

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley Interscience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Forthcoming Articles.

M. Togano, Y. Matsuo, E. Nakamura*:

Rhenium-Templated Regioselective Polyhydrogenation Reaction of [60]Fullerene

DOI: 10.1002/ange.200351722

Online veröffentlicht: 11. Juli 2003

N. T. Tran, L. F. Dahl*:

Nanosized $[Pd_{69}(CO)_{36}(PEt_3)_{18}]$: Metal-Core Geometry Containing a Linear Assembly of Three Face-Sharing Centered Pd_{33} Icosa-hedra Inside of a Hexagonal-Shaped Pd_{30} Tube

DOI: 10.1002/ange.200351738

Online veröffentlicht: 11. Juli 2003

R. R. Davda, J. A. Dumesic*:

Catalytic Reforming of Oxygenated Hydrocarbons for Hydrogen with Low Levels of Carbon Monoxide

DOI: 10.1002/ange.200351664

Online veröffentlicht: 18. Juni 2003

I. D. Halls, G. C. Fu*:

Catalytic Enantioselective Synthesis of Oxindoles and Benzofuranones that Bear a Quaternary Stereocenter

DOI: 10.1002/ange.200351666

Online veröffentlicht: 3. Juli 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

Ilya Prigogine (1917–2003) **3446–3447** Strukturbildung fernab vom Gleichgewicht

Grégoire Nicolis

Encyclopedia of Electrochemistry,
Vol. 1 **3448**

Eliezer Gileadi, Michael Urbakh

rezensiert von Rudolf Holze

Encyclopedia of Electrochemistry,
Vol. 9 **3450**

George S. Wilson

rezensiert von Wolfgang Schumann

Bücher

Ein Modell als Stein des Anstoßes: Die kürzlich veröffentlichte Besprechung des Buches *Chemical Bonding and Molecular Geometry* hat zwischen den Autoren und

dern Rezessenten eine Diskussion über die Gültigkeit der verwendeten Modelle und die Konsistenz der Schlussfolgerungen ausgelöst.

Korrespondenz

Bindung und Geometrie

R. J. Gillespie,* P. L. A. Popelier **3452–3455**
G. Frenking* **3456**

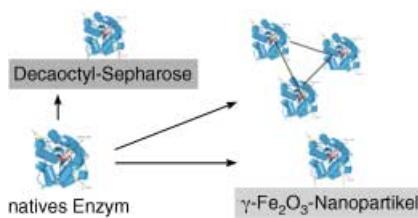
„Chemical Bonding and Molecular Geometry“: Comments on a Book Review—and Replay

Highlights

Trägerfixierte Biokatalysatoren

U. T. Bornscheuer* **3458–3459**

Enzymimmobilisierung: ein Weg zu verbesserten Biokatalysatoren



Immobilier und stabiler: Vorzüge der Immobilisierung von Biokatalysatoren z. B. durch Aggregatbildung oder Fixierung auf Eisenoxid-Nanopartikeln und organischen Trägern (siehe Schema) sind eine erhöhte Stabilität, die einfache Abtrennung vom Reaktionsgemisch und häufig eine gesteigerte Aktivität.

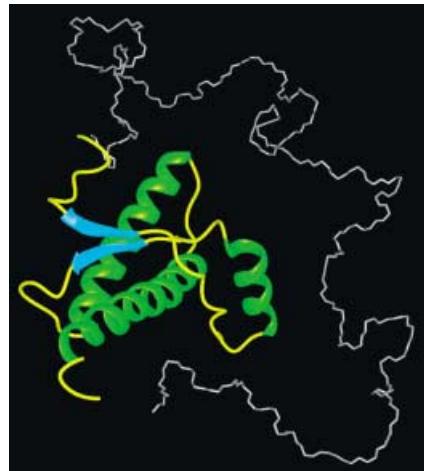
Aufsätze

NMR von Biomakromolekülen

K. Wüthrich* **3462–3486**

NMR-Untersuchungen von Struktur und Funktion biologischer Makromoleküle (Nobel-Vortrag)

Proteinstrukturen (wie die gezeigte des Rinder-Prionproteins) und ihre Dynamik sowie Informationen über strukturelle, thermodynamische und kinetische Aspekte der Wechselwirkung von Proteinen mit anderen Komponenten einer Lösung liefern die von K. Wüthrich und seiner Gruppe entwickelten NMR-Methoden. In seinem Nobel-Vortrag schildert Wüthrich nicht nur die Geschichte, Gegenwart und Zukunftsperspektive seiner Verfahren, sondern gibt uns auch einen Einblick in sein Leben.



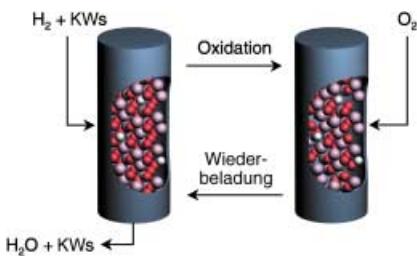
Zuschriften

Selektive Wasserstoff-Oxidation

G. Rothenberg,* E. A. de Graaf,
A. Biek **3488–3490**

Solvent-Free Synthesis of Rechargeable Solid Oxygen Reservoirs for Clean Hydrogen Oxidation

Den Koks loswerden: Das Konzept einer katalytischen oxidativen Dehydrogenierung durch Anwendung fester Sauerstoff-Austauscher und die lösungsmittelfreie Parallelsynthese eines Satzes von zehn Dimetallkatalysatoren werden beschrieben. Die Verbindungen wurden anhand der selektiven Oxidation von Wasserstoff im Gemisch mit Ethan und Ethylen (KWs) bei 600 °C getestet. Cer-Wolfram-Oxid stellte sich als ein ausgezeichnetes stabiles und wiederaufladbares „Sauerstoff-



Reservoir“ heraus (siehe Bild), das 97% Chemoselektivität bei vernachlässigbaren Verkokungsgraden erreicht.



Selbstorganisierte Schaltkreise

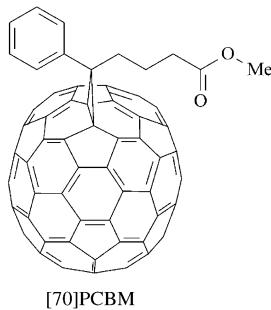
M. Boncheva, R. Ferrigno, D. A. Bruzewicz,
G. M. Whitesides* **3490–3493**

Plasticity in Self-Assembly: Templatting Generates Functionally Different Circuits from a Single Precursor

Millimetergroße Bauelemente bilden durch Selbstorganisation dreidimensionale Aggregate, deren Aufbau elektrischen Anschlüssen entspricht und durch die geometrischen Randbedingungen bei der Selbstorganisation vorgegeben ist. Im Prinzip lassen sich damit durch Steuerung einer makroskopischen Variablen vielfältige Funktionseinheiten ausgehend vom gleichen Satz an Bauelementen ableiten (siehe Bild).



Wegen der starken Absorption von sichtbarem Licht durch [70]Fulleren-Derivate erreicht man mit ihnen als Elektronenacceptor in Polymer-Dünnschichtsolarzellen hohe Photoströme. Ein Poly(*p*-phenylen-vinylen) mit eingelagertem [70]PCBM erzielt bei der Umwandlung einfallender Photonen in Strom eine Effizienz von 66%. Der Grund für diese hohen Photoströme ist ein ultraschneller Ladungstransfer zwischen Fulleren und Polymer nach der Photoanregung.

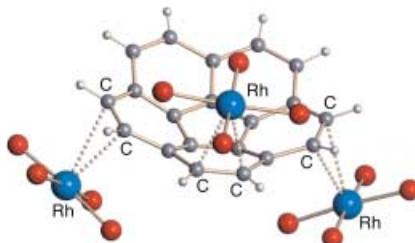


Photovoltaik mit [70]Fulleren

M. M. Wienk, J. M. Kroon,*
W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen,*
P. A. van Hal,
R. A. J. Janssen* **3493 – 3497**

Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells

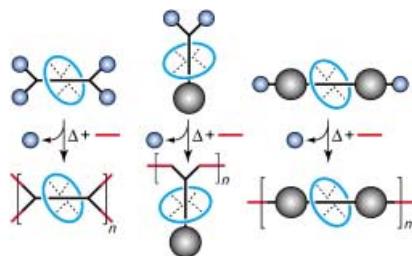
Corannulen, die kleinste Untereinheit von C_{60} mit gekrümmter Oberfläche, bildet bei lösungsmittelfreier Gasphasenabscheidung kristalline η^2 -koordinierte π -Komplexe mit Dirhodium(II)-tetrakis(trifluoroacetat). Nicht weniger als drei Metallatome koordinieren an die Doppelbindungen des Corannulen-„Kranzes“, wobei eines der Metallzentren auf der konkaven Seite angeordnet wird (siehe Strukturbild).



Corannulen-Komplexe

M. A. Petrukhina,* K. W. Andreini,
J. Mack, L. T. Scott **3497 – 3501**

Transition-Metal Complexes of an Open Geodesic Polyarene



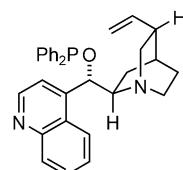
Ein einfacher und vielseitiger Zugang zu Polyrotaxanen mit vielfältigen Topologien besteht in der Synthese und anschließenden Polymerisation stabiler Rotaxan-Monomere mit sterisch anspruchsvollen Isocyanat-Gruppen als Stoppergruppen (siehe Schema).

Polyrotaxane

T. J. Kidd, T. J. A. Loontjens,* D. A. Leigh,*
J. K. Y. Wong **3501 – 3505**

Rotaxane Building Blocks bearing Blocked Isocyanate Stoppers: Polyrotaxanes through Post-Assembly Chain Extension

Die asymmetrische Monobenzoylierung von *meso*-1,2-Diolen gelingt in Gegenwart eines Cinchona-Alkaloids mit Phosphonitfunktion als Katalysator (siehe Bild) mit hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten.



Desymmetrisierung von *meso*-Diolen

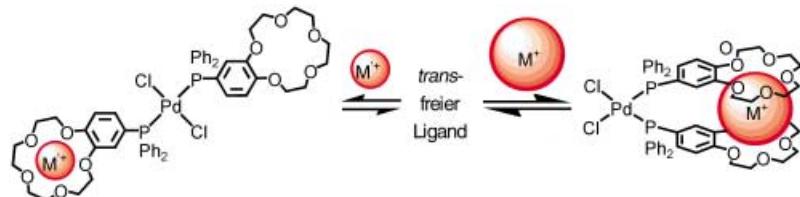
S. Mizuta, M. Sadamori, T. Fujimoto,*
I. Yamamoto **3505 – 3507**

Asymmetric Desymmetrization of *meso*-1,2-Diols by Phosphonite Derivatives of Cinchona Alkaloids

Isomerisierung durch Metallionen

V. W.-W. Yam,* X.-X. Lu,
C.-C. Ko ————— 3507–3510

First Observation of Alkali Metal Ion Induced *Trans*–*Cis* Isomerization of Palladium(II) Phosphane Complexes Containing Crown Ether Moieties



Eine Frage der Größe: Kleine Alkalimetallionen (Li^+ , Na^+) bilden mit den *trans*-Palladium-Komplexen PPh_2 -substituierter Benzo[15]krone-5- oder Benzo[18]krone-6-ether 1:1-*trans*-Verbindungen (siehe

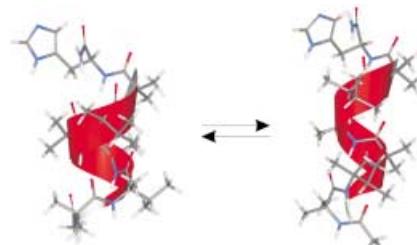
Schema). Bei Zugabe von K^+ , Rb^+ oder Cs^+ erfolgt hingegen *trans*-*cis*-Isomerisierung und Bildung intramolekularer Sandwichkomplexe aus dem Alkalimetallion und den beiden Kronenetherfunktionen.

Gleichgewicht zwischen Helix-Formen

P. Pengo, L. Pasquato,* S. Moro, A. Brigo,
F. Fogolari, Q. B. Broxterman, B. Kaptein,
P. Scrimin* ————— 3510–3514

Quantitative Correlation of Solvent Polarity with the α -/ 3_{10} -Helix Equilibrium: A Heptapeptide Behaves as a Solvent-Driven Molecular Spring

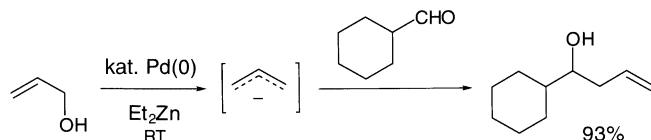
Dehnübungen für Peptide: Die Lösungsmittelpolarität entscheidet, ob das Heptapeptid Ac-[Aib-L-(α Me)Val-Aib]₂-L-His-NH₂ in α -Helix- oder 3_{10} -Helix-Konformation vorliegt (siehe Bild). Die Gleichgewichtskonstante dieses Wechselspiels korreliert mit dem empirischen Lösungsmittelpolaritätsparameter E_T^N . Moleküldynamik-Rechnungen veranschaulichen, wie das Peptid sich streckt ($\rightarrow 3_{10}$ -Helix, rechts) und zusammenzieht ($\rightarrow \alpha$ -Helix, links).



Allylierung aliphatischer Aldehyde

M. Kimura, M. Shimizu, K. Shibata,
M. Tazoe, Y. Tamari* ————— 3514–3517

Pd-Catalyzed Nucleophilic Allylation of Aliphatic Aldehydes with Allyl Alcohols: Allyl, 2-Tetrahydrofuryl, and 2-Tetrahydropyranyl Ethers as Useful C₃, C₄, and C₅ Sources



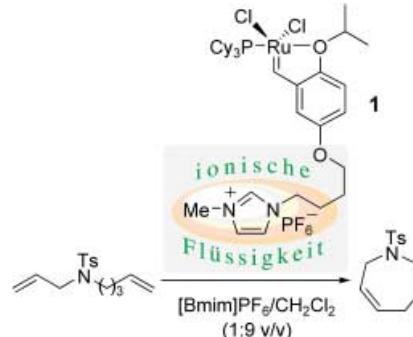
Anionische Allylspezies, die durch eine Kombination von Pd^0 und Et_2Zn aus Allylalkoholen erhalten werden können, reagieren mit aliphatischen Aldehyden in guten Ausbeuten zu Homoallylalkoholen

(siehe Schema). Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur in schlecht koordinierenden Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen.

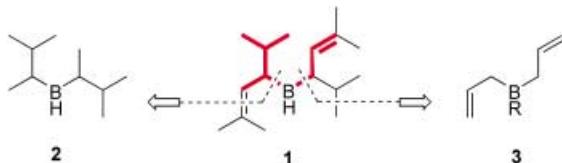
Katalyse in ionischen Flüssigkeiten

Q. Yao,* Y. Zhang ————— 3517–3520

Olefin Metathesis in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Using a Recyclable Ru Catalyst: Remarkable Effect of a Designer Ionic Tag



Auf das Lösungsmittel abgestimmt: In ionischen Flüssigkeiten erwies sich der Ruthenium-Carbenkomplex **1** mit anhängendem ionischem Substituenten als hoch wirksamer Katalysator für die Olefin- und Alkinmetathese (siehe Schema, Bmim = 1-Butyl-3-methylimidazolium). Im Unterschied zu anderen Katalysatoren kann **1** unter diesen Bedingungen ohne Aktivitätsverlust mindestens zehnmal wiederverwendet werden.



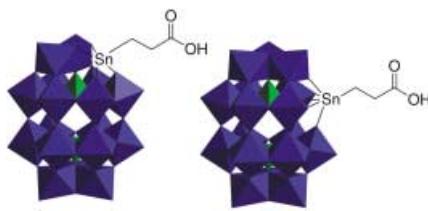
Vom Guten das Beste: Das Hydroborierungs-Reagens **1** verbindet die Selektivität von Disiamylboran (**2**) mit der Reaktivität der Allylborane **3** gegenüber Carbonylverbindungen. Da die Boronsäuren durch einfache Hydrolyse in protischem Medium mit bis zu 99% Anti-Markownikow-Selektivität entstehen, können auch die sonst üblichen oxidativen Aufarbeitungsbedingungen vermieden werden. Eine Eintopfreaktion aus Hydroborierung und Suzuki-Miyaura-Reaktion erweitert den Nutzen von **1** für Synthesen.

kow-Selektivität entstehen, können auch die sonst üblichen oxidativen Aufarbeitungsbedingungen vermieden werden. Eine Eintopfreaktion aus Hydroborierung und Suzuki-Miyaura-Reaktion erweitert den Nutzen von **1** für Synthesen.

Hydroborierungsreagentien

A. V. Kalinin, S. Scherer,
V. Snieckus* ————— 3521–3526

Di(isopropylprenyl)borane: A New Hydroboration Reagent for the Synthesis of Alkyl and Alkenyl Boronic Acids

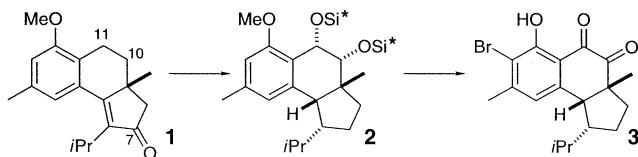


Die Einführung organischer Substituenten ist eine wichtige Voraussetzung für den biologischen Einsatz von Polyoxometallaten. Modelle hierfür sind die Organo-zinnderivate α_1 - und α_2 - $[P_2W_{17}O_{61}\{Sn(CH_2)_2CO_2H\}]^{7-}$ (siehe Bild), die mit Alkoholen, Aminen sowie C-geschützten Aminosäuren gekuppelt werden können.

Funktionalisierte Polyoxowolframate

S. Bareyt, S. Piligkos, B. Hasenknopf,*
P. Gouzerh, E. Lacôte, S. Thorimbert,
M. Malacia* ————— 3526–3528

Highly Efficient Peptide Bond Formation to Functionalized Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates



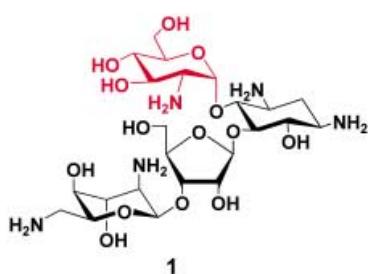
Voraussetzungen für die stereoselektive Hydrierung der tetrasubstituierten Doppelbindung im Enon **1** sind die Entfernung der Carbonylfunktion an C7 und die sterische Blockierung der α -Seite durch

tert-Butyldimethylsiloxy-Gruppen an C10 und C11. Aus **2** erhält man leicht den marinen Naturstoff Hamigeran B (**3**), der stark wirksam gegen Herpes- und Polio-Viren ist (siehe Schema, Si* = *t*BuMe₂Si).

Naturstoffsynthesen

D. L. J. Clive,* J. Wang ————— 3528–3531

Stereospecific Total Synthesis of the Anti-viral Agent Hamigeran B—Use of Large Silyl Groups to Enforce Facial Selectivity and to Suppress Hydrogenolysis



Ein guter Einstieg in das Design wirksamer bakterizider Verbindungen gelingt mit dem Aminoglycosid Paromomycin (**1**). Der A-Ring (rot, siehe Bild) kann gegen verschiedene Heterocyclen ausgetauscht werden. Eine Elektrospray-MS-Studie gibt Aufschluss über die RNA-Bindungseigenschaften der Produkte.

Aminoglycosid-Mimetika

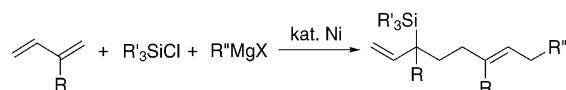
Y. Ding,* S. A. Hofstadler, E. E. Swayze,
L. Risen, R. H. Griffey ————— 3531–3534

Design and Synthesis of Paromomycin-Related Heterocycle-Substituted Aminoglycoside Mimetics Based on a Mass Spectrometry RNA-Binding Assay

Dimerisierung-Carbosilylierung

J. Terao, A. Oda, A. Ikumi, A. Nakamura,
H. Kuniyasu, N. Kambe* — 3534–3536

Nickel-Catalyzed Dimerization and
Carbosilylation of 1,3-Butadienes with
Chlorosilanes and Grignard Reagents



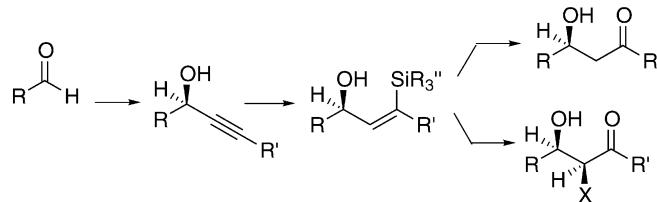
Eine Mehrkomponenten-Kupplungsreaktion von 1,3-Butadienderivaten verläuft über Ni-katalysierte Dimerisierung gefolgt von einer Carbosilylierung mit einem Chlorsilan und einem Grignard-Reagens

(siehe Schema; $R = H$, Me oder C_9H_{19} ; R' , $R'' =$ Kohlenwasserstoffsubstituent). Mit 1,3-Butadien ($R = H$) erhält man das Kupplungsprodukt regio- und stereo-selektiv.

Regioselektive Hydrosilylierung

B. M. Trost,* Z. T. Ball,
T. Jöge — 3537–3540

Regioselective Hydrosilylation of Propargyl Alcohols: An Aldol Surrogate



Eine Alternative zur Aldolreaktion: β -Hydroxyketone werden chemo-, regio- und enantioselektiv durch Hydrosilylierung von Propargylalkoholen und anschließende oxidative Spaltung erhalten (siehe

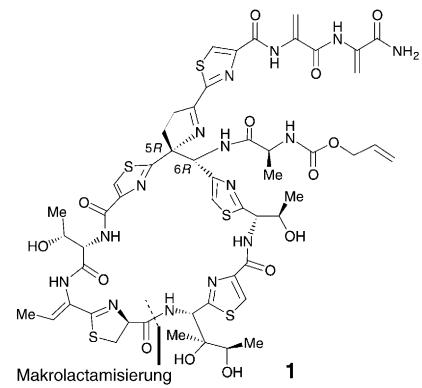
Schema). Die γ -Hydroxyvinylsilan-Intermediate können vor Umwandlung zur Carbonylfunktion noch weiter modifiziert werden.

Naturstoff-Analoga

K. C. Nicolaou,* M. Nevalainen, M. Zak,
S. Bulat, M. Bella,
B. S. Safina — 3540–3546

Synthetic Studies on Thiotrepton:
Construction of Thiotrepton Analogues
with the Thiazoline-Containing
Macrocyclic

Beispielhaft: Makrolactamisierungen sind die Schlüsselschritte in den Synthesen des neuartigen Thiotrepton-Analogons **1** und seines *5S,6S*-Diastereomers. Diese Vorgehensweise bietet sich auch für die Synthese des eigentlichen Naturstoffs an.

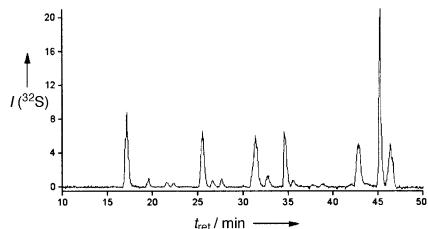


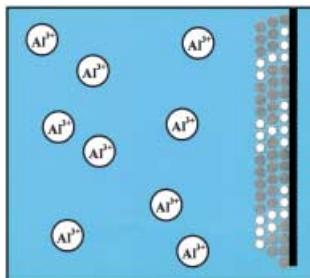
Elementmassenspektrometrie

M. Wind, A. Wegener, A. Eisenmenger,
R. Kellner, W. D. Lehmann* — 3547–3549

Schwefel als Schlüsselement für die quantitative Proteinanalytik durch Kopplung von Kapillar-Flüssigchromatographie und Elementmassenspektrometrie

Die Bedeutung der Schwefelquantifizierung durch Elementmassenspektrometrie gekoppelt mit Kapillarchromatographie (μ LC-ICP-MS) und ^{32}S -Detektion wird für drei Gebiete der Proteinanalytik demonstriert: an der absoluten Peptidquantifizierung, der Charakterisierung eines Proteinverdaus (siehe Chromatogramm) und der Bestimmung der Ionisierungseffizienz der Elektrospray-Ionisation.





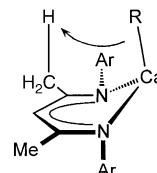
Besser als Wasser: Ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von nanokristallinen Metallen und Legierungen aus ionischen Flüssigkeiten wurde entwickelt. Zugänglich sind damit Aluminium-Nanokristalle (siehe Schema) mit mittleren Korngrößen von etwa 10 nm, Al-Mn-Legierungen sowie Eisen- und Palladium-Nanokristalle.

Elektrodeposition von Nanokristallen

F. Endres,* M. Bukowski,
R. Hempelmann,*
H. Natter _____ 3550–3552

Elektrochemische Abscheidung nanokristalliner Metalle und Legierungen aus ionischen Flüssigkeiten

Ein heteroleptischer Benzylcalcium-Komplex reagiert unter intramolekularer C-H-Aktivierung (siehe Bild, Ar=2,6-Diisopropylphenyl). Diese für d⁰-Metallkomplexe typische Reaktion war bisher das fehlende Glied in der Analogie-Beziehung von schweren Erdalkali- und frühen d- und f-Block-Metallen. Das Produkt, ein dime-



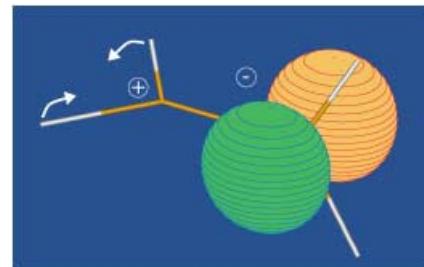
rer Calciumkomplex, wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

C-H-Aktivierung in Calciumkomplexen

S. Harder* _____ 3553–3556

Intramolekulare C-H-Aktivierung in Erdalkalimetall-Komplexen

Plötzlich polar: Die einseitige Scherenkoordinate induziert den Sudden-Polarization-Effekt in D_{2d}-Ethen in erster Ordnung. Die wichtige Rolle der Koordinate wurde bislang übersehen, obwohl seit langem bekannt ist, dass jede geometrische Verzerrung, die zum Bruch der D_{2d}-Symmetrie führt, eine Ladungstrennung verursacht (siehe Bild).



Sudden-Polarization-Effekt

A. Viel, R. P. Krawczyk, U. Manthe,
W. Domcke* _____ 3556–3559

Der „Sudden-Polarization“-Effekt und seine Bedeutung für die ultraschnelle Photochemie des Ethens



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.

Die Julihefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 25: 24. Juni · Heft 26: 2. Juli · Heft 27: 10. Juli · Heft 28: 16. Juli

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 _____ 3560

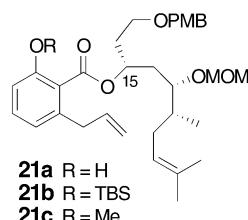
Autorenregister _____ 3561

Vorschau _____ 3563

Berichtigung

Im Kurzaufsatz von J. Prunet („Neue Methoden zur Bildung von (E)-Alken-Einheiten in makrocyclischen Naturstoffen“, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2932–2936) wurde in Schema 9 auf S. 2934 eine

falsche Formel für **21a–c** abgedruckt: Anstelle der korrekten Isopropylidengruppe ist dort eine Methylengruppe abgebildet. Die korrekte Formel ist rechts gezeigt.



Der Text auf S. 2935 sollte lauten:

Dagegen erhielten De Brabander et al. ein 10:1-Verhältnis von (*E*)-**22c** zu (*Z*)-**22c**, wenn **21c** mit dem Katalysator **7** in Dichlormethan umgesetzt wurde,^[31] und Labrecque et al. erzielten ein 9:1-Verhältnis für das *E*-Isomer bei der Bildung eines

nahezu identischen Produktes mit **7**.^[32] Diese Ergebnisse können, wie De Brabander et al. zeigten,^[31] durch die Natur des RCM-Katalysators erklärt werden: Mit **7**, einem Katalysator der ersten Generation, wird das Verhältnis kinetisch kon-

trolliert, während mit den aktiveren Katalysatoren der zweiten Generation ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird, z. B. im Fall von Herbarumin I (Schema 6).

Die kompletten Fußnoten [31] und [32] sollten lauten:

[31] a) Y. Wu, L. Esser, J. K. De Brabander, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4478–4480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4308–4310; b) Y. Wu, X. Liao, R. Wang, X.-S. Xie, J. De Brabander, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3245–3253.

[32] Die Seitenkette an C15 weist eine zusätzliche Methylen-Einheit auf, und die primäre Alkoholfunktion ist als Benzylether geschützt: D. Labrecque, S. Chartron, R. Rej, C. Blais, S. Lamotte, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2645–2648. Smith und Zheng beobachteten für die Bildung eines Analogons von **24** (CH₂OPMB anstelle COOMe, Methylgeschütztes Phenol) mit Katalysator **7** eine *E*-Selektivität von 10:1: A. B. Smith III, J. Zheng, *Synlett*, **2001**, 1019–1023.