

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter 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-Immolative Dendrimers

DOI: 10.1002/ange.200351962

Online veröffentlicht: 8. September 2003

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

Enantioselective Conjugate Radical Addition to β -Acetoxy 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. Schneco

Wandering in the Gardens of the Mind _____ 4418

John Prebble, Bruce Weber

rezensiert von R. J. P. Williams

Meilensteine der Wissenschaft _____ 4419

Peter Tallack

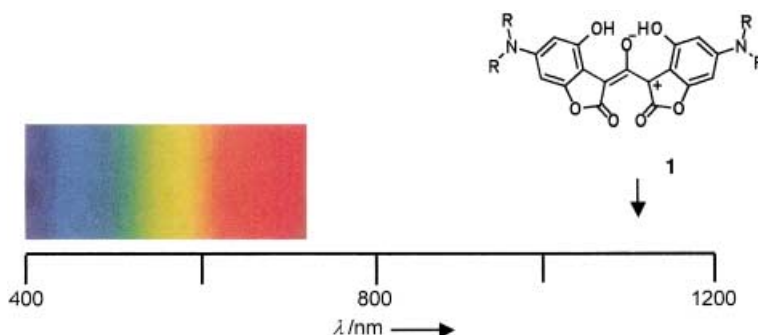
rezensiert von H. Hopf

Highlights

NIR-Farbstoffe

H. Langhals* _____ 4422–4424

Ein unerwartet einfacher NIR-Farbstoff für 1.1 μm mit einer zentralen mesoionischen Struktur



War dies mit Farbgeln vorhersagbar?
Der NIR-Farbstoff **1** enthält eine neue mesoionische Struktur, die als „Super-Acceptor“ wirkt und bereits bei einem

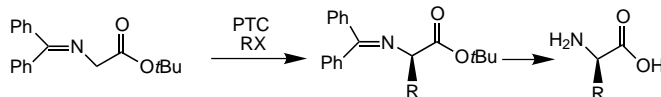
erstaunlich kleinen Chromophor zu Absorptionen weit im nahen Infrarotbereich führt.

Kurzaufsätze

Synthese von Aminosäuren

J.-A. Ma* _____ 4426–4435

Neuere Entwicklungen in der katalytischen asymmetrischen Synthese von α - und β -Aminosäuren



Mit kleinen Mengen chiraler Katalysatoren könnte es in katalytischen asymmetrischen Prozessen gelingen, chirale α - und β -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.

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



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

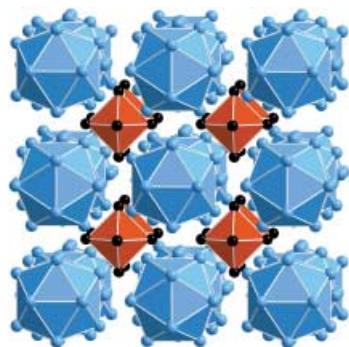
bisher angenommen. In diesem Aufsatz werden neue Entwicklungen und Anwendungsmöglichkeiten polyfunktionalisierter Organomagnesiumreagentien beschrieben.

Zuschriften

Subvalentes ternäres Silberoxid

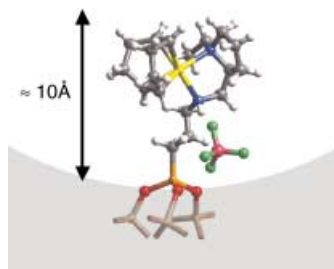
S. Ahlert, W. Klein, O. Jepsen, O. Gunnarsson, O. K. Andersen, M. Jansen* _____ 4458–4461

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



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 Ag_{13}^{4+} -Cluster (siehe Bild), die erstmalig in Silberoxid-Festkörpern beobachtet werden.

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

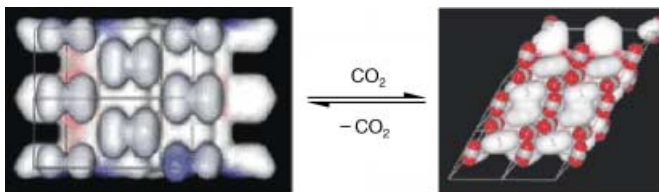
Einschluss von CO₂ in Kristallen

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

Carbon Dioxide Inclusion Phases of a
Transformable 1D Coordination Polymer
Host [Rh₂(O₂CPh)₄(pyz)]_n

CO₂ inklusive: Der reversible Phasen-
übergang beim Abkühlen des eindimen-
sionalen Koordinationspolymers
[Rh₂(CO₂Ph)₄(pyz)]_n (pyz = Pyrazin; siehe
Bild, links) wird durch Adsorption von

CO₂ bewirkt. Dabei entsteht eine Ein-
schlussverbindung, die bis zu drei Mole-
küle CO₂ pro Rh₂-Einheit in ihren Kanälen
einlagern kann.

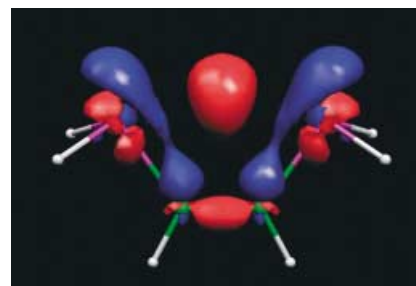


Spin-Spin-Kopplungswege

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 Kopplungs-
wege eindeutig beurteilen. So ist es
möglich, Kopplungen durch den Raum
oder über Wasserstoffbrücken zu unter-
suchen (im Bild ist die ³J_{p,p}-Kopplungs-
energiedichte im Molekül C₂H₂(PH₂)₂
gezeigt).



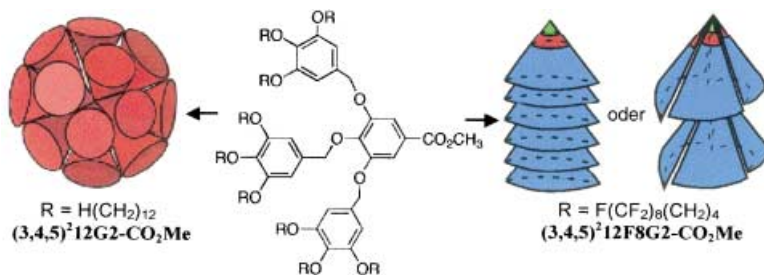
Gestalt von Dendrimeren

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

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

Das amphiphile Monodendron (3,4,5)²G2-CO₂Me 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-

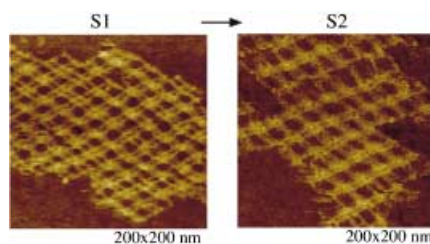
ketten ersetzt werden. Auch die Selbst-
organisationseigenschaften der Mono-
dendrone unterscheiden sich: Anstelle
sphärischer werden pyramidal-säulenför-
mige Dendrimere gebildet (siehe Bild).



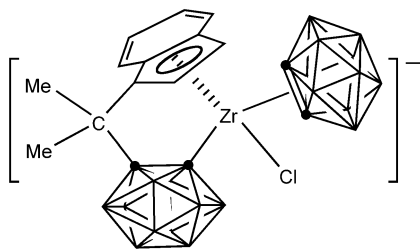
DNA-Nanomechanik

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 ein-
gebaut. Der Wechsel zwischen den beiden
definierten Zuständen des Aktuators führt
zu einer kontrollierbaren Bewegung des
Gitters (S1 und S2, siehe Bild).

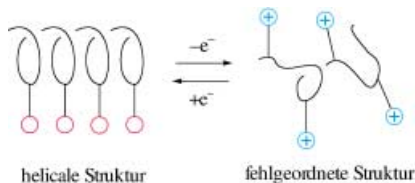


Ein Verwandter von Benzol mit dreidimensionaler Struktur, das 1,2-Dehydro-o-carboran, konnte erstmals durch Koordination an eine Zirconocen-Einheit stabilisiert und kristallographisch charakterisiert werden (siehe Bild). Der Carboranligand koordiniert in einem beispiellosen η^3 -Modus mit zwei Zr-C-Bindungen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

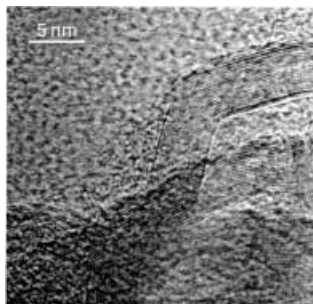


Aufwickeln von Helices: Die Titelverbindungen entstehen bei der lebenden, durch einen zweikernigen Pt-Pd-Komplex ausgelösten Polymerisation optisch aktiver Ferrocenylisocyanide. In elektrolytischen CD- und UV-Spektren zeigen die Polymere eine reversible Konformationsänderung als Antwort auf die Oxidation 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 Elektrodenträgermaterial in Brennstoffzellen zur direkten Methanoloxidation 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 α -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

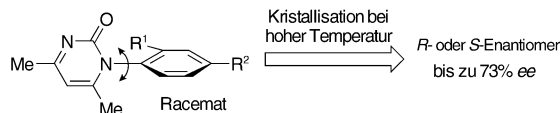
M. P. Jensen, M. P. Mehn,
L. Que, Jr.* 4493 – 4496

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

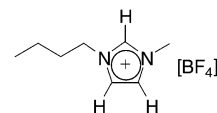
Temperaturen lieferte optisch aktives Material mit bis zu 73 % ee. Die Enantiomere konnten mit NaBH₄ hoch enantio-selektiv reduziert werden.

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 [BF₄][–]-Ion (siehe Bild) des flüssigen Salzes 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat. Kern-Overhauser-Effekte in den ¹H{¹H}- und ¹H{¹⁹F}-NMR-Spektren weisen auf kurze C–H...O- und C–H...F-Wasserstoffbrücken hin.

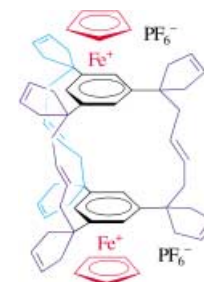


Käfigverbindungen und Ringe

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

A Fast Organometallic Route from
p-Xylene, Mesitylene, and *p*-Diisopropyl-
benzene 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*-Xylol, Mesitylen und *p*-Diisopropylbenzol leicht erhältlich: Nach einer η⁵-C₅H₅-Fe⁺-induzierten Perallylierung oder Peralkenylierung führt eine Ringschluss- oder Kreuzkupplungsmetathese mit einem kommerziellen Grubbs-Katalysator zu den Produkten.

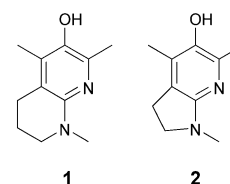


Pyridinol-Antioxidantien

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

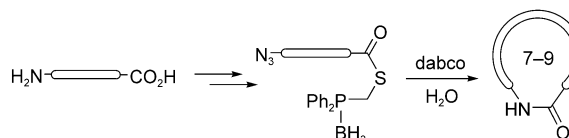
Das Einfügen von Stickstoff in Phenolringe führt zu Verbindungen mit sehr geringen phenolischen O–H-Dissoziationsenthalpien und damit zu hoher Reaktivität gegenüber Peroxylradikalen. Die Verbindungen sind jedoch an Luft recht stabil. Die 3-Pyridinole **1** und **2** sind sehr effektive Peroxylradikalfänger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



Lactame mittlerer Ringgröße

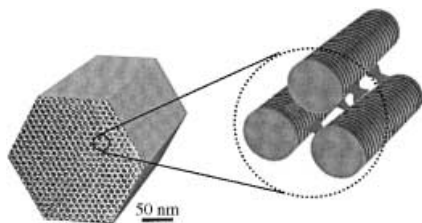
O. David, W. J. N. Meester, H. Bieräugel,
H. E. Schoemaker, H. Hiemstra,
J. H. van Maarseveen* — 4509–4511

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



Durch intramolekulare Staudinger-Reaktion sind Lactame mittlerer Ringgröße aus ω-Aminosäuren zugänglich, die sich herkömmlichen Ringschlussstrategien widersetzen. Ein unerwünschter vorzeiti-

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



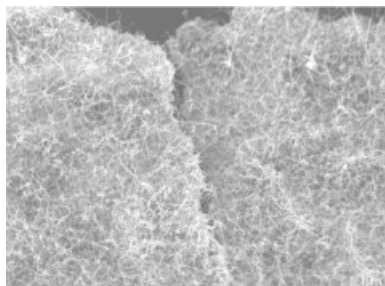
Carbonisierung aromatischer Vorstufen in einem mesoporösen Aluminosilicat als Template liefert mesoporöse Kohlenstoffe mit ausgeprägtem Graphitgerüst sowie hoher mechanischer Festigkeit und thermischer Stabilität. Nach TEM-Analysen liegen Stapel aus Graphitscheiben mit Vorzugsrichtung entlang der Templatekanäle 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.

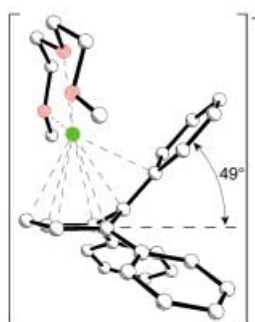


Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

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

Near-Quantitative Solid-State Synthesis of Carbon Nanotubes from Homogeneous Diphenylethyne-cobalt and -nickel Complexes

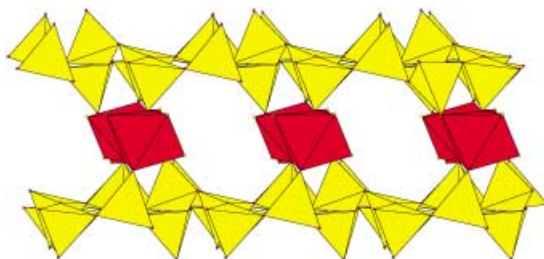
Polyanionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe können solvatisierte Alkalimetall-Kationen koordinieren. Na⁺- oder K⁺-Salze von 1,2-Diphenylbenzol und 1,2,3-Triphenylbenzol (siehe Bild; Na grün, O rot) wurden durch Reduktion hergestellt, röntgenstrukturanalytisch untersucht und mit DFT/NBO-Methoden berechnet. 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



GeO₄-Tetraeder und InO₄N₂-Oktaeder sind die primären Baueinheiten eines neuen Indiumgermanats. Die Germanatschichten (gelb) werden durch In₂O₆N₄-Doppeloktaeder (rot) zu einem

dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Die Verbindung wird unter Hydrothermalbedingungen durch Reaktion von GeO₂ mit In(OH)₃ in einer wässrigen Ethylen-diaminlösung gebildet.

Gemischte In-Ge-Oxidstruktur

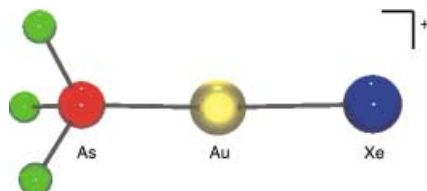
D. Pitzschke, W. Bensch* — 4525 – 4528

In₂Ge₆O₁₅(en)₂: eine In-Ge-Verbindung mit Germanatschichten, die über In₂O₆N₄-Doppeloktaeder als Pfeiler verknüpft sind

Koordination von Edelgasatomen

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

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



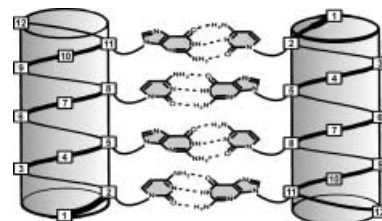
Edelgas-Liganden: Erstmals gelang die Herstellung eines Gold(I)-Xenon-Komplexes ($[(F_3As)AuXe]^+$, siehe Bild) und eines Quecksilber(II)-Xenon-Komplexes. Die Synthesen gehen von Ausgangsverbindungen mit schwach koordinierten Metallionen aus und erfolgen im supersauren Medium.

Organisation von Peptid-Helices

A. M. Brückner, P. Chakraborty,
S. H. Gellman,* _____ 4532–4536

Molekulare Architektur mit
funktionalisierten β -Peptid-Helices

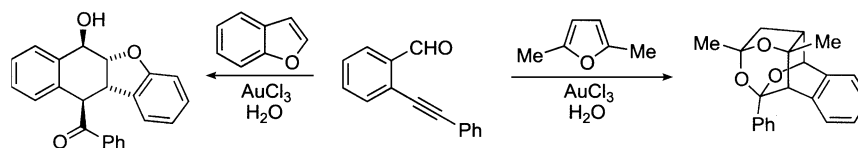
Die spezifische Erkennung von β -Peptid-Helices wird durch Nucleo- β -amino-säuren in jeder dritten Position von β -Peptid-Oligomeren vermittelt. Für die außerordentlich hohe Stabilität der in wässrigem Puffer gebildeten Paarungskomplexe (siehe Bild) ist die ausgeprägte Vororganisation der Nucleobasen 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 Isobenzopyrylium-Kationen



Ein Potpourri bemerkenswerter Reaktionen wird durch die $AuCl_3$ -katalysierte Cyclisierung eines *ortho*-Alkynylbenzaldehyds 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

Service

Stichwortregister _____ 4540

Autorenregister _____ 4541

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 4542–4543

Stellenanzeigen _____ 4413

Vorschau _____ 4545