

Angewandte EarlyView®

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

M. J. Thrippleton, J. Keeler*:

Elimination of Zero-Quantum Interference in Two-Dimensional NMR Spectra

DOI: 10.1002/ange.200351947

Online veröffentlicht: 1. August 2003

M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell,* F. A. Almeida Paz, J. Klinowski*:

Structural Evaluation of Systematically Enumerated Hypothetical Uninodal Zeolites

DOI: 10.1002/ange.200351556

Online veröffentlicht: 1. August 2003

K. Inoue,* K. Kikuchi, M. Ohba, H. Ōkawa:

Structure and Magnetic Properties of a Chiral Two-Dimensional Ferrimagnet with T_c of 38 K

DOI: 10.1002/ange.200351888

Online veröffentlicht: 1. August 2003

K. Funabashi, M. Jachmann, M. Kanai, M. Shibasaki*:

Multicenter Strategy for the Development of Catalytic Enantioselective Nucleophilic Alkylation of Ketones: Me_2Zn Addition to α -Ketoesters

DOI: 10.1002/ange.200351650

Online veröffentlicht: 1. August 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.

Autoren

Organische Chemie:

Jacobsen hält Ruzicka-Vorlesung — **3842**

Katalyse: Corma ausgezeichnet — **3842**

Molekulare Maschinen: Team um Möller und Feringa geehrt — **3842**

Bücher

Bioinformatics and Genome Analysis — **3843**

Hans-Werner Mewes, Bertram Weiss, Henrik Seidel

rezensiert von Dietlind L. Gerloff

Industrial Dyes — **3844**

Klaus Hunger

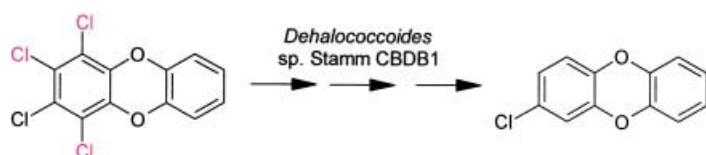
rezensiert von Günther Seybold

Highlights

Bakterieller Dioxinabbau

K.-H. van Pee* — **3846–3848**

Dehalogenierung polyhalogenierter Dioxine



Bakterielle Bekämpfung von Dioxinen: Ein Bakterienstamm in einer Bodenprobe aus dioxinbelastetem Sediment aus einem Bach in der Gegend um Bitterfeld dehalogeniert polyhalogenierte Dioxine unter

anaeroben Bedingungen durch reduktive Dehalogenierung (siehe Schema); diese Reaktion ist mit dem Gewinn von Energie und Wachstum gekoppelt (Dehalorespiration).

Kurzaufsätze

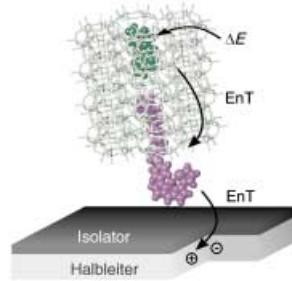
Kohlenmonoxid ist ein wichtiges Signalmolekül in Säugetieren. Es ist besonders im Herz-Kreislauf-System aktiv und hat, wie gezeigt wurde, Bedeutung in verschiedenen Bereichen der Medizin, z. B. bei der Unterdrückung von Abstoßungsreaktionen bei Organtransplantationen

und zur Verminderung der durch Ischämie verursachten Schäden. Die Bedeutung von CO eröffnet der Bioorganometallchemie die Möglichkeit, eine neue, auf Carbonylmetallkomplexen basierende Klasse von Pharmazeutika einzuführen.

Carbonylmetall-Pharmazeutika

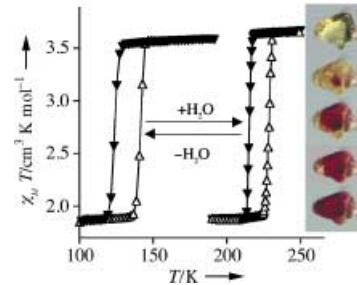
T. R. Johnson, B. E. Mann,* J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini* **3850–3858**

Carbonylmetallkomplexe – eine neue Klasse von Pharmazeutika?



Farbstoff-Zeolith-Antennensysteme, die elektronische Anregungsenergie strahlungslos über große Distanzen transportieren, werden anhand von drei Organisationsstufen vorgestellt: die supramolekulare Organisation von Farbstoffen im Innern der Zeolithkanäle, das Anbringen von Zapfenmolekülen, die als „Stecker“ an den Eingängen der Kanäle fungieren, und die Kupplung der mit Zapfenmolekülen modifizierten Antennen an eine externe Funktionseinheit (siehe Bild). EnT = Energieübertragung.

Hin und her, das ist nicht schwer: Ein vollständig reversibler Ligandenaustausch unter Bindung und Dissoziation von gasförmigem Wasser und Pyrimidin induziert die wiederholte allosterische Umwandlung dreier ineinander verwobener Netzwerke zu einem einzigen, dreidimensionalen Netz. Die Umwandlung betrifft nicht die Kristallinität der Probe, es werden jedoch deutliche Änderungen bei Spin-Crossover-Übergängen beobachtet. Die Verbindung zeigt magnetische und chromatische Bistabilität (siehe Bild).

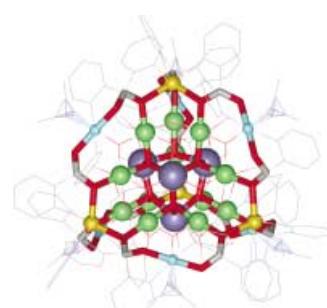


Zuschriften

Hysteresis in Fe-CN-Ag/Au-Netzwerken VIP

V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real* **3890–3893**

Crystalline-State Reaction with Allosteric Effect in Spin-Crossover, Interpenetrated Networks with Magnetic and Optical Bistability



Ein Metallacryptat mit 26 Manganzentren in zwei Oxidationsstufen wird bei der Reaktion von Mangan(II)-chlorid mit Natriumhydroxid, Di-(2-pyridyl)-ketonoxim und Natriumazid erhalten (siehe Bild; 4 Mn^{II}: gold und 22 Mn^{III}: grün, blau und violett). In ac-SQUID-Messungen zeigt die Komplexverbindung Einzelmolekül-Magnetismus.

Metallacryptate als Magnete

C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, C. M. Zaleski, J. W. Kampf, M. L. Kirk,* D. P. Kessissoglou,* V. L. Pecoraro* **3893–3896**

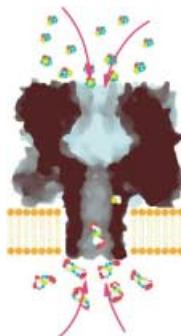
Synthesis and Magnetic Properties of a Metallacryptate that Behaves as a Single-Molecule Magnet

Kovalente Einzelmolekülchemie

T. Luchian,* S.-H. Shin,
H. Bayley* **3896–3901**

Single-Molecule Covalent Chemistry with
Spatially Separated Reactants

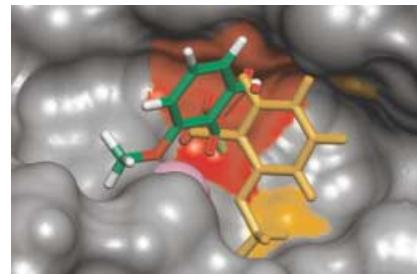
Proteinporen als Nanoreaktoren konnten kürzlich eingesetzt werden, um die reversible kovalente Chemie einer einfachen Reaktion auf Einzelmolekül-Ebene anhand des Stroms durch die Pore zu beobachten. Jetzt ist es gelungen, eine mehrstufige Reaktion zu beobachten, bei der zwei der Reaktanten durch die Membran, welche die Pore enthält, getrennt sind und in die Reaktionszone diffundieren (siehe Bild).



Wirkstoffforschung

D. T. Puerta, J. R. Schames,
R. H. Henchman, J. A. McCammon,*
S. M. Cohen* **3902–3904**

From Model Complexes to Metalloprotein Inhibition: A Synergistic Approach to Structure-Based Drug Discovery



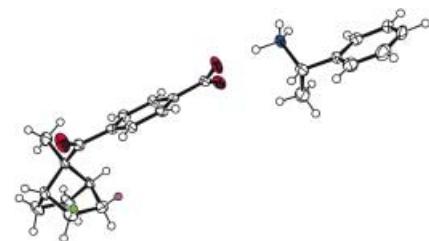
Synergie: Die Kombination von synthetischen Modellverbindungen mit computergestützter Konformationsanalyse ermöglichte die Aufklärung der Bindung eines Inhibitors an ein medizinisch bedeutsames Metalloenzym. $[(Tp^{Ph,Me})Zn(mb)]$ ($Tp^{Ph,Me}$ = Hydrotris(3,5-phenylmethylpyrazolyl)borat, mb = 2-Methoxybenzolthiol) wurde als Modell (grün, siehe Bild) für die Konformation eines bekannten Inhibitors am aktiven Zentrum des Enzyms verwendet.

Asymmetrische Photochemie

B. O. Patrick, J. R. Scheffer,*
C. Scott **3905–3907**

Preorganization of Achiral Molecules for Asymmetric Synthesis through Crystallization-Induced Immobilization in Homochiral Conformations

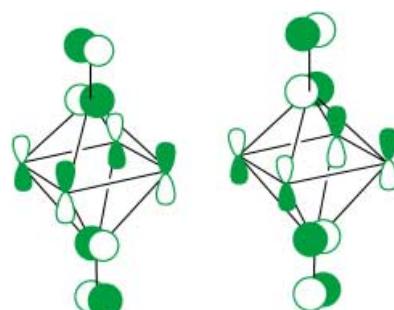
Enantioselektive Photochemie: Durch Salzbildung mit enantiomerenreinen Aminen lassen sich achirale Carbonsäuren in chiralen Konformationen kristallisieren, sodass sie für enantioselektive photochemische Reaktionen präorganisiert sind. Bestrahlung der Salze (Beispiel siehe Strukturbild) führt zur selektiven Norrish-II-Abstraktion des näher gelegenen γ -H-Atoms (grün), wodurch diastereomerenreine Cyclobutanolderivate in 84–98% ee erhalten werden, je nach verwendetem Amin.



Polyedrische Borane

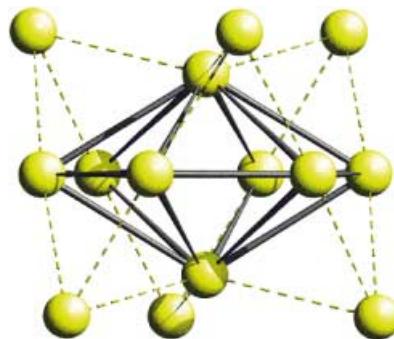
M. M. Balakrishnarajan,
R. Hoffmann* **3907–3911**

Polyhedral Boranes with Exo Multiple Bonds: Three-Dimensional Inorganic Analogues of Quinones



Aromatizität in drei Dimensionen: Polyedrische Borane mit *para*-O-, -NH- und -S-Substituenten sollten nach Oxidation zylindrische π -Bindungen aufweisen (siehe Bild), mit Konsequenzen für Struktur und Reaktivität ähnlich wie bei Benzoquinonen.

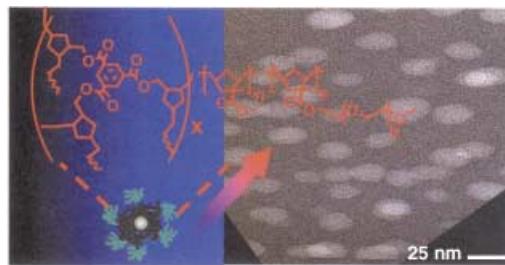
Eine Frage der Technik: Was auf konventionellem Wege nicht möglich ist, gelingt durch Solvothermal synthetisierung: Ein Fe_{14} -Cluster (siehe Bild) mit hoher Spinnmultiplizität im Grundzustand kristallisiert bei der Reaktion von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ mit Benzotriazol direkt aus.



Paramagnetischer Eisencluster

D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell,
E. K. Brechin,* T. Mallah, E. Rivière,
S. J. Teat, E. J. L. McInnes* – 3911–3914

Solvothermal Synthesis of a Tetradecametallic Fe^{III} Cluster



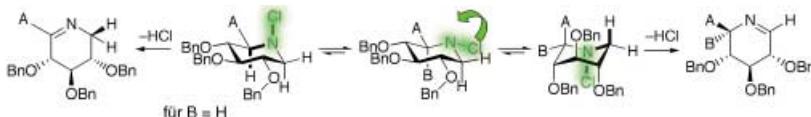
Selbstorganisation durch Polymere

E. F. Connor, L. K. Sundberg, H.-C. Kim,
J. J. Cornelissen, T. Magbitang, P. M. Rice,
V. Y. Lee, C. J. Hawker, W. Volksen,
J. L. Hedrick,* R. D. Miller* – 3915–3918

Templating of Silsesquioxane Cross-Linking Using Unimolecular Self-Organizing Polymers

Sternförmige micellare Polymere dienen als Template für die kontrollierte Umwandlung amorpher wärmehärtender organischer Silsesquioxane in geordnete nanoporöse Materialien für Halbleiter-

chips (siehe Bild). Die Porengröße hängt allein von der Polymergröße ab, nicht von der Konzentration oder den Herstellungsbedingungen.



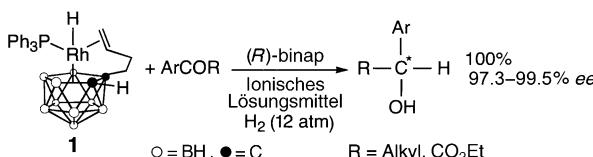
Der temperaturabhängige Chiralitätswechsel in cyclischen Azasukern wird durch die Inversion am Stickstoffatom ermöglicht. Eliminierung aus der Konfiguration, die bei der jeweiligen Tempera-

tur bevorzugt vorliegt, ergibt ein cyclisches Immin. Die stereochemische Information kann bei einem anschließenden nucleophilen Angriff weitergegeben werden (siehe Schema).

Azazuckersynthesen

M. A. T. Maughan, I. G. Davies,
T. D. W. Claridge, S. Courtney, P. Hay,
B. G. Davis* – 3918–3922

Nitrogen Inversion as a Diastereomeric Relay in Azasugar Synthesis: The First Synthesis of Adenophorine



Unsymmetrische Arylketone werden in ionischen Flüssigkeiten in Gegenwart von (R) -binap und einem Rhodacarboran-Katalysator enantioselektiv hydriert. Der Katalysator entsteht *in situ* aus der Vorstufe **1** (siehe Schema). Ketone, mit denen

nach anderen Methoden schlechte Ergebnisse erzielt wurden, reagieren in quantitativer Ausbeute mit sehr hohen Enantioselektivitäten. Das Lösungsmittel der Wahl für diese Umsetzungen ist (*N*-n-butylpyridinium) $^+$ (*clos*- $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$) $^-$.

Asymmetrische Hydrierung

Z. Yinghuai,* K. Carpenter, C. C. Bun,
S. Bahnmueller, C. P. Ke,*
V. S. Srid, L. W. Kee,
M. F. Hawthorne* – 3922–3925

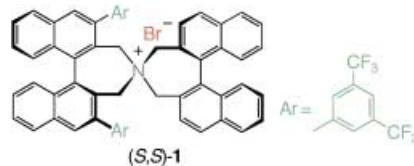
(*R*)-Binap-Mediated Asymmetric Hydrogenation with a Rhodacarborane Catalyst in Ionic-Liquid Media

Stereoselektive Alkylierung

T. Ooi, T. Miki, M. Taniguchi, M. Shiraishi, M. Takeuchi, K. Maruoka* — 3926–3928

Highly Enantioselective Construction of Quaternary Stereocenters on β -Keto Esters by Phase-Transfer Catalytic Asymmetric Alkylation and Michael Reaction

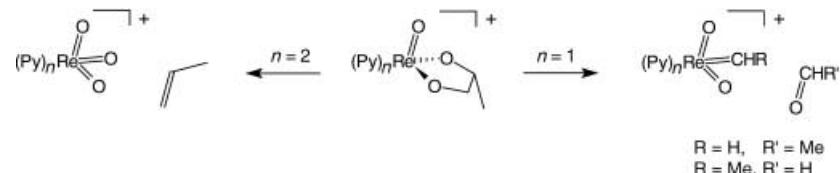
Das Spiro-Ammoniumsalz (S,S)-1 wurde als Phasentransferkatalysator für hoch enantioselektive Alkylierungen und Michael-Reaktionen von β -Ketoestern eingesetzt. Die Methode ist zuverlässig einsetzbar für den Aufbau hochfunktionalisierter Verbindungen mit quartären Kohlenstoff-Stereozentren.



Rhenium-Oxoverbindungen

X. Chen, X. Zhang, P. Chen* — 3928–3931

Metallaoxetanes and Carbenes from Diolates in High-Valent Rhenium Oxo Chemistry: The Importance of the Coordination Number



R = H, R' = Me
R = Me, R' = H

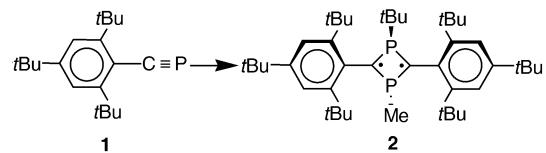
Re^V-Diolatkomplexe zersetzen sich zu Re^{VII}-Trioxyverbindungen oder zu Rhenium-Carben-Komplexen (siehe Schema). Welcher Weg eingeschlagen wird, hängt von der Koordinationszahl des Rheniums ab. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten wird mithilfe eines qualitativen π -

Spannungs-Modells erklärt. Die Carbenkomplexe können durch stoßinduzierte Massenspektrometrie detektiert werden; sie liefern nachhaltige Hinweise auf Metallaoxetan-Intermediate in [2+2]-Reaktionen von Olefinen mit d⁰-Oxokomplexen.

Stabiles Diradikal

H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji* — 3932–3934

Synthesis of a 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl from Mes* $\text{C}\equiv\text{P}$



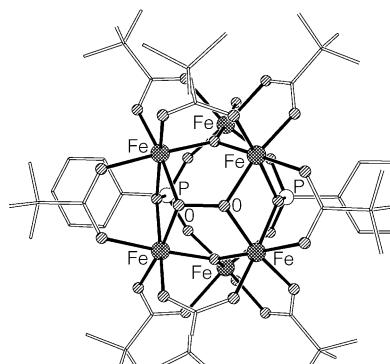
Das blauviolette Diradikal 2, das durch Dimerisierung von 1 entsteht (siehe Schema), ist an der Luft mehrere Minuten lang stabil. Die sp²-Hybridisierung der radikalischen Kohlenstoffatome von 2

wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt. Im Cyclovoltammogramm beobachtet man reversible Oxidation des Diradikals (Mes* = 2,4,6-tBu₃C₆H₂).

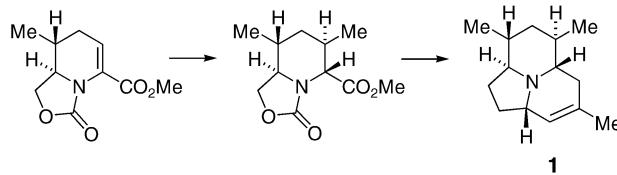
Eisen(III)-phosphonat-Käfigkomplexe

E. I. Tolis, M. Helliwell, S. Langley, J. Raftery, R. E. P. Winpenny* — 3934–3938

Synthesis and Characterization of Iron(III) Phosphonate Cage Complexes



Ausgeklügelte Architekturen können aus oxozentrierten, dreieckigen Fe₃-Carboxylat-Einheiten aufgebaut werden, die durch Phosphonatliganden verknüpft sind. Es ist mit den Phosphonatliganden also grundsätzlich möglich, aus Carboxylat-Käfigen größere Strukturen aufzubauen. Der Einbau von Peroxid in die Käfigstruktur ist ebenfalls möglich, wie der abgebildete sechskernige Käfigkomplex erkennen lässt.



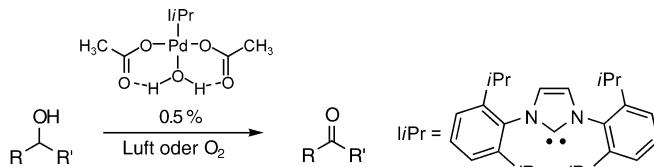
Die Bildung des tetrasubstituierten Pipеридинrings durch eine stereokontrollierte Michael-analoge Addition ist der Schlüsseleschritt in der ersten enantioselektiven Synthese des Enantiomers **1** des Alkaloids

205 B. Die absolute Konfiguration dieses Naturstoffs wurde durch Vergleich seines optischen Drehwerts mit dem von **1** eindeutig bestimmt.

Alkaloid-Totalsynthese

N. Toyooka,* A. Fukutome, H. Shinoda, H. Nemoto* ————— 3938–3940

Total Synthesis of the Antipode of Alkaloid 205 B



Ein Hauch frischer Luft: In Gegenwart von 0.5–0.1 Mol-% Katalysator konnte eine Vielfalt von Alkoholen oxidiert werden – in einigen Fällen sogar an der Luft (siehe Schema). Mechanistische Schlüsse können anhand einer Kristallstruktur, die

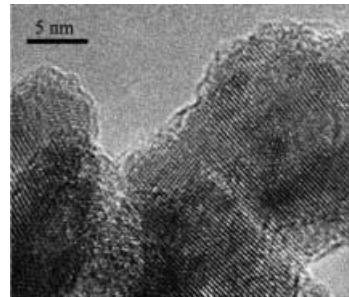
auf ungewöhnliche Wasserstoffbrücken zwischen dem koordinierten Wasser und Acetatliganden hinweist, und eines starken kinetischen Isotopeneffekts gezogen werden.

Aerobe Oxidation von Alkoholen

D. R. Jensen, M. J. Schultz, J. A. Mueller, M. S. Sigman* ————— 3940–3943

A Well-Defined Complex for Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols: Design, Synthesis, and Mechanistic Considerations

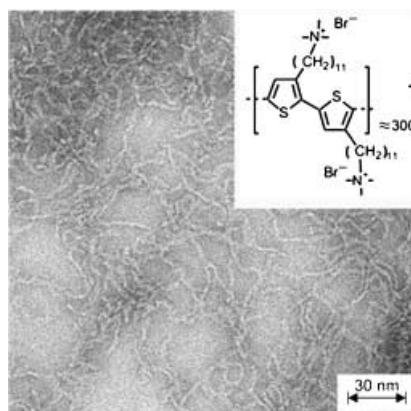
Zweckentfremdet: Mikroreaktoren werden in der molekularen Hochdurchsatzsynthese breit eingesetzt. Neu dagegen ist ihre Anwendung zur Herstellung eines festen Katalysators aus anorganischen Komponenten durch Fällung. Die Produkte weisen eine ausgeprägte Nanostrukturierung auf (siehe elektronenmikroskopische Aufnahme), die in nachfolgenden Verfahrensschritten zumindest teilweise erhalten bleibt.



Optimierung heterogener Katalysatoren

M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlogl* ————— 3945–3947

Kontinuierliche Cofällung von Katalysatoren in einem Mikromischer: nanostrukturierte Cu/ZnO-Komposite für die Methanolsynthese



Micellen aus dem Thienyl-substituierten Ammoniumion **1** in ammoniakalisch-wässriger Lösung wurden als Matrices zur Bildung mesoporöser Silicatpartikel aus Tetraethylorthosilicat genutzt. Nach Oxidation mit FeCl_3 und HF-Behandlung wurden polymere Drähte von dimolekularem Durchmesser (3 nm) und einer durchschnittlichen Länge von etwa 100–200 nm erhalten (siehe TEM-Bild). Die Ausbeute lag auch bei Gramm-Ansätzen reproduzierbar über 10%.

Molekulare Polymerdrähte

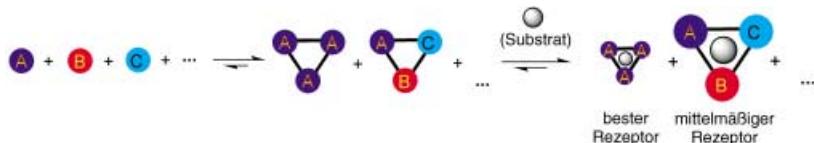
G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, J.-H. Fuhrhop* ————— 3948–3951

Synthese von molekularen submikrometerlangen Polythiophen-Drähten im Gramm-Maßstab in mesoporösen Silicat-Matrizes

Bibliotheken von Metallkomplexen

Z. Grote, R. Scopelliti,
K. Severin* **3951–3955**

Adaptives Verhalten von dynamischen kombinatorischen Bibliotheken, die durch Assoziation unterschiedlicher Bausteine erhalten wurden



Demokratisches Verhalten: Bei Selektionsprozessen in dynamischen kombinatorischen Bibliotheken wird eine deutliche Präferenz für die Verstärkung von Assoziaten beobachtet, deren Zusammensetzung die Gesamtzusammensetzung der

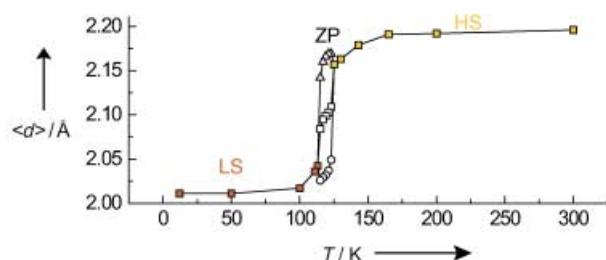
Bibliothek widerspiegelt. Daher wird nicht zwangsläufig das Assoziat mit der höchsten Affinität für ein gegebenes Target (z. B. ein Substrat, siehe Schema) am meisten verstärkt.



Ordnung und Fehlordnung

D. Chernyshov, M. Hostettler,
K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi* **3955–3960**

Ordnungsphänomene und Phasenübergänge in einer Spin-Crossover-Verbindung: $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2\text{-EtOH}]$ durchläuft eine geordnete Zwischenphase



Fehlordnung, Ordnung und wieder Fehlordnung: Im Widerspruch zu allen früheren Untersuchungen befindet sich zwischen den zwei bekannten, fehlgeordneten Phasen (LS und HS) von $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]$ -

$\text{Cl}_2\text{-EtOH}$ eine geordnete Phase (ZP) mit zwei kristallographisch verschiedenen Eisenlagen. Im Bild sind die Eisen-x-Koordinaten für alle drei Phasen gezeigt.

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 **3962**

Autorenregister **3963**

Inhalt der Schwesternzeitschriften der Angewandten **3964–3965**

Stellenanzeigen **3841**

Vorschau **3967**