Reagentien für die Allyladdition wurden durch [3,3]-sigmatrope Umlagerungen (siehe Schema) mit anschließender Diastereomerentrennung hergestellt. Die hochstabilen Allylboron-

säureester mit einem stereogenen Zentrum in α -Stellung zum Bor wurden für die Synthese von Z-konfigurierten Homoallylalkoholen mit Enantiomerenüberschüssen > 94 % genutzt.

Allylierungsreagentien

J. Pietruszka,* N. Schöne — **5796–5799**

[3,3]-Sigmatrope Umlagerungen von Bor-haltigen Allylalkoholen: Synthese von Allyladditionsreagentien



Die Heterocyclen $[(\text{Me}_2\text{AlE}(\text{SiMe}_3)_2)_x]$ (E = P–Bi) sind in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (dmap) aktive Metathesereagentien für die Synthese bislang unbekannter Verbindungen aus Gruppe-13- und Gruppe-15-Elementen. Die Reaktionen mit $[\text{Me}_3\text{M}-\text{dmap}]$

(M = In, Ti) führen unter E(SiMe_3)₂-Transfer zu den Heterocyclen $[(\text{Me}_2\text{InBi}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ und $[(\text{Me}_2\text{TiE}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (E = P, As), die eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Gruppe-13/15-Heterocyclen

F. Thomas, S. Schulz,* H. Mansikkämäki,
M. Nieger — **5800–5803**

Eine vielseitige Metathesereaktion zur Knüpfung labiler Bindungen zwischen Gruppe-13- und Gruppe-15-Elementen

IUPAC-Empfehlungen

Oberflächenanalysetechniken

G. Friedbacher,* H. Fuchs* **5804–5820**

Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren

Eine Einteilung der wichtigsten Raster-sondentechniken, ein Überblick über sie und eine Diskussion der entsprechenden Terminologie sind Thema dieses IUPAC-Berichts. Dabei wird auch erläutert, welche Messsignale bei welchen Techniken genutzt werden und für welche Materialien und Fragestellungen sich die einzelnen Verfahren eignen. Als Basis für

die Terminologie wird vorgeschlagen, den Buchstaben „P“ in der englischen Abkürzung SPM durch eine entsprechende Abkürzung für die Art des Messsignals zu ersetzen. Damit erhält man beispielsweise für den Tunnelstrom als Signal das Akronym STM (scanning tunneling microscopy) und für Kräfte als Signal das Kürzel SFM (scanning force microscopy).



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.

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister **5824**

Autorenregister **5825**

**Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten** **5822–5823**

Bezugsquellen **A83–A86**

Vorschau **5827**