

## Angewandte EarlyView®

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

P. Comba,\* A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow:

**Bindungsdehnungsisomerie: Lokalisierte Strukturen von sechsfach koordinierten Kupfer(II)-Bispidinkomplexen entlang einer Jahn-Teller-aktiven Vibrationsmode**

DOI: 10.1002/ange.200351900

Online veröffentlicht: 8. September 2003

R. J. Amir, N. Pessah, M. Shamis, D. Shabat\*:

**Self-Immulative Dendrimers**

DOI: 10.1002/ange.200351962

Online veröffentlicht: 8. September 2003

M. P. Sibi,\* J. Zimmerman, T. Rheault:

**Enantioselective Conjugate Radical Addition to  $\beta$ -Acyloxy Acrylate Acceptors: An Approach to Acetate Aldol-Type Products**

DOI: 10.1002/ange.200352096

Online veröffentlicht: 8. September 2003

H. Xu, W. A. Goedel\*:

**Mesoskopische Ringe durch kontrollierte Benetzung poröser Membranen**

DOI: 10.1002/ange.200351428

Online veröffentlicht: 8. September 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

Royal Society of Chemistry vergibt

Preise \_\_\_\_\_ **4416**

## Bücher

Makromoleküle \_\_\_\_\_ **4417** Hans-Georg Elias

rezensiert von H. W. Schnecko

Wandering in the Gardens of the Mind \_\_\_\_\_ **4418** John Prebble, Bruce Weber

rezensiert von R. J. P. Williams

Meilensteine der Wissenschaft \_\_\_\_\_ **4419** Peter Tallack

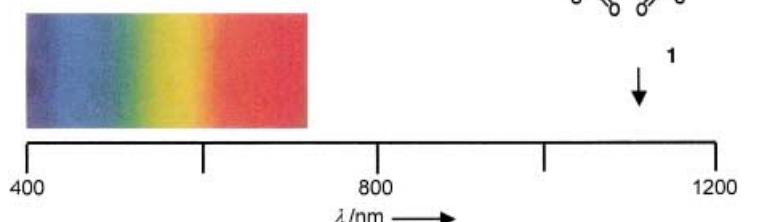
rezensiert von H. Hopf

## Highlights

### NIR-Farbstoffe

H. Langhals\* \_\_\_\_\_ **4422 – 4424**

Ein unerwartet einfacher NIR-Farbstoff für 1.1  $\mu\text{m}$  mit einer zentralen mesoionischen Struktur

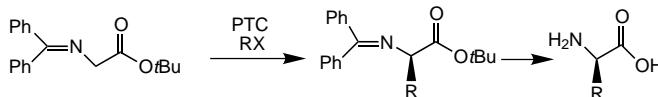


**War dies mit Farbregeln vorhersagbar?**

Der NIR-Farbstoff 1 enthält eine neue mesoionische Struktur, die als „Super-Acceptor“ wirkt und bereits bei einem

erstaunlich kleinen Chromophor zu Absorptionsen weit im nahen Infrarotbereich führt.

## Kurzaufsätze



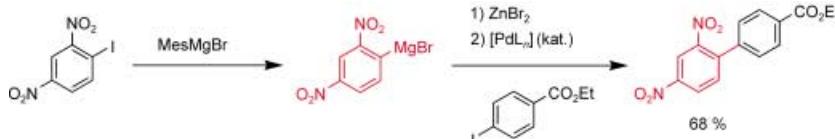
Mit kleinen Mengen chiraler Katalysatoren könnte es in katalytischen asymmetrischen Prozessen gelingen, chirale  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren in großem Maßstab zu synthetisieren (siehe Bild; PTC = chiraler Phasentransferkatalysator). Einige

aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet, darunter die Einführung von chiralen metallorganischen Katalysatoren und metallfreien Organokatalysatoren, werden im vorliegenden Kurzaufsatz zusammengefasst.

## Synthese von Aminosäuren

J.-A. Ma\* 4426–4435

Neuere Entwicklungen in der katalytischen asymmetrischen Synthese von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren



Der Halogen-Magnesium-Austausch hat neue Perspektiven für die organische Synthese eröffnet. Milde Reaktionsbedingungen sorgen dafür, dass weit mehr funktionelle Gruppen in Organomagnesiumverbindungen auftreten können als

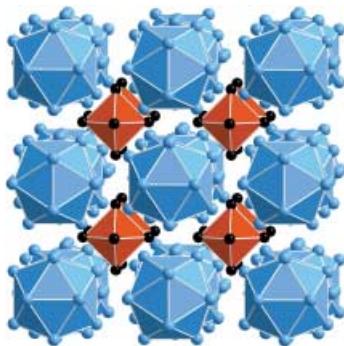
bisher angenommen. In diesem Aufsatz werden neue Entwicklungen und Anwendungsmöglichkeiten polyfunktionalisierter Organomagnesiumreagentien beschrieben.

## Aufsätze

## Synthesen mit Grignard-Verbindungen

P. Knochel,\* W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu 4438–4456

Synthese hoch funktionalisierter Organomagnesiumreagentien durch Halogen-Metall-Austausch



Die Tendenz Silber-reicher Verbindungen zur Bildung höherer Agglomerate von Silberatomen oder -ionen ist ein bekanntes Phänomen. Mit dem ternären  $\text{Ag}_{13}\text{OsO}_6$  wurde nun das erste Beispiel des Ag/Os/O-Systems synthetisiert. Es enthält neben  $[\text{OsO}_6]^{4-}$ -Oktaedern ikosaedrische  $\text{Ag}_{13}^{4+}$ -Cluster (siehe Bild), die erstmalig in Silberoxid-Festkörpern beobachtet werden.

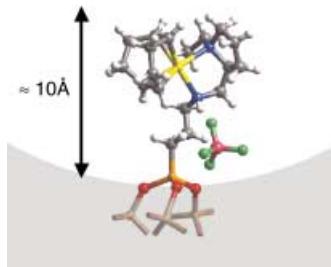
## Zuschriften

## Subvalentes ternäres Silberoxid

S. Ahlert, W. Klein, O. Jepsen, O. Gunnarsson, O. K. Andersen, M. Jansen\* 4458–4461

$\text{Ag}_{13}\text{OsO}_6$ : A Silver Oxide with Interconnected Icosahedral  $\text{Ag}_{13}^{4+}$  Clusters and Dispersed  $[\text{OsO}_6]^{4-}$  Octahedra

Ein am konkaven Silicaträger verankerter wohldefinierter asymmetrischer Single-Site-Komplex (siehe Bild) ermöglicht hohe Enantiomerenüberschüsse in heterogenen Hydrierungen. O rot, Si orange, Rh gelb, C grau, N blau, F grün, B pink, H weiß.



## Asymmetrische heterogene Katalyse

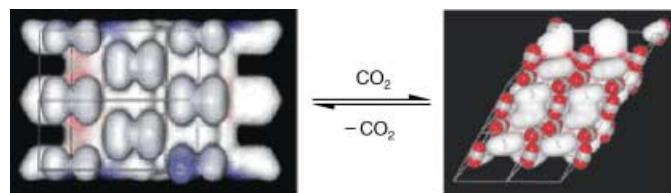
M. D. Jones, R. Raja,\* J. M. Thomas,\* B. F. G. Johnson,\* D. W. Lewis, J. Rouzaud, K. D. M. Harris 4462–4467

Enhancing the Enantioselectivity of Novel Homogeneous Organometallic Hydrogenation Catalysts

## Einschluss von $\text{CO}_2$ in Kristallen

S. Takamizawa,\* E.-i. Nakata,  
H. Yokoyama, K. Mochizuki,  
W. Mori \_\_\_\_\_ 4467–4470

Carbon Dioxide Inclusion Phases of a Transformable 1D Coordination Polymer Host  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$



**CO<sub>2</sub> inklusive:** Der reversible Phasenübergang beim Abkühlen des eindimensionalen Koordinationspolymers  $[\text{Rh}_2(\text{CO}_2\text{Ph})_4(\text{pyz})]_n$  (pyz = Pyrazin; siehe Bild, links) wird durch Adsorption von

CO<sub>2</sub> bewirkt. Dabei entsteht eine Einschlussverbindung, die bis zu drei Moleküle CO<sub>2</sub> pro Rh<sub>2</sub>-Einheit in ihren Kanälen einlagern kann.

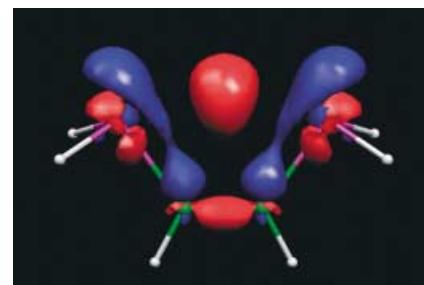
## Spin-Spin-Kopplungswege

O. L. Malkina,\*  
V. G. Malkin\* \_\_\_\_\_ 4471–4474

Visualization of Nuclear Spin-Spin Coupling Pathways by Real-Space Functions

## Wie wird Spininformation übertragen?

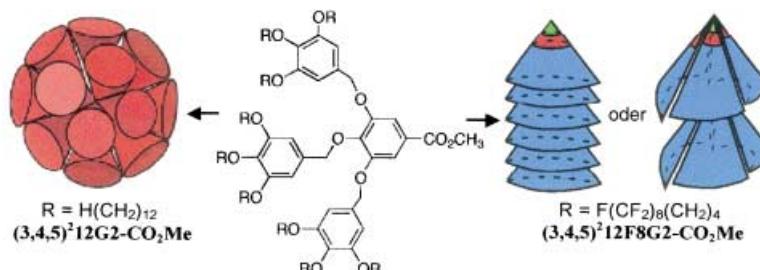
Mit dem hier vorgestellten Ansatz zur Visualisierung der indirekten Kopplung von Kernspins lässt sich die Bedeutung der theoretisch möglichen Kopplungswege eindeutig beurteilen. So ist es möglich, Kopplungen durch den Raum oder über Wasserstoffbrücken zu untersuchen (im Bild ist die  $^3J_{\text{p,p}}$ -Kopplungsenergiedichte im Molekül  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{PH}_2)_2$  gezeigt).



## Gestalt von Dendrimeren

V. Percec,\* M. Glodde, G. Johansson,  
V. S. K. Balagurusamy,  
P. A. Heiney \_\_\_\_\_ 4474–4478

Transformation of a Spherical Supramolecular Dendrimer into a Pyramidal Columnar Supramolecular Dendrimer Mediated by the Fluorophobic Effect



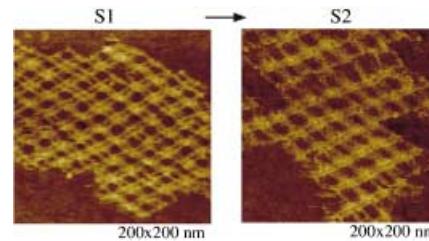
**Das amphiphile Monodendron**  $(3,4,5)^2\text{G}2\text{-CO}_2\text{Me}$  ändert seine konische all-trans-Form zu einer kronenartigen all-gauche- oder einer spitz zulaufenden all-trans-Konformation, wenn die *n*-Dodecan-1-yloxy-Gruppen durch teilfluorierte Seiten-

ketten ersetzt werden. Auch die Selbstorganisationseigenschaften der Monodendrone unterscheiden sich: Anstelle sphärischer werden pyramidal-säulenförmige Dendrimere gebildet (siehe Bild).

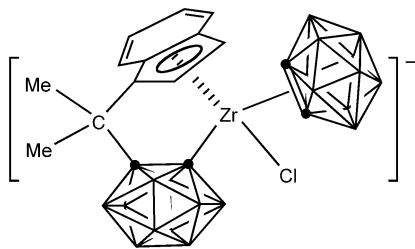
## DNA-Nanomechanik

L. Feng, S. H. Park, J. H. Reif,  
H. Yan\* \_\_\_\_\_ 4478–4482

A Two-State DNA Lattice Switched by DNA Nanoactuator



**Am Gitter wird gerüttelt:** Ein robuster Nanoaktuator mit festgelegter DNA-Sequenz wurde in ein zweidimensionales DNA-Gitter mit Parallelogrammform eingebaut. Der Wechsel zwischen den beiden definierten Zuständen des Aktuators führt zu einer kontrollierbaren Bewegung des Gitters (S1 und S2, siehe Bild).

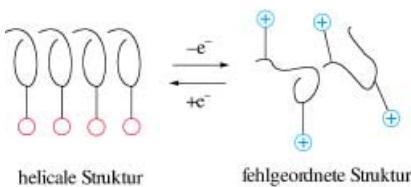


**Ein Verwandter von Benzol** mit dreidimensionaler Struktur, das 1,2-Dehydro-*o*-carboran, konnte erstmals durch Koordination an eine Zirconocen-Einheit stabilisiert und kristallographisch charakterisiert werden (siehe Bild). Der Carboranligand koordiniert in einem beispiellosen  $\eta^3$ -Modus mit zwei Zr-C-Bindungen und einer agostischen Zr-H-B-Wechselwirkung an das Zirconiumzentrum.

### Koordination von Carboranen

H. Wang, H.-W. Li, X. Huang, Z. Lin,\*  
Z. Xie\* 4483–4485

Synthesis, Structure, and Bonding of a Zirconocene-1,2-Dehydro-*o*-carborane Complex

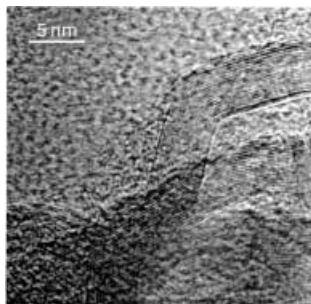


**Aufwickeln von Helices:** Die Titelverbindungen entstehen bei der lebenden, durch einen zweikernigen Pt-Pd-Komplex ausgelösten Polymerisation optisch aktiver Ferrocenylisocyanide. In elektrolytischen CD- und UV-Spektren zeigen die Polymere eine reversible Konformationsänderung als Antwort auf die Oxidation und Reduktion der Ferrocenylsubstituenten (siehe Schema).

### Elektrogesteuerte Polymere

N. Hida, F. Takei, K. Onitsuka, K. Shiga,  
S. Asaoka, T. Iyoda,  
S. Takahashi\* 4485–4488

Helical, Chiral Polyisocyanides Bearing Ferrocenyl Groups as Pendants:  
Synthesis and Properties



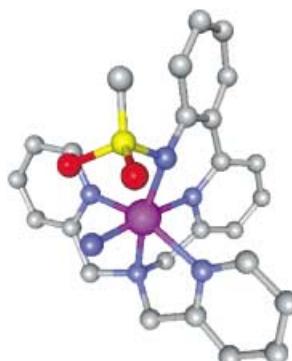
Durch einfaches Erhitzen von Nanokompositen aus einer Kohlenstoffvorstufe, Kieselgel und einem Übergangsmetallsalz wurden Kohlenstoffstrukturen aus nanometerdünnen Graphitfasern erhalten (siehe Bild). Die Nanostrukturen verfügen über große Oberflächen; sie konnten erfolgreich als Elektroträgermaterial in Brennstoffzellen zur direkten Methanol-oxidation eingesetzt werden.

### Kohlenstoff-Nanostrukturen

T. Hyeon,\* S. Han, Y.-E. Sung, K.-W. Park,  
Y.-W. Kim 4488–4492

High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils

**Ein Eisen(III)-Anilid-Komplex** könnte bei der Reaktion von Phenyl-(*N*-tosylimido)iodinan mit dem Nicht-Häm-Eisen(II)-Komplex  $[(6\text{-PhTPA})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$  (TPA = Tris(2-pyridylmethyl)amin) entstehen, bei der eine Nitreneinheit effizient auf ein *ortho*-Kohlenstoffatom des  $\alpha$ -Phenylsubstituenten übertragen wird. Das Bild zeigt eine hypothetische Struktur des Komplexes; nur das *ipso*-Kohlenstoffatom des Toly-Substituenten ist abgebildet (Fe violett, S gelb, O rot, N blau).



### Eisen-vermittelte Aminierungen

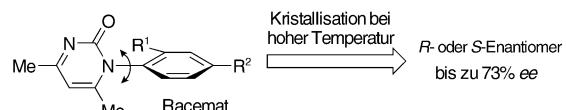
M. P. Jensen, M. P. Mehn,  
L. Que, Jr.\* 4493–4496

Intramolecular Aromatic Amination through Iron-Mediated Nitrene Transfer

## Enantiomerentrennung

M. Sakamoto,\* N. Utsumi, M. Ando, M. Saeki, T. Mino, T. Fujita, A. Katoh, T. Nishio, C. Kashima — 4496–4499

Breaking the Symmetry of Axially Chiral *N*-Aryl-2(1*H*)-pyrimidinones by Spontaneous Crystallization



Keine äußere Chiralitätsquelle war für die Spaltung eines axial-chiralen Pyrimidinons in seine Enantiomere erforderlich (siehe Schema). Kristallisation bei hohen

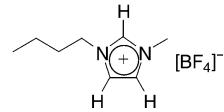
Temperaturen lieferte optisch aktives Material mit bis zu 73% ee. Die Enantiomere konnten mit  $\text{NaBH}_4$  hoch enantioselektiv reduziert werden.

## Struktur ionischer Flüssigkeiten

A. Mele,\* C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda — 4500–4502

The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C—H···O and C—H···F Interactions in 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate

**Solvatisiertes Solvens:** Wassermoleküle wechselwirken mit dem Imidazoliumkation und dem  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion (siehe Bild) des flüssigen Salzes 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat. Kern-Overhauser-Effekte in den  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren weisen auf kurze C—H···O- und C—H···F-Wasserstoffbrücken hin.

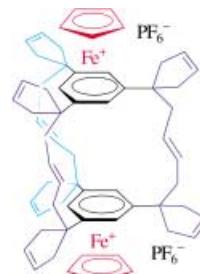


## Käfigverbindungen und Ringe

V. Martinez, J.-C. Blais, D. Astruc\* — 4502–4505

A Fast Organometallic Route from *p*-Xylene, Mesitylene, and *p*-Diisopropylbenzene to Organoiron and Polycyclic Aromatic Cyclophanes, Capsules and Polymers

**Neue organische und organometallische Paracyclophane** (siehe Bild) und Oligomere sind durch zwei extrem effiziente C—C-Kupplungsreaktionen ausgehend von *p*-Xylo, Mesitylen und *p*-Diisopropylbenzol leicht erhältlich: Nach einer  $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe}^+$ -induzierten Perallylierung oder Peralkenylierung führt eine Ringschluss- oder Kreuzkupplungsmetathese mit einem kommerziellen Grubbs-Katalysator zu den Produkten.

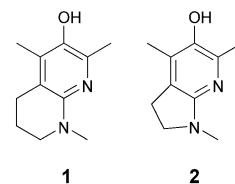


## Pyridinol-Antioxidantien

M. Wijtmans, D. A. Pratt,\* L. Valgimigli,\* G. A. DiLabio, G. F. Pedulli,\* N. A. Porter\* — 4506–4509

6-Amino-3-Pyridinols: Towards Diffusion-Controlled Chain-Breaking Antioxidants

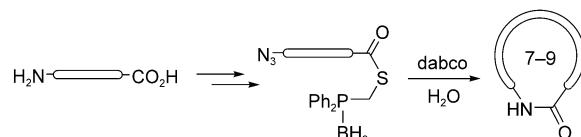
Das Einfügen von Stickstoff in Phenolringe führt zu Verbindungen mit sehr geringen phenolischen O—H-Dissoziationsenthalpien und damit zu hoher Reaktivität gegenüber Peroxylradikalen. Die Verbindungen sind jedoch an Luft recht stabil. Die 3-Pyridinole **1** und **2** sind sehr effektive Peroxylradikalfänger und kettenabbrechende Antioxidantien.



## Lactame mittlerer Ringgröße

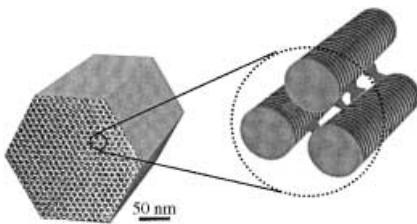
O. David, W. J. N. Meester, H. Bieräugel, H. E. Schoemaker, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen\* — 4509–4511

Intramolecular Staudinger Ligation: A Powerful Ring-Closure Method To Form Medium-Sized Lactams



Durch intramolekulare Staudinger-Reaktion sind Lactame mittlerer Ringgröße aus  $\omega$ -Aminosäuren zugänglich, die sich herkömmlichen Ringschlussstrategien widersetzen. Ein unerwünschter vorzeitiger

Ringschluss wird durch Schützen der Phosphanylgruppe als Borankomplex verhindert (siehe Schema, dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan).



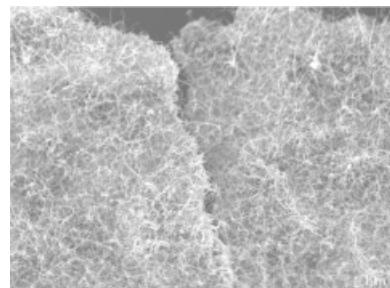
**Carbonisierung aromatischer Vorstufen** in einem mesoporösen Alumosilikat als Templat liefert mesoporöse Kohlenstoffe mit ausgeprägtem Graphitgerüst sowie hoher mechanischer Festigkeit und thermischer Stabilität. Nach TEM-Analysen liegen Stapel aus Graphitscheiben mit Vorzugsrichtung entlang der Templatkanäle vor (siehe Bild).

### Mesoporöse Kohlenstoffe

T.-W. Kim, I.-S. Park,  
R. Ryoo\* **4511–4515**

A Synthetic Route to Ordered Mesoporous Carbon Materials with Graphitic Pore Walls

**Freitragende Filme** aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme), die kristalline Metallpartikel umschließen, werden durch Festphasenthermolyse von kommerziellen homogenen Organometallsystemen mit definiertem Metall-Kohlenstoff-Verhältnis erhalten.

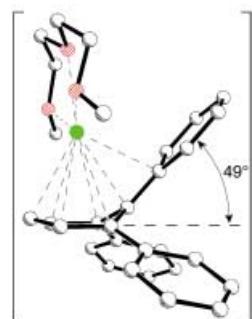


### Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt,\*  
R. Wilhelm **4515–4519**

Near-Quantitative Solid-State Synthesis of Carbon Nanotubes from Homogeneous Diphenylethynecobalt and -Nickel Complexes

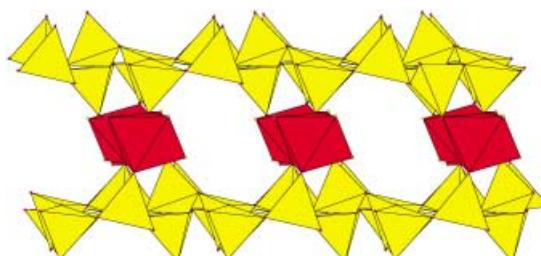
**Polyanionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe** können solvatisierte Alkalimetall-Kationen koordinieren.  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{K}^+$ -Salze von 1,2-Diphenylbenzol und 1,2,3-Triphenylbenzol (siehe Bild; Na grün, O rot) wurden durch Reduktion hergestellt, röntgenstrukturanalytisch untersucht und mit DFT/NBO-Methoden berechnet. Reduktion und Koordination verändern die Strukturparameter der Kohlenwasserstoffgerüste unerwartet stark.



### Kontaktionenpaare und -ionentripel

H. Bock,\* Z. Havlas,\*  
K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl,  
M. Sievert **4521–4525**

Alkalimetallsalze von 1,2-Diphenylbenzol-Dianionen mit drastisch gespreizten Sechsringen



**GeO<sub>4</sub>-Tetraeder und InO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Oktaeder** sind die primären Baueinheiten eines neuen Indiumgermanats. Die Germanatschichten (gelb) werden durch In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>-Doppeloktaeder (rot) zu einem

dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Die Verbindung wird unter Hydrothermalbedingungen durch Reaktion von  $\text{GeO}_2$  mit  $\text{In(OH)}_3$  in einer wässrigen Ethylen-diaminlösung gebildet.

### Gemischte In-Ge-Oxidstruktur

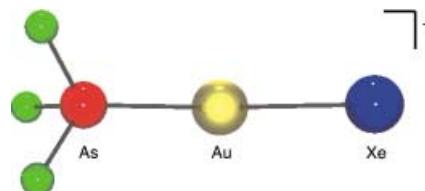
D. Pitzschke, W. Bensch\* **4525–4528**

$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ : eine In-Ge-Verbindung mit Germanatschichten, die über In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>-Doppeloktaeder als Pfeiler verknüpft sind

## Koordination von Edelgasatomen

I.-C. Hwang, S. Seidel,  
K. Seppelt\* 4528–4531

Gold(I)- und Quecksilber(II)-Xenon-Komplexe



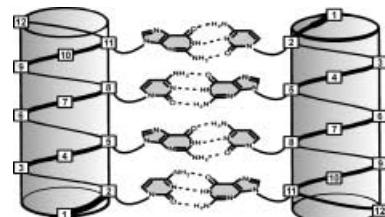
**Edelgas-Liganden:** Erstmals gelang die Herstellung eines Gold(I)-Xenon-Komplexes  $[(F_3As)AuXe]^+$ , siehe Bild) und eines Quecksilber(II)-Xenon-Komplexes. Die Synthesen gehen von Ausgangsverbindungen mit schwach koordinierten Metallionen aus und erfolgen im supersauren Medium.

## Organisation von Peptid-Helices

A. M. Brückner, P. Chakraborty,  
S. H. Gellman,\*  
U. Diederichsen\* 4532–4536

Molekulare Architektur mit funktionalisierten  $\beta$ -Peptid-Helices

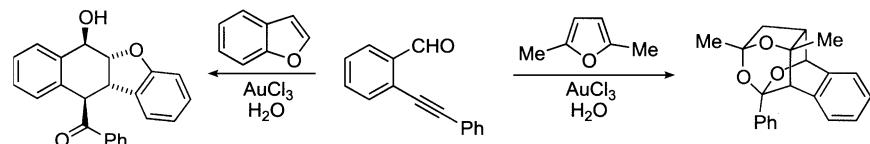
Die spezifische Erkennung von  $\beta$ -Peptid-Helices wird durch Nucleo- $\beta$ -aminoäuren in jeder dritten Position von  $\beta$ -Peptid-Oligomeren vermittelt. Für die außerordentlich hohe Stabilität der in wässrigem Puffer gebildeten Paarungskomplexe (siehe Bild) ist die ausgeprägte Vororganisation der Nucleobasen durch das Rückgrat einer 14-Helix wesentlich.



## Cycloadditionen und Dominoreaktionen

G. Dyker,\* D. Hildebrandt, J. Liu,  
K. Merz 4536–4538

Gold(III)-chlorid-katalysierte Domino-prozesse mit intermediären Isobenzo-pyrylium-Kationen



Ein Potpourri bemerkenswerter Reaktionen wird durch die  $AuCl_3$ -katalysierte Cyclisierung eines *ortho*-Alkinylbenzaldehyds eingeleitet. Mit Olefinen und elek-

tronenreichen Heteroarenen als Nucleophilen oder Dienophilen wird eine breite Palette von polycyclischen Strukturen selektiv zugänglich.



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.

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** 4540

**Autorenregister** 4541

**Inhalt der Schwesterzeitschriften der Angewandten** 4542 – 4543

**Stellenanzeigen** 4413

**Vorschau** 4545