

Autoren

Katalyse: P. Schultz und R. Lerner erhalten Preis ————— 1828

Bücher

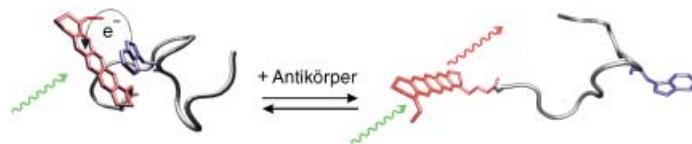
Surfactants and Polymers in Drug Delivery	1829	Martin Malmsten	rezensiert von W. von Rybinski
Spin Dynamics	1829	Malcolm H. Levitt	rezensiert von S. Berger
From Classical to Modern Chemistry	1830	Peter J. T. Morris	rezensiert von G. W. H. Potter
The Amide Linkage	1831	Arthur Greenberg, Curt M. Breneman, Joel F. Liebman	rezensiert von J. Clayden

Highlights

Einzelmolekül-Fluoreszenzsensoren

M. Sauer* ————— 1834–1837

Auf photoinduzierter intramolekularer Ladungstrennung basierende einzelmolekülempfindliche Fluoreszenzsensoren



Antikörper und Metallionen sind die Auslöser: Fluoreszenzsensoren auf der Grundlage von Elektronentransfer ermöglichen die Verfolgung individueller Erkennungs- und Bindungseignisse mit hoher optischer und zeitlicher Auflösung.

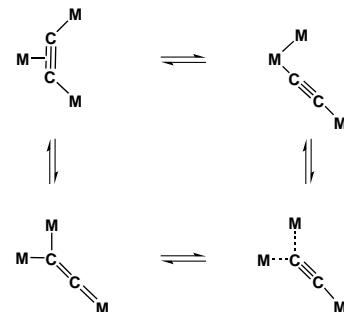
Der Fluorophor kann entweder direkt am Bindungsprozess beteiligt sein oder als Reporter fungieren, der empfindlich auf die durch Bindungseignisse an Zielmoleküle induzierten Konformationsänderungen reagiert (siehe Bild).

Mehrkernige Acetylidkomplexe

U. Rosenthal* ————— 1838–1842

„Anziehen“ von „nacktem“ Acetylid mit Metallkomplexen: wie und warum?

Die hohe Mobilität des C₂²⁻-Liganden in dreikernigen Komplexen vom Typ [M]₃C₂ (siehe Schema) und in Alkinyl-verbrückten Komplexen [M]₂C₂R liefert Hinweise zum Verständnis der Topomerisierungsprozesse von Alkinkomplexen und Alkinen (über Vinylidenkomplexe [M]=C=CR₂ bzw. Vinylidene :C=CR₂ als Zwischenstufen), bei denen die C-Atome ihre Position tauschen.



Aufsätze

Katalytische Pauson-Khand-Reaktion

S. E. Gibson (née Thomas),* A. Stevenazzi* ————— 1844–1854

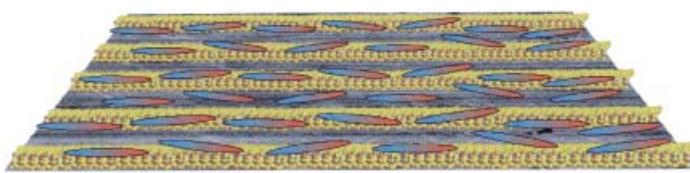
Pauson-Khand-Reaktion: Beginn der katalytischen Ära

La catalisi è ormai une realtà! Die Methodenoptimierung der anfangs ineffektiven Pauson-Khand-Reaktion (PKR) hin zu ausgereiften katalytischen oder asymmetrischen Varianten wird hier mit Schwerpunkt auf den Entwicklungen der letzten Jahre nachgezeichnet. Es wird der Schluss gezogen, dass wegen des Bedarfs an wirtschaftlicheren und umweltfreund-

- CO • sichere Katalyse
 // • asymmetrische Katalyse
 \\ • Tandem-Katalyse
 • stabile Katalysatoren
 • fixierte Katalysatoren



licheren Verfahren der katalytischen PKR gegenüber stöchiometrischen Verfahren Vorrang eingeräumt werden sollte.

Zuschriften

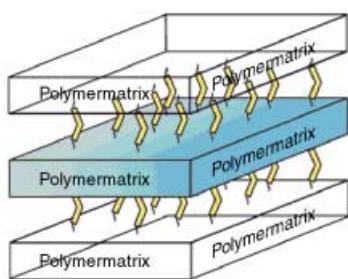
Gefurchte Oberflächen: Die geringe Zunahme an π -Elektronencharakter beim Wechsel von einem phenyl- zu einem naphthylfunktionalisierten optischen Schalter kann große Folgen haben. Letzterer erzeugt eine gut definierte gefurchte

Oberfläche (siehe Bild), die mit einer Methode zum kontaktlosen Schichtaufbau erhalten wurde. Ein solches Verfahren zur Anordnung von Flüssigkristallen, das auf einem hierarchischen Prozess beruht, erfordert keine Reinraumbedingungen.

Anordnung von Flüssigkristallen

J. Hoogboom, M. Behdani,
J. A. A. W. Elemans, M. A. C. Devillers,
R. de Gelder, A. E. Rowan, T. Rasing,
R. J. M. Nolte* — **1856–1859**

Noncontact Liquid-Crystal Alignment by Supramolecular Amplification of Nanogrooves



Ausgerechnet Bananen: Robuste, nicht zentrosymmetrische Polymernetzwerke mit Nettopolarisation und pyroelektrischen Volumeneigenschaften resultieren beim Ausrichten eines polymerisierbaren Bananemesogens im flüssigkristallinen Zustand und Quervernetzen unter Einwirkung eines statischen elektrischen Felds (siehe schematische Darstellung).

Polymerisierbares Bananemesogen

A. C. Sentman, D. L. Gin* — **1859–1863**

Polymerizable Bent-Core Mesogens: Switchable Precursors to Ordered, Polar Polymer Materials



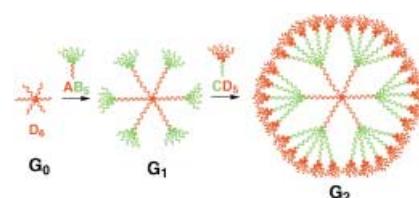
Vierflächner ohne Ende? Ein anionischer Super-Supercluster aus 214 Atomen und insgesamt 80 Tetraedereinheiten wurde hergestellt. Die Kristallstruktur enthält diskrete $[Cd_{16}In_{64}S_{134}]^{44-}$ -Tetraeder aus vier T4-Supertetraedern (siehe Bild). Jeder Cluster bildet einen fast regelmäßigen Tetraeder mit Kantenlängen von 31.06 und 31.07 Å und einem großen oktaedrischen Hohlraum, der durch die gelbe Kugel angedeutet ist.

Supertetraedrische Cluster

H. Li, J. Kim, M. O'Keeffe,
O. M. Yaghi* — **1863–1865**

$[Cd_{16}In_{64}S_{134}]^{44-}$: 31-Å Tetrahedron with a Large Cavity

Die Generationslücke überwinden: Das schrittweise Aufbauen von Molekülen mit großem Molekulargewicht aus kleinen Synthesebausteinen geht mit hohem Energieverbrauch einher und erzeugt viel Abfall. Hier wird eine andere Dendrimer-synthese vorgestellt: In nur drei Stufen entsteht ein Dendrimer der dritten Generation ($M_w \sim 265\,000$) mit 750 Phosphanyl-Endgruppen; Nebenprodukte sind H_2O und N_2 . Das Schema zeigt die ersten



beiden Reaktionsstufen, bei denen ein Dendrimer der zweiten Generation (G_2) aus den Komponenten AB_5 und CD_5 entsteht.

Divergente Dendrimersynthese

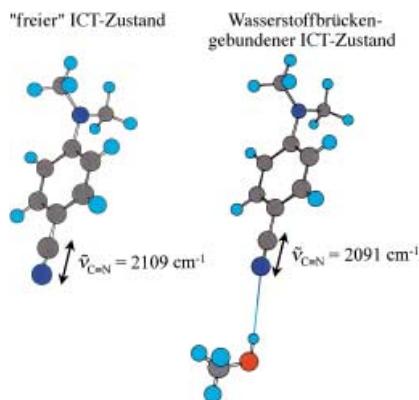
V. Maraval, A.-M. Caminade,*
J.-P. Majoral,* J.-C. Blais — **1866–1870**

Dendrimer Design: How to Circumvent the Dilemma of a Reduction of Steps or an Increase of Function Multiplicity?

Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

W.-M. Kwok, M. W. George, D. C. Grills,
C. Ma,* P. Matousek, A. W. Parker,
D. Phillips, W. T. Toner,
M. Towrie _____ 1870–1874

Direct Observation of a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer State of 4-Dimethylaminobenzonitrile in Methanol by Time-Resolved IR Spectroscopy

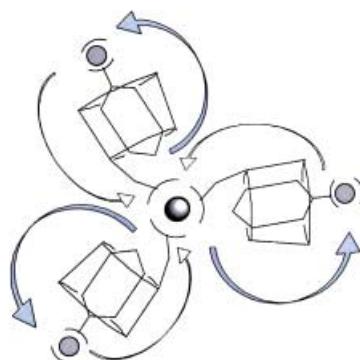


Eine Erklärung für Anomalien in den Fluoreszenzspektren von Molekülen mit dualityer Fluoreszenz? Ein Vergleich der zeitaufgelösten IR-Absorption der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe von photoangeregtem 4-Dimethylaminobenzonitril in MeCN und MeOH liefert den ersten direkten Hinweis auf die Bildung eines Wasserstoffbrücken gebundenen intramolekularen Charge-Transfer(CT)-Zustands in MeOH, der neben einem „freien“ ICT-Zustand vorliegt (siehe Bild). Die so genannte duale Fluoreszenz ist also eher eine dreifache.

Zwei-Wege-Energietransfer

J. M. Haider, R. M. Williams, L. De Cola,*
Z. Pikramenou* _____ 1874–1877

Vectorial Control of Energy-Transfer Processes in Metallocyclodextrin Heterometallic Assemblies

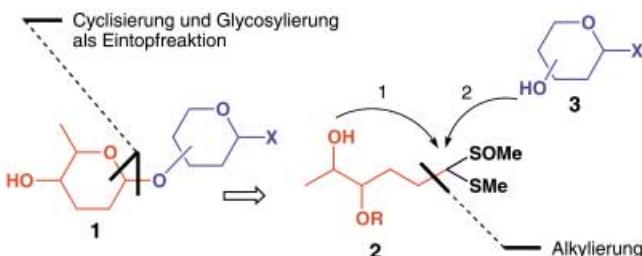


Licht auf Wasserräder: Photoinduzierten Energietransfer zwischen Metallzentren ermöglicht ein Ruthenium(II)-Cyclodextrin-„Rad“, das in Wasser gebildet wird. Osmium- und Iridiumkomplex-Gäste mit hydrophoben Schwänzen können nichtkovalent in den Cyclodextrinhohlräumen gebunden werden. In derartigen Systemen ist eine Zwei-Wege-Kommunikation möglich, da ein Energietransfer sowohl vom Rutheniumkern zu den äußeren Metallzentren möglich ist (violette Pfeile) als auch umgekehrt (weißer Pfeil).

Desoxyglycosid-Synthese

T. Amaya, D. Takahashi, H. Tanaka,
T. Takahashi* _____ 1877–1880

Synthesis of 2,3,6-Trideoxysugar-Containing Disaccharides by Cyclization and Glycosidation through the Sequential Activation of Sulfoxide and Methylsulfanyl Groups in a One-Pot Procedure



Im Eintopfverfahren gelingt die Synthese von 2,3,6-Trideoxyglycosiden 1 durch aufeinander folgende Aktivierung einer Sulf-

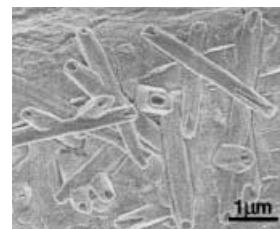
oxideinheit und einer Methylsulfanylgruppe in 2, Cyclisierung und anschließende Reaktion mit dem Glycosylacceptor 3.

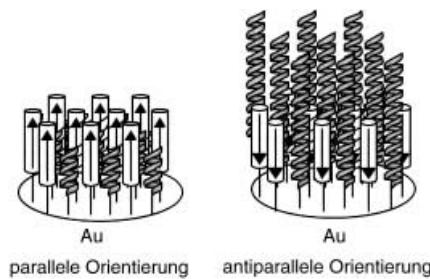
Magnesiumborat-Nanoröhren

R. Ma,* Y. Bando, D. Golberg,
T. Sato _____ 1880–1882

Nanotubes of Magnesium Borate

IR-Bestrahlung eines dünnen Bor-Films auf einem Si(001)-Wafer in Gegenwart von Mg-Dampf unter Ar/O₂ bewirkt die Bildung von Magnesiumborat-Nanoröhren. Nach Strukturuntersuchungen bestehen die Nanoröhren (siehe Bild) aus kristallinem orthorhombischem $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$). Der Bildungsmechanismus der röhrenförmigen Strukturen wird diskutiert.



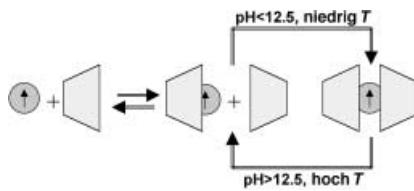


Helical geformte Stabstrukturen auf Goldoberflächen können Polymerisationen über Wechselwirkungen mit dem Helixmakrodipol steuern (siehe Bild; die Polymerlänge hängt von der Ausrichtung des Dipols ab). Dabei entstehen dichte, helicale Polymerbürsten auf den Goldoberflächen.

Pfropfpolymerisation auf Gold

M. Niwa,* Y. Kuwagaki, S. Yamaguchi,
N. Higashi* **1883 – 1885**

Effect of the Helix Macrodipole on Surface-Initiated N-Carboxyanhydride Polymerization on Gold

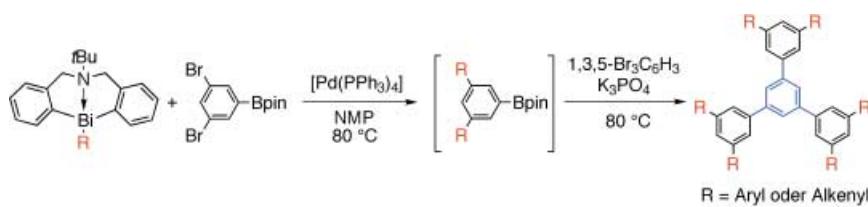


Drei in einem Boot: Aus symmetrischen Nitroxiden und β -Cyclodextrin waren freie organische Radikale aus drei Komponenten zugänglich, deren reversible Bildung durch pH- oder Temperaturänderung gesteuert werden kann (siehe Schema).

pH-bestimmte Einschluskomplexe

P. Franchi, M. Lucarini,*
G. F. Pedulli **1886 – 1889**

Detection of Paramagnetic pH-Dependent Inclusion Complexes between β -Cyclodextrin Dimers and Nitroxide Radicals



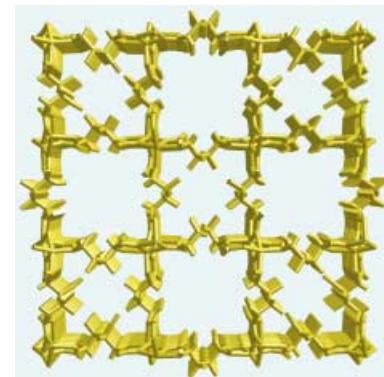
Hypervalente Organobismutverbindungen eignen sich als Substrate für die Kupplung mit Arylbromiden in Gegenwart von $[Pd(PPh_3)_4]$. Wird diese Reaktion in einer Eintopf-Mehrkomponenten-Reaktion

mit Bromphenylboronsäureestern eingebaut, so lassen sich in einem Schritt in guten Ausbeuten bis zu neun Bindungen knüpfen (siehe Schema).

Bi-Reagenzien für die C-C-Kupplung

S. Shimada,* O. Yamazaki, T. Tanaka,
M. L. N. Rao, Y. Suzuki,
M. Tanaka* **1889 – 1892**

5,6,7,12-Tetrahydrodibenz[*c,f*][1,5]azabis-mocines: Highly Reactive and Recoverable Organobismuth Reagents for Cross-Coupling Reactions with Aryl Bromides



Ein schachbrettartiges Muster: Saccharinsäure, eine billige chirale Ausgangsverbindung für mögliche „grüne“ heterogene Katalysatoren und Molekularsiebe, bildet ein stabiles kristallines Zinkderivat, dessen Kristallstruktur zwei Typen von Kanälen, einen hydrophilen und einen hydrophoben, mit stark unterschiedlichen Merkmalen enthält. Die Kanäle sind durch anscheinend undurchdringliche Wände getrennt, wodurch ein schachbrettartiges Muster entsteht (siehe Bild).

Ein 3D-Zinksaccharat-Netzwerk

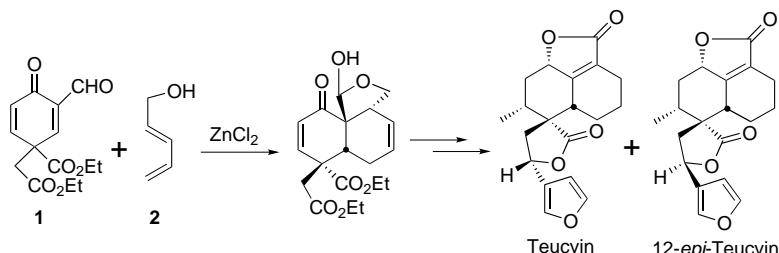
B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard,
R. Robson* **1892 – 1895**

Zinc Saccharate: A Robust, 3D Coordination Network with Two Types of Isolated, Parallel Channels, One Hydrophilic and the Other Hydrophobic

19-Norclerodan-Diterpenoide

H.-J. Liu,* J.-L. Zhu, I.-C. Chen,
R. Jankowska, Y. Han,
K.-S. Shia _____ 1895–1897

The Total Synthesis of Racemic Teucvin
and 12-*epi*-Teucvin



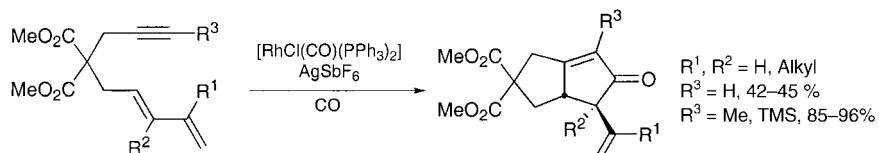
Vollständige Seiten-, Stereo- und Regioselektivität bei der Diels-Alder-Reaktion von **1** mit **2** legte den Grundstein zu den

ersten Totalsynthesen der 19-Norclerodan-Diterpenoide Teucvin und 12-*epi*-Teucvin in racemischer Form.

Pauson-Khand-Reaktion von Dieninen

P. A. Wender,* N. M. Deschamps,
G. G. Gamber _____ 1897–1901

The Dienyl Pauson–Khand Reaction



Die Dien-Einheit spielt die Schlüsselrolle bei der Beschleunigung intramolekularer [2+2+1]-Pauson-Khand-Reaktionen von Dieninen (siehe Schema). In Gegenwart von Kohlenmonoxid, $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

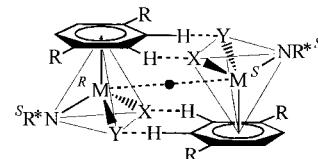
und AgSbF_6 reagieren Dienine mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und – im Unterschied zu vergleichbaren Eninen – oft bereits bei Raumtemperatur.

Diastereomere in Einkristallen

H. Brunner,* M. Weber, M. Zabel,
T. Zwack _____ 1903–1907

Invertierte „Klavierstühle“ – ein molekulares Erkennungsmotiv, das die 1:1-Cokristallisation von zwei Diastereomeren im selben Einkristall erzwingt

Molekulares Mobiliar: Halbsandwich-komplexe vom Typ $[(\text{Ar})\text{MXY}(\text{NR}^*)]$ (siehe Strukturformel; X, Y = elektronegative Substituenten; M = Ru, Os, Rh, Ir) bilden im festen Zustand bevorzugt Inversionspaare, die durch kleine M...M-Abstände und C–H...X/Y-Wasserstoff-brücken charakterisiert sind. Dabei bilden zwei Diastereomere mit gegebener Chiralität der NR^* -Gruppe und unterschiedlichen Metallkonfigurationen mit ihren

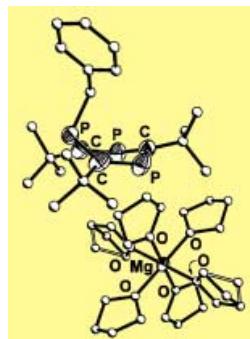


„racemischen Seiten“ ein Molekülpaar, was zu einer ungewöhnlich bevorzugten 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren im selben Einkristall führt.

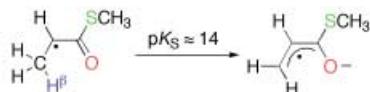
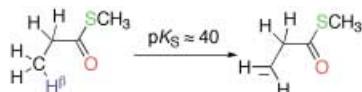
Diorganomagnesiumverbindungen

J. Renner, U. Bergsträßer, P. Binger,*
M. Regitz* _____ 1907–1911

1,4-Addition von Grignard-Reagentien an 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol



Diorganomagnesiumverbindungen als Salze werden durch 1,4-Addition von Grignard-Reagentien an ein 1,3,5-Triphosphabenzol gebildet (siehe Bild; nur einer der beiden Liganden ist hier gezeigt). Die Diorganomagnesiumverbindungen liefern nach Hydrolyse in Abhängigkeit von der Größe der Substituenten 1,4-Triphosphacyclohexadiene oder ein Dihydrotriphospha-Dewar-Benzolderivat.



Ein halbes Jahrhundert zählt der Vorschlag, dass Enoxy-Radikale in β -C-Position eine erhöhte Acidität aufweisen, die von Enzymen zur Protonenabstraktion aus einem nichtaktivierten Thioester genutzt werden könnte. Anhand von Ab-initio-Rechnungen in Kombination mit Solvationsmodellen wird nun ein pK_s -

Wert der β -CH-Gruppe eines Modell-Enoxy-Radikals von 14 vorausgesagt. Gegenüber der nichtaktivierten β -CH-Gruppe eines geschlossenschaligen Thioesters entspricht dies einer Aciditäts-erhöhung von 25 Größenordnungen (siehe Schema).

Enzymkatalysemechanismen

D. M. Smith, W. Buckel,
H. Zipse* 1911–1915

Deprotonierung von Enoxy-Radikalen:
theoretische Bestätigung eines 50 Jahre
alten Mechanismusvorschlags



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.

DOI: Der schnellste Weg zum Artikel im Netz ist der *Digital Object Identifier*, kurz DOI. Dieser wird im Heft in der Fußzeile der ersten Seite jedes Beitrags abgedruckt. Im WWW finden Sie einen Beitrag mit dem DOI 10.1002/ange.200390019 unter der Adresse <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200390019>. Nutzen Sie den DOI, um von Ihrer Homepage auf Artikel in Wiley InterScience zu linken. Der DOI basiert auf einer verlagsübergreifenden Initiative zur Schaffung eines Systems zur dauerhaften Identifizierung von Dokumenten im digitalen Netz. Mehr dazu finden Sie unter www.doi.org.

Service

Stichwortregister 1916

Autorenregister 1917

Stellenanzeigen 1827

Vorschau 1919