

# Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de), Volltext, Early View.

R. Hoffmann,\* D. J. Tantillo\*:

**Breaking Down Barriers: The Liaison Between Sigmatropic Shifts, Electrocyclic Reactions, and Three-Center Cations**

DOI: 10.1002/ange.200352853

Online veröffentlicht: 19. November 2003

F. W. Lichtenthaler,\* K. Nakamura, J. Klotz:

**(–)-Daucinsäure: Revision der Konfiguration, Synthese und Folgerungen zur Biosynthese**

DOI: 10.1002/ange.200352718

Online veröffentlicht: 18. 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.

## Web Sites

<http://www.brenda.uni-koeln.de> — 5842

BRENDA – Was Sie schon immer über Enzyme wissen wollten

C. Weise

## Bücher

Fachwörterbuch Chemie und Chemische Technik – Englisch-Deutsch — 5843

Technische Universität Dresden

rezensiert von F. Maaß

Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry — 5843

Stephen Wilson, Peter F. Bernath, Roy McWeeny

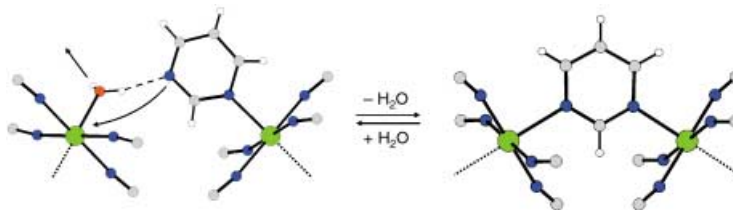
rezensiert von C. van Wüllen

## Highlights

### Funktionelle Materialien

T. Glaser\* — 5846 – 5848

Schaltbarkeit von Spin-Crossover-Materialien in metallo-organischen Netzwerken durch eine reversible Ligandensubstitution im Kristall



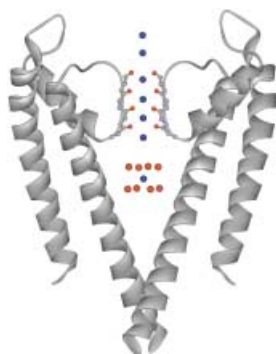
**Drastisch beeinflussen** lassen sich die kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Spinübergangszentren von nanoporösen Spin-Crossover-Materialien durch Sorption/Desorption von Gastmolekülen, wie kürzlich von J. A. Real et al.

beschrieben wurde. Die reversible Ligandensubstitution im Kristall (siehe Bild) führt in einem Fall zum Verlust des Spin-Crossovers, im anderen Fall zu seiner Verschiebung zu tieferen Temperaturen.

### Ionenkanäle

D. Trauner\* — 5849 – 5853

Kaliumkanäle: symmetrisch, selektiv und sensitiv



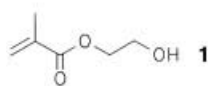
**Kristallisiert und aufgeklärt:** Die grundlegenden Funktionen von Ionenkanälen – selektive Leitung von Ionen durch Zellmembranen und die Steuerung dieses Prozesses mithilfe von „Schleusentoren“ (Gates) – wurden maßgeblich aus Arbeiten des diesjährigen Nobelpreisträgers Roderick MacKinnon abgeleitet. Das Bild zeigt die Kristallstruktur des prokaryotischen Kaliumkanals KcsA (blau: K<sup>+</sup>-Ionen, rot: Carbonylgruppen des Peptidrückgrats und Wassermoleküle).

## Kurzaufsätze

### Konservierungstechniken

H. Langhals,\* D. Bathelt — 5854 – 5859

Die Restaurierung des größten archäologischen Fundes – ein chemisches Problem: die Erhaltung der Farbfassungen der chinesischen Terrakotta-Armee in Lintong



**Hydroxyethylmethacrylat 1** ist das Monomer der Wahl, um die Lack-Grundierung der chinesischen Terrakotta-Krieger durch Polymerisation zu konservieren. So

behandelte Bruchstücke (wie das gezeigte Brustpanzerfragment) sind auch nach Jahren unverändert.

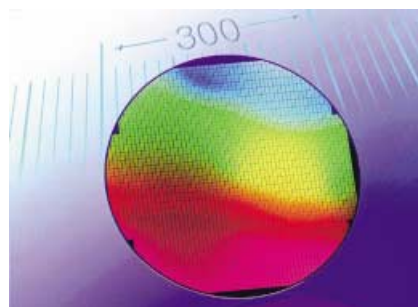


## Aufsätze

### Hochreines Silicium

J. Evers,\* P. Klüfers, R. Staudigl,\*  
P. Stallhofer — 5862 – 5877

Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära



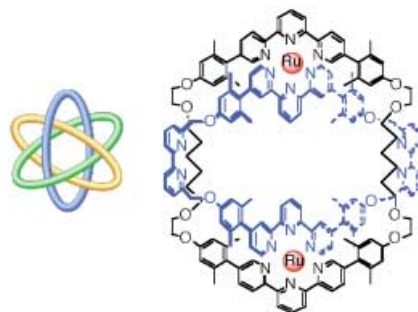
**Siliciumchips** für die Mikroelektronik werden mit rasender Geschwindigkeit weiterentwickelt: Seit 2001 werden 1-Gigabit-Chips (siehe Bild) nach der 300-mm-Wafer-Technologie hergestellt. Die Siliciumeinkristalle mit 300 mm Durchmesser werden nach einem Verfahren gezüchtet, das der Pole Jan Czochralski 1916 in Berlin entdeckte – durch einen Fehlgriff nach einem misslungenen Experiment.

## Zuschriften

### Macrocyclen

J. C. Loren, M. Yoshizawa,  
R. F. Haldimann, A. Linden,  
J. S. Siegel\* — 5880 – 5883

Synthetic Approaches to a Molecular Borromean Link: Two-Ring Threading with Polypyridine Templates

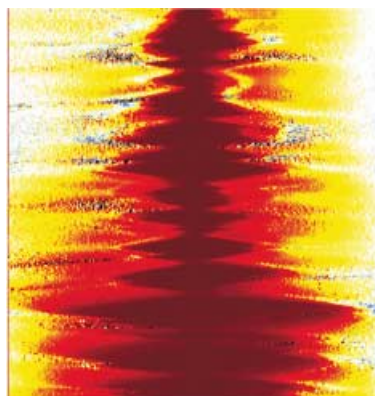


**Ringelreigen:** Borromäische Ringe halten zusammen, ohne dass sie paarweise verschlungen sind. Aus einem Polypyridin-Templat wurde ein System von zwei orthogonalen Ringen hergestellt, das als Vorstufe für die anspruchsvolle Synthese dieser molekularen Dreiringarchitektur dienen kann (siehe Schema).

### Molekulare Elektronik

H. Yu, Y. Luo, K. Beverly, J. F. Stoddart,  
H.-R. Tseng, J. R. Heath\* — 5884 – 5889

The Molecule–Electrode Interface in Single-Molecule Transistors

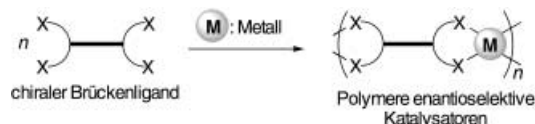


**Zentral und doch nicht von Bedeutung:** Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von Rotaxanmolekülen und ihren Hantel-Vorstufen in Transistoren auf Platinelektroden zeigen, dass es nicht auf den verbrückenden Mittelteil der Moleküle, sondern auf die Kontaktstellen Molekül–Elektrode ankommt (siehe Diagramm: je dunkler der Farbton, desto geringer der Strom). Der Zustand der Grenzflächen bestimmt den Elektronentransport.

## Chirale Polymere als Katalysatoren

S. Takizawa, H. Somei, D. Jayaprakash,  
H. Sasai\* 5889 – 5892

Metal-Bridged Polymers as Insoluble Multicomponent Asymmetric Catalysts with High Enantiocontrol: An Approach for the Immobilization of Catalysts without Using any Support



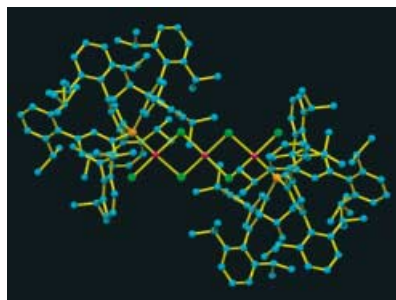
**Chirale Al- oder Ti-verbrückte Polymere** wurden erstmals durch metallvermittelte Selbstorganisation von (R,R)-6,6'-Bi(binol) hergestellt (binol = 1,1'-Bi-2-naphthol). Der Ligand kann über zwei Paare phenolischer Hydroxyfunktionen an

Metallzentren binden (siehe Schema, X = OH oder O). Dabei entstehen Koordinationspolymere, die asymmetrische Michael-Reaktionen und Carbonyl-En-Reaktionen mit hoher Enantioselektivität vermitteln.

## Koordinationschemie

Y. Ohzu, K. Goto,\*  
T. Kawashima\* 5892 – 5895

A Bowl-Shaped Triarylphosphane with a Large Cone Angle: Synthesis and Crystallographic Analysis of a  $[(\text{PdX}_2)_3(\text{PR}_3)_2]$ -Type Complex

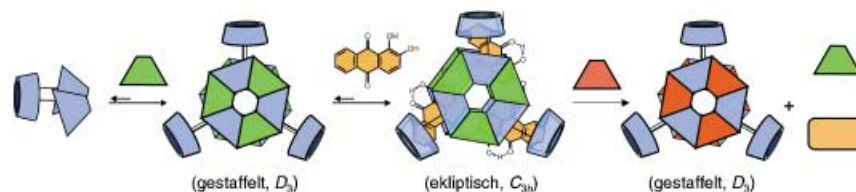


**Ein dreikerniger Palladium(II)-chlorid-Phosphan-Komplex**,  $[(\text{PdCl}_2)_3(\text{PAR}_3)_2]$ , entsteht bei der Reaktion eines schalenförmigen Triarylphosphans mit tiefem Hohlraum mit  $\text{PdCl}_2$ , selbst wenn das Phosphan im Überschuss eingesetzt wird. Röntgenographisch ließ sich die Struktur des Komplexes charakterisieren: ein  $\text{PdCl}_2$ -Trimer mit zwei terminalen Phosphanliganden (siehe Bild).

## Wirt-Gast-Systeme

J. M. C. A. Kerckhoffs,  
F. W. B. van Leeuwen, A. L. Spek,  
H. Kooijman, M. Crego-Calama,\*  
D. N. Reinhoudt\* 5895 – 5900

Regulatory Strategies in the Complexation and Release of a Noncovalent Guest Trimer by a Self-Assembled Molecular Cage



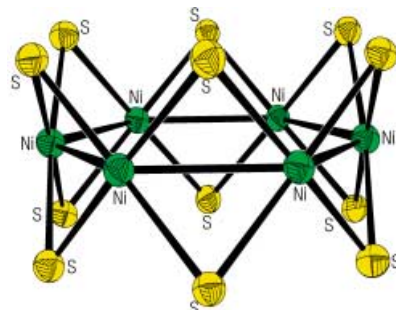
**Ein synthetischer selbstorganisierender Rezeptor** imitiert auf einer primitiven Ebene die regulatorischen Strategien natürlicher Systeme. Die Komplexbildung eines über Wasserstoffbrücken gebunde-

nen Trimers in einem molekularen Käfig induziert ähnlich große konformative Veränderungen wie die, die in einem Enzym durch Bindung des spezifischen Substrats auftreten (siehe Bild).

## Kronenkomplexe

F.-F. Jian,\* K. Jiao, Y. Li, P.-S. Zhao,  
L.-D. Lu 5900 – 5902

$[\text{Ni}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]$ : A Double Crown [12]Metallacrown-6 Nickel(II) Cluster



**Die Krönung:** Zwölf  $\mu_2$ -Schwefeldonoren, angeordnet ober- und unterhalb eines  $\text{Ni}_6$ -Ringes, bilden einen Doppelkronen-Cluster (siehe Bild). Dieser [12]Metallakrone-6-Nickel(II)-Cluster entsteht spontan aus 2-Sulfanylethanol, Schwefelkohlenstoff, NaOH und  $\text{NiSO}_4$ . Die Hydroxygruppen des 2-Sulfanylethanol bilden starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und stabilisieren dadurch den Metallakronen-Komplex.



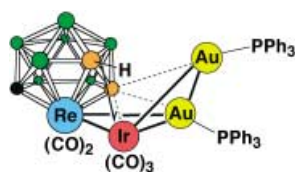
**Mehr als 50 Jahre** nach der Entwicklung des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells für die Koordination von Alkenen an Übergangsmetallzentren gelang die erste strukturanalytische Charakterisierung eines Silber- $C_2H_4$ -Komplexes im Salz

von  $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_3]^+$  (siehe Bild) mit dem sehr schwach koordinierenden  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Ion. In Gasphasenuntersuchungen konnten bisher lediglich  $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_x]^+$ -Ionen mit  $x=1$  und 2 nachgewiesen werden.

### Metall-Alken-Komplexe

I. Krossing,\* A. Reisinger — 5903 – 5906

A Stable Salt of the Tris(ethene)silver Cation: Structure and Characterization of  $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_3]^+[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$

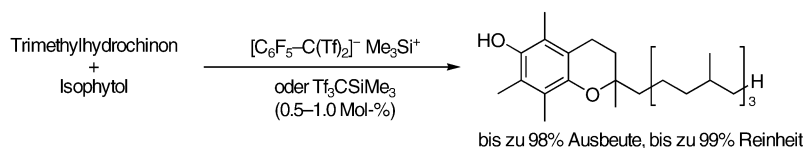


Ein  $\{ReIrAu_2\}$ -Schmetterlingscluster mit Carboransubstituent (siehe Bild; BH grün, B orange, CPh schwarz) wird durch stufenweise Addition von Iridium- und Goldkomplexfragmenten an ein Rhenium-Monocarboran aufgebaut. Diese Strategie könnte sich auch bei der Synthese weiterer neuer Heterometallcluster als nützlich erweisen.

### Carborancluster

S. Du, J. A. Kautz, T. D. McGrath, F. G. A. Stone\* — 5906 – 5908

Heterometallic Cluster Assembly on a Rhenium-Monocarborane Substrate



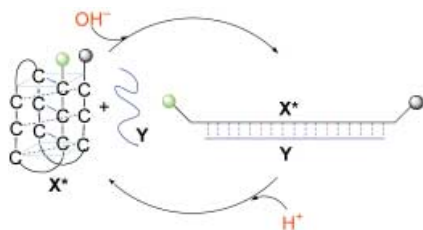
**Säure und Vitamin E:** Trimethylsilyl-Super-Lewis-Säuren wie  $[C_6F_5-C(Tf)_2]^-Me_3Si^+$  sind sehr aktive und effektive Katalysatoren für die regioselektive Kondensation

von Trimethylhydrochinon mit Isophytol zur Herstellung von  $(\pm)\text{-}\alpha\text{-Tocopherol}$  (Vitamin E; siehe Schema,  $Tf=CF_3SO_2$ ).

### Super-Lewis-Säure-Katalysator

A. Hasegawa, K. Ishihara,\* H. Yamamoto\* — 5909 – 5911

Trimethylsilyl Pentafluorophenylbis(trifluoromethanesulfonyl)methide as a Super Lewis Acid Catalyst for the Condensation of Trimethylhydroquinone with Isophytol



**Blinkende DNA:** Eine molekulare Maschine auf der Basis des DNA-i-Motivs wird durch Änderung des pH-Werts

angetrieben. Das Oligonucleotid  $X^*$  faltet sich bei pH 5 zum i-Motiv (geschlossener Zustand), während der Komplementärstrang Y eine Knäuelkonformation annimmt. Bei pH 8 entfaltet sich  $X^*$  und bildet einen ausgestreckten Duplex mit Y. Dieser reversible Prozess lässt sich durch die Markierung mit Rhodamin-Grün (grüner Kreis) beobachten, dessen Fluoreszenz nur in der geschlossenen Konformation gelöscht wird (grauer Kreis).

### Molekulare Funktionseinheiten

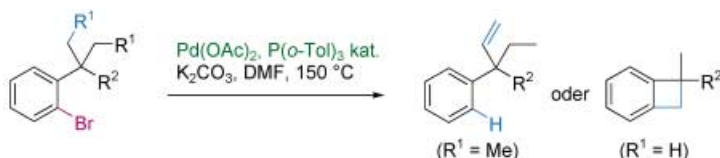
D. Liu, S. Balasubramanian\* — 5912 – 5914

A Proton-Fuelled DNA Nanomachine

## Organometallchemie

O. Baudoin,\* A. Herrbach,  
F. Guéritte ————— 5914–5918

The Palladium-Catalyzed C–H Activation  
of Benzylic *gem*-Dialkyl Groups



**Cyclische Palladium-Zwischenstufen**  
senken die hohe Energiebarriere bei der  
Spaltung einer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindung. Die  
C-H-Aktivierung benzyliischer *gem*-Dial-

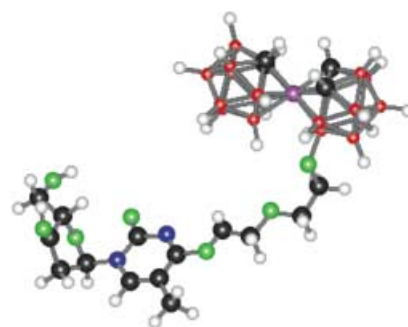
kylgruppen von Brom- und Iodbenzolen  
führt zu Olefinen oder Cyclobutabenzolen,  
ohne dass Homokupplung stattfindet  
(siehe Schema).

## Metallonucleoside

A. B. Olejniczak, J. Plešek, O. Kříž,  
Z. J. Lesnikowski\* ————— 5918–5921

A Nucleoside Conjugate Containing a  
Metallacarborane Group and Its Incorporation into a DNA Oligonucleotide

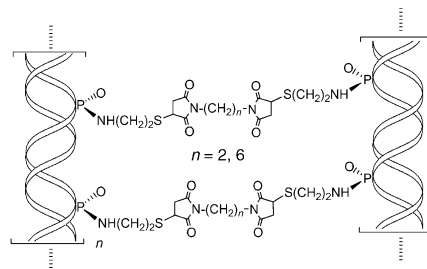
**Nucleosid-Metallacarboran-Konjugate**  
(z. B. T<sup>BEMC</sup>; siehe Bild) mit niedriger  
Toxizität wurden synthetisiert und als  
Redoxmarker mit DNA-Oligonucleotiden  
verknüpft. Die markierten Oligonucleotide  
wirken als Primer für die Taq-Polymerase.



## DNA-Strukturen

M. Endo, T. Majima\* ————— 5922–5925

Parallel, Double-Helix DNA Nanostructures Using Interstrand Cross-Linked Oligonucleotides with Bismaleimide Linkers

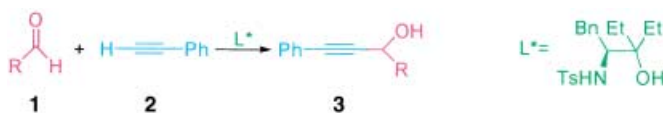


**Stabförmige DNA-Mikrostrukturen**  
wurden durch einstufige molekulare  
Aggregation mithilfe vernetzter Oligo-  
nucleotide mit Bismaleimid-Linkern und  
anschließender DNA-Ligation syntheti-  
siert (siehe Schema). Kraftmikrosko-  
pische Analysen weisen auf eine vermin-  
derte Flexibilität der DNA-Strukturen in  
der parallelen Doppelhelix hin.

## Asymmetrische Additionen

Z. Xu, R. Wang,\* J. Xu, C.-s. Da, W.-j. Yan,  
C. Chen ————— 5925–5927

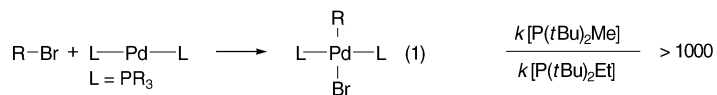
Highly Enantioselective Addition of  
Phenylacetylene to Aldehydes Catalyzed  
by a  $\beta$ -Sulfonamide Alcohol–Titanium  
Complex



**Drei einfache Schritte** werden zur Syn-  
these des  $\beta$ -Sulfonamidoalkohols L\* aus  
L-Phenylalanin benötigt. Der Titankom-  
plex von L\* katalysiert effizient die asym-  
metrische Addition von Phenylacetylen (2)

an aromatische Aldehyde (1) unter Bil-  
dung von enantiomerenreinen Propargyl-  
alkoholen (3). Ts = *p*-Toluolsulfonyl,  
R = substituierte Phenyl- oder Naphthyl-  
Gruppe.





**Der Ligand ist entscheidend:** Die Reaktivität von  $\text{Pd}^0$ -Trialkylphosphan-Komplexen ist wegen deren ungewöhnlicher Effektivität als Kreuzkupplungs-Katalysatoren für Alkyl-Elektrophile [Gl. (1)] von

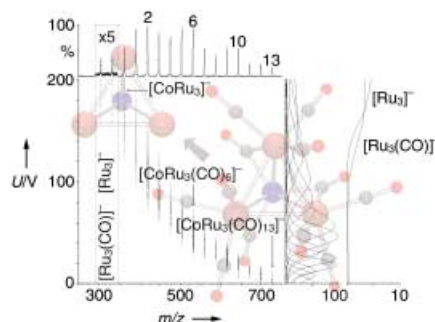
großem Interesse. Dieser Artikel beleuchtet verschiedene Aspekte des kritischen oxidativen Additionsschrittes im katalytischen Zyklus.

### Reaktionsmechanismen

I. D. Hills, M. R. Netherton,  
G. C. Fu\* \_\_\_\_\_ 5927 – 5930

Toward an Improved Understanding of the Unusual Reactivity of  $\text{Pd}^0$ /Trialkylphosphane Catalysts in Cross-Couplings of Alkyl Electrophiles: Quantifying the Factors That Determine the Rate of Oxidative Addition

**Übergangsmetall-Carbonylcluster** liefern nackte Metallspezies (siehe Bild) für FTICR-MS-Untersuchungen in der Gasphase. Die Liganden werden durch eine Kombination von Elektrosprayionisation und stoßinduzierter Dissoziation entfernt.

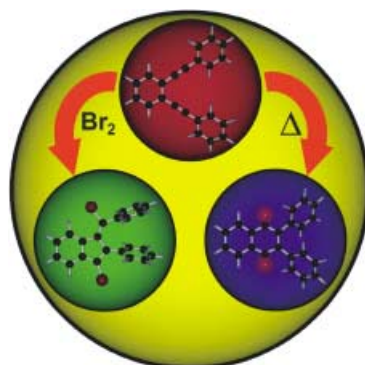


### Clusterverbindungen

C. P. G. Butcher, A. Dinca, P. J. Dyson,  
B. F. G. Johnson,  
P. R. R. Langridge-Smith,  
J. S. McIndoe\* \_\_\_\_\_ 5930 – 5933

A Strategy for Generating Naked-Metal Clusters for Gas-Phase Reactivity Studies by FTICR-MS

**Komplementäre Produkte:** Während *ortho*-Benzooligoine thermisch zu Naphthalinderivaten cyclisieren, liefern die elektrophilen Cyclisierungen mit Brom Benzopentafulvene mit orthogonal stehenden peripheren Phenylgruppen. Dieses Verhalten wurde bei der Synthese anellierter Benzopentafulvene durch Dominoreaktionen genutzt.

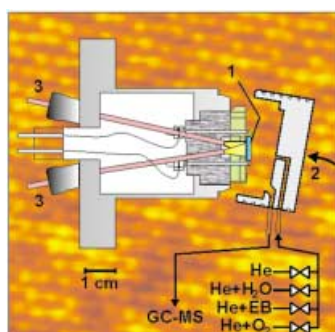


### Polycyclische Aromaten

P. R. Schreiner,\* M. Prall,  
V. Lutz \_\_\_\_\_ 5935 – 5938

Fulvene aus Endiinen: Regioselektive elektrophile Domino- und Tandemcyclisierungen von Eninen und Oligoinen

**Zehnmals schnellere Umsetzungen** von Ethylbenzol (EB) zu Styrol über unpromotierten Hämatitkatalysatoren sind möglich, wenn die Reduktion zu Magnetit und die Verkokung durch Zugabe von Sauerstoff verhindert werden. Dies ergeben Messungen mit dem skizzierten Prallplatten-Mikroflussreaktor (1: Modellkatalysator, 2: Verschlusskappe, 3: Diodenlaser).



### Heterogene Katalyse

O. Shekhah, W. Ranke,\* A. Schüle,  
G. Kolios, R. Schlögl \_\_\_\_\_ 5938 – 5941

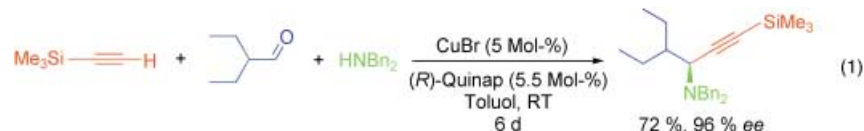
Styrolsynthese: hoher Umsatz über unpromotierten Eisenoxiddkatalysatoren unter praktischen Arbeitsbedingungen



## C-H-Aktivierung

N. Gommermann, C. Koradin, K. Polborn,  
P. Knochel\* \_\_\_\_\_ 5941 – 5944

Eine enantioselektive, Kupfer(I)-katalysierte Drei-Komponenten-Reaktion zur Synthese von Propargylaminen



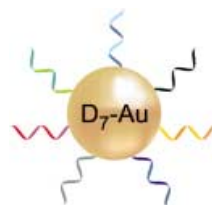
Als **Eintopfreaktion** gelingt die Synthese einer Vielzahl enantiomerenangereicherter Propargylamine in guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen aus

Alkinen, Aldehyden und sekundären Aminen in Gegenwart von CuBr/Quinap als katalytischem System. Gleichung (1) zeigt ein Beispiel.

## Nanotechnologie

C. M. Niemeyer,\* B. Ceyhan,  
P. Hazarika \_\_\_\_\_ 5944 – 5948

Oligofunktionale Konjugate aus DNA und Gold-Nanopartikeln



**Hochgradig funktionalisierte Reagentien** lassen sich aus Gold-Nanopartikeln herstellen, die bis zu sieben verschiedene Oligonucleotidsequenzen enthalten (siehe Bild). Die individuellen Oligomere sind orthogonal adressierbar und zeigen ein ebenso effizientes Bindungsverhalten wie die analogen monofunktionalen Konjugate.



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** \_\_\_\_\_ 5950

**Autorenregister** \_\_\_\_\_ 5951

**Vorschau** \_\_\_\_\_ 5953