

Angewandte EarlyView®

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

N. Guillou,* C. Livage, M. Drillon, G. Férey:
The Chirality, Porosity, and Ferromagnetism of a 3D Nickel Glutarate with Intersecting 20-Membered Ring Channels
DOI: 10.1002/ange.200352520
Online veröffentlicht: 20. Oktober 2003

F. R. Harris, S. Standridge, C. Feik,
D. C. Johnson*: **Design and Synthesis of $[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{TiTe}_2)_y]$ Superlattices**
DOI: 10.1002/ange.200351724
Online veröffentlicht: 22. Oktober 2003

M. Köhn, R. Wacker, C. Peters, H. Schröder,
L. Soulere, R. Breinbauer,* C. M. Niemeyer,*
H. Waldmann*: **Staudinger-Ligation: eine Immobilisierungsstrategie zur Herstellung von Wirkstoff-Arrays**
DOI: 10.1002/ange.200352877
Online veröffentlicht: 20. Oktober 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

Nobelpreise 2003: Kernspintomographie, Supraleitung und -fluidität, Ionenkanäle **5272**

Bücher

Industrial Guide to Chemical and Drug Safety **5273**

T. S. S. Dikshith, Prakash V. Diwan

rezensiert von B. Stock

Photochemical Purification of Water and Air **5273**

Thomas Oppenländer

rezensiert von A. M. Braun

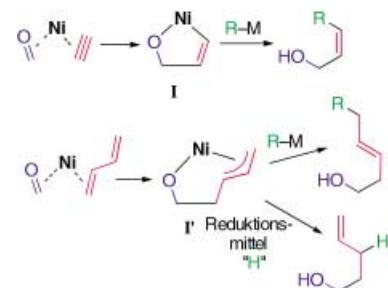
Highlights

Ni-katalysierte C-C-Kupplungen

S. Ikeda* **5276 – 5278**

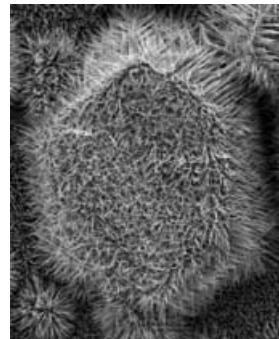
Nickel-katalysierte Kupplung von Carbonylverbindungen mit Alkinen oder 1,3-Dienen und Organometallreagentien ist Grundlage einer effizienten Syntheseroute zum regio-, stereo- und enantioselektiven Aufbau von Allyl-, Homoallyl- und Bishomoallylalkoholen. Die Reaktion verläuft über die Nickelkomplexe I oder I' (siehe Schema) und kommt ohne die sonst üblichen Alkenylierungs-, Allylierungs- und Homoallylierungsreagentien aus.

Gut kombiniert: Die Nickel-katalysierte Mehrkomponentenreaktion von Carbonylverbindungen mit Alkinen oder 1,3-Dienen und Organometallreagentien ist Grundlage einer effizienten Syntheseroute zum regio-, stereo- und enantioselektiven Aufbau von Allyl-, Homoallyl- und Bishomoallylalkoholen. Die Reaktion verläuft über die Nickelkomplexe I oder I' (siehe Schema) und kommt ohne die sonst üblichen Alkenylierungs-, Allylierungs- und Homoallylierungsreagentien aus.



Kurzaufsätze

Lamellare anorganische Verbindungen
neigen ganz analog der Graphit-Modifikation von Kohlenstoff zu einer Faltung, die zur Bildung von Fullerene-artigen Nanopartikeln oder Nanoröhren führen kann. Die Entwicklung anorganischer Nanomaterialien (wie etwa das Ensemble einwandiger MoS₂-Nanoröhren im Bild) hat inzwischen ein Stadium erreicht, das viele wichtige Anwendungen in der Katalyse, als Schmiermittel und in der Nanotechnologie möglich werden lässt.

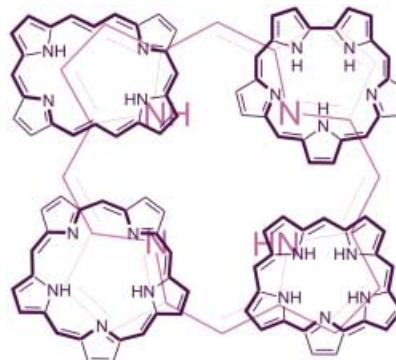
**Fulleren-artige Nanomaterialien**

R. Tenne* — 5280–5289

Fortschritte bei der Synthese anorganischer Nanoröhren und Fullerene-artiger Nanopartikel

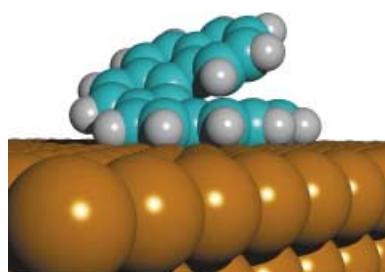
Aufsätze

Wie der Name schon sagt: Expandierte Porphyrine, d. h. vergrößerte, „erweiterte“ Porphyrinderivate (siehe Beispiele), sind eine synthetische Ergänzung zur Gruppe der natürlichen Tetrapyrrolpigmente. Ihre ungewöhnliche Struktur, ein fundamentales theoretisches Interesse und potenzielle Anwendungen haben zur raschen Entwicklung auf diesem Gebiet beigetragen. Mit Schwerpunkt auf der Synthesechemie fasst dieser Aufsatz die jüngsten Entwicklungen zusammen.

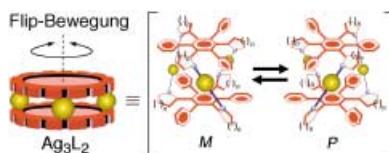
**Porphyrinchemie**

J. L. Sessler,* D. Seidel — 5292–5333

Synthesechemie expandierter Porphyrine



Chiralitätstransfer vom Molekül in die zweidimensionale Schicht wurde durch Rastertunnelmikroskopie beobachtet. Die lateral ausgedehnte Händigkeit in homochiralen Heptahelicalen-Schichten auf Oberflächen von Einkristallen (siehe Bild) resultiert aus der Orientierung der jeweils direkt benachbarten Moleküle. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind im Wesentlichen abstoßende Kräfte zwischen den starren Helices, wodurch ein direkter Chiralitätstransfer ermöglicht wird.



Molekularer „Flipper“: Der helicale Ag₃L₂-Komplex, der aus zwei scheibenförmigen dreizähnigen Liganden (Thiazolyl- und Pyridyl-Typ) und drei Ag⁺-Ionen gebildet wird, wechselt zwischen der *P*- und *M*-Form. Die Flip-Bewegung schließt eine gegenseitige 120°-Rotation der beiden Liganden ein.

Zuschriften**Chiralität**R. Fasel,* M. Parschau,
K.-H. Ernst* — 5336–5339

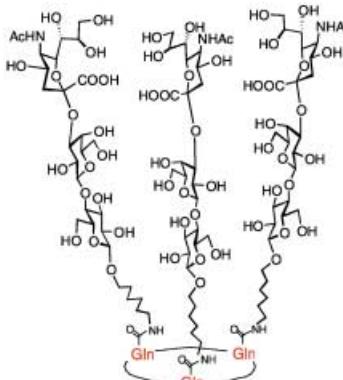
Chirality Transfer from Single Molecules into Self-Assembled Monolayers

SandwichkomplexeS. Hiraoka, K. Harano, T. Tanaka, M. Shiro,
M. Shionoya* — 5340–5343Quantitative Formation of Sandwich-Shaped Trinuclear Silver(I) Complexes and Dynamic Feature of Their *P*↔*M* Flip Motion in Solution

Cyclische Glycopeptide

T. Ohta, N. Miura, N. Fujitani,
F. Nakajima, K. Niikura, R. Sadamoto,
C.-T. Guo, T. Suzuki, Y. Suzuki,
K. Monde, S.-I. Nishimura* **5344–5347**

Glycotentacles: Synthesis of Cyclic Glycopeptides, Toward a Tailored Blocker of Influenza Virus Hemagglutinin



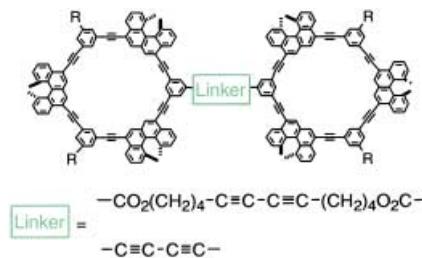
Grippe ade? Das Peptid cyclo(Ser-Gly-Gly-Gln-Ser-His-Asp)₃ eignet sich hervorragend als Gerüst für die Synthese eines cyclischen Glycopeptids, dessen GM3-Oligosaccharid-Gruppen die durch Influenza-Viren induzierte Häm-Agglutination wirksam hemmen. Die dreizähnige Bindung durch das Glycopeptid führt zu einer stärkeren Inhibition als ein- oder zweizähnige Koordination. Großen Einfluss auf die Hemmwirkung hat auch die Struktur des Glycopeptidgerüsts, die durch seine Aminosäuresequenz bestimmt wird.

Linker-kontrollierte Aggregation

Y. Saiki, K. Nakamura, Y. Nigorikawa,
M. Yamaguchi* **5348–5350**

[3+3]Cycloalkyne Oligomers: Linking Groups Control Intra- and Intermolecular Aggregation by π - π Interactions

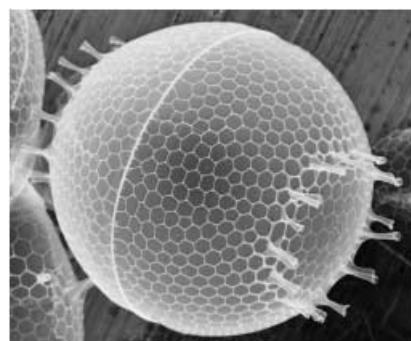
Die Aggregation von dimeren und trimeren [3+3]Cycloalkinen (siehe Bild) in CHCl₃ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch Messung des Circular-dichroismus und durch Dampfdruckosmometrie untersucht. Die Struktur der verbrückenden Linker-Einheiten in den [3+3]Cycloalkinen bestimmt, welche Oligomere gebildet werden.



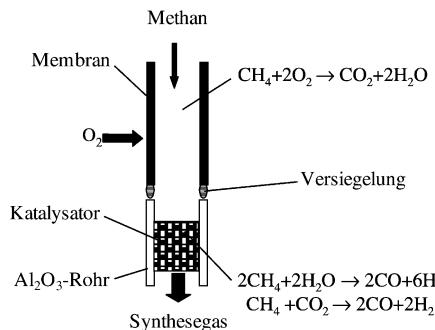
Biomineralisation

M. Sumper,* S. Lorenz,
E. Brunner **5350–5353**

Biomimetic Control of Size in the Polyamine-Directed Formation of Silica Nanospheres



Diatomeenschalen (siehe SEM-Aufnahme einer Zelle von *Stephanopyxis turris*) enthalten langketige Polyamine, die entweder mit Putrescin oder phosphorylierten Silaffinpeptiden verknüpft sind. Diese Polyamine steuern die In-vitro-Bildung von Silicium-Mikrokügelchen aus Orthokieselsäure. Die Konzentration der multivalenten Anionen (wie Phosphat) bestimmt den Durchmesser der entstehenden Nanokügelchen.



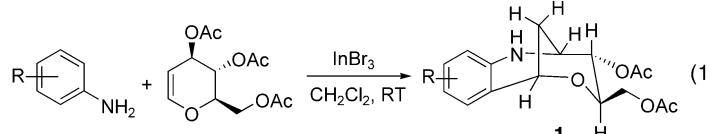
Synthesegas

C.-s. Chen,* S.-j. Feng, S. Ran, D.-c. Zhu,
W. Liu,
H. J. M. Bouwmeester — 5354–5356

Conversion of Methane to Syngas by a Membrane-Based Oxidation-Reforming Process

Zwei Prozesse im selben Raum: Methan, die Hauptkomponente von Erdgas, kann in einem zweistufigen sauerstoffdurchlässigen keramischen Membranreaktor durch Integration des Oxidations- und des

Spaltungsprozesses effizient in Synthesegas überführt werden (siehe Bild). Dies könnte eine billigere Alternative zur derzeitigen Wasserdampfspaltung (Steam Reforming) von Methan sein.



**Eine neue Klasse von Kohlenhydratana-
loga**, benzoanellierte Heterobicyclen wie der gezeigte, ist durch Cyclisierung von D-Glucalen mit Arylaminen in Gegenwart von 10 Mol-% Indiumtribromid unter

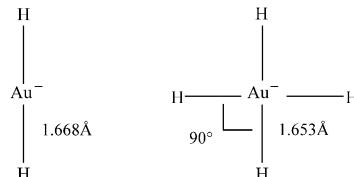
milden Reaktionsbedingungen einfach zugänglich [Gl. (1)]. Struktur und Konfiguration der Produkte wurden mithilfe gründlicher NMR-Experimente und Molecular-Modeling-Studien ermittelt.

Glycalcyclisierung

J. S. Yadav,* B. V. S. Reddy, K. V. Rao,
K. Saritha Raj, A. R. Prasad,
S. Kiran Kumar, A. C. Kunwar,
P. Jayaprakash,
B. Jagannath — 5356–5359

InBr₃-Catalyzed Cyclization of Glycals with Aryl Amines

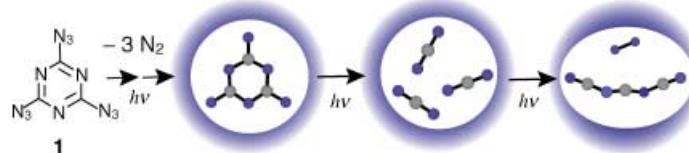
Münzmetallhydride werden durch negative Ladung stabilisiert: In Kondensationsreaktionen von aktiviertem laserablatiertem Gold, Silber und Kupfer mit H₂ in Überschüssen von Argon und Neon oder in reinem Wasserstoff bei 3.5 K entstehen die MH-Moleküle, die (H₂)MH-Komplexe, die MH₂⁻-Ionen und (nur mit Gold!) das MH₄⁻-Ion (siehe Formeln). Die linearen MH₂⁻-Ionen sind im Unterschied zu den neutralen, energetisch höheren MH₂⁺-Molekülen (Zerfall zu M + H₂) stabil.



Hydride der Gruppe 11

X. Wang, L. Andrews* — 5359–5364

Gold Is Noble but Gold Hydride Anions Are Stable



Molekulare Kohlenstoffnitride: Bei der Photolyse von Triazido-s-triazin (C₃N₁₂, 1) mit $\lambda = 266$ nm in einer Stickstoffmatrix bei 20 K entstehen nacheinander verschiedene reaktive Spezies – zuerst ver-

mutlich ein Trinitren, dann NCN und schließlich ein neues C₃N₄-Isomer, das Dicyanocarbodiimid NC-N=C=N-CN (siehe Schema).

Herstellung von C₃N₄ in einer Matrix

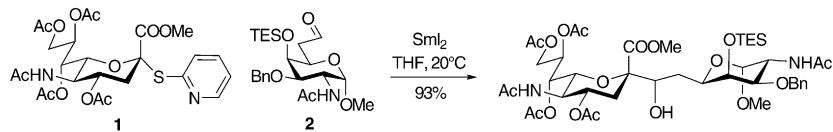
T. Sato,* A. Narasaki, Y. Kawaguchi,
H. Niino, G. Bucher — 5364–5367

Dicyanocarbodiimide and Trinitreno-s-triazine Generated by Consecutive Photolysis of Triazido-s-triazine in a Low-Temperature Nitrogen Matrix

Stereoselektive C-Sialylierung

Z. Abdallah, G. Doisneau,
J.-M. Beau* **5367–5370**

Synthesis of a Carbon-Linked Mimic of the Disaccharide Component of the Tumor-Related SialylTn Antigen



Die richtige Mischung! Angesichts der vielen Möglichkeiten, die eine polyfunktionelle Organometallspezies mit zwei Amidprotonen und fünf Estergruppen hat, abgefangen zu werden, bevor irgendeine produktive C-C-Bindungsbildung stattgefunden hat, ist die Samarium-unterstützte

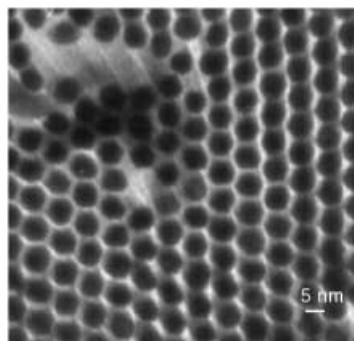
Kupplung zwischen dem Sulfid **1** und dem Aldehyd **2** bemerkenswert effizient (siehe Schema). Dies wird an der Synthese eines stabilen Mimetikums des sialylTn-Disaccharids gezeigt ($Tn = GalNAc\alpha 1 \rightarrow O-Ser/Thr$).



Selbstorganisation von Cobalt-Nanostäben

F. Dumestre, B. Chaudret,* C. Amiens,
M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud,
P. Zurcher **5371–5374**

Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods

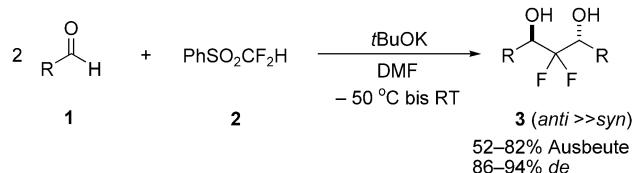


Koaleszenz von Nanokugelchen innerhalb von 3D-Übergittern könnte die Bildung der ferromagnetischen monodispersen Cobalt-Nanostäbe einleiten, die aus $[Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})]$ in Gegenwart von Stearinsäure und Hexadecylamin entstehen. Die Selbstorganisation dieser Nanostäbe zu hexagonalen 2D- und 3D-Übergittern wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (siehe Bild).

Difluormethylenierungen

G. K. S. Prakash,* J. Hu, T. Mathew,
G. A. Olah **5374–5377**

Difluoromethyl Phenyl Sulfone as a Selective Difluoromethylene Dianion Equivalent: One-Pot Stereoselective Synthesis of *anti*-2,2-Difluoropropane-1,3-diols



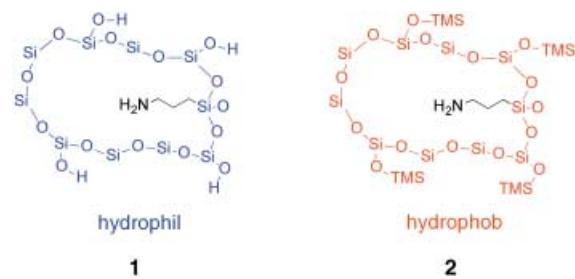
Intramolekulare Ladungsabstoßung, und nicht etwa sterische Kontrolle wie sonst üblich, bewirkt die hohe Diastereoselektivität (bis zu 94% *de*) der *t*BuOK-induzierten Difluormethylenierung von Alde-

hyden **1** mit Difluoromethylphenylsulfon (**2**) unter Bildung von symmetrischen und unsymmetrischen *anti*-2,2-Difluoropropane-1,3-diolen **3**.

Optimierung heterogener Katalysatoren

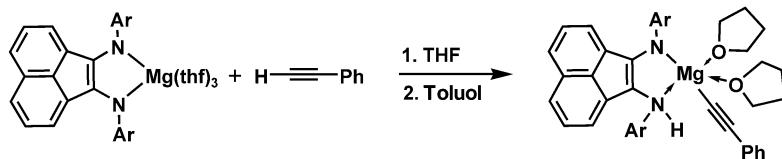
J. D. Bass, S. L. Anderson,
A. Katz* **5377–5380**

The Effect of Outer-Sphere Acidity on Chemical Reactivity in a Synthetic Heterogeneous Base Catalyst



Rationales Design der äußeren Oberfläche kann zur Optimierung von heterogenen Katalysatoren genutzt werden. Durch molekulares Prägen von Siliciumdioxid wurden so aktive Stellen mit hydrophilen (**1**) und hydrophoben Umgebungen (**2**)

erzeugt. Die Knoevenagel-Kondensation von Isophthalaldehyd mit Malonitril verlief mit **1** etwa 50- oder 30-mal schneller als mit **2** bzw. einem kommerziellen Katalysator aus einer Monoschicht von 3-Aminopropylgruppen auf Siliciumdioxid.



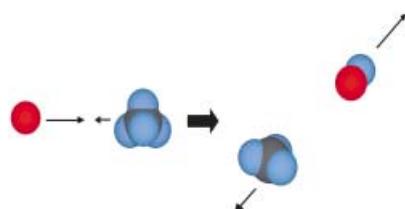
Ein starrer zweizähniger Ligand ermöglicht die oxidative Addition eines Alkins an einen Hauptgruppenmetallkomplex. Hierbei wird nicht das Magnesiumzen-

trum oxidiert, sondern es findet eine σ -Bindungsmetathese statt: Aus M–L und H–C wird H–L...M–C (siehe Schema; Ar = Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃).

σ -Bindungsmetathese

I. L. Fedushkin,* N. M. Khvoinova,
A. A. Skatova, G. K. Fukin — 5381–5384

Oxidative Addition of Phenylacetylene through C–H Bond Cleavage To Form the Mg^{II}–dpp–bian Complex: Molecular Structure of [Mg{dpp–bian(H)}(C≡CPh)(thf)₂] and Its Diphenylketone Insertion Product [Mg(dpp–bian)⁺{OC(Ph)₂C≡CPh}(thf)]



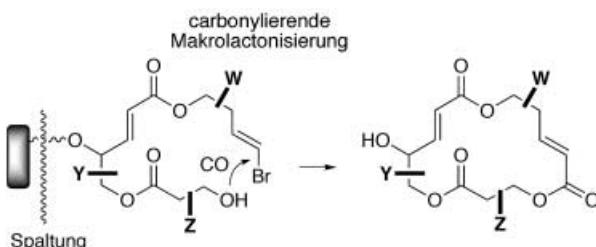
Die Abstraktionsreaktion $H + CD_4 \rightarrow CD_3 + HD$ wurde bei einer Kollisionsener-

gie von ca. 2 eV unter Einzelstoß-Bedingungen untersucht (siehe Schema). Der überwiegende Anteil der Energie wird in die Translation der CD₃-Produktmoleküle übertragen, die seitlich und rückwärts zur Einfallsrichtung der H-Atome gestreut werden. Dieses Verhalten ist im Widerspruch zu gängigen Atom-Diatom-Modellen.

Reaktionsdynamik am C-Zentrum

J. P. Camden, H. A. Bechtel,
R. N. Zare* — 5385–5388

Dynamics of the Simplest Reaction of a Carbon Atom in a Tetrahedral Environment



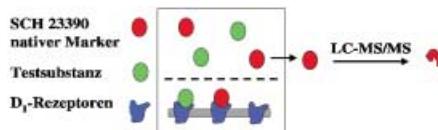
Totalsynthese an der Festphase: Bei der kombinatorischen Synthese einer Macrophelid-Bibliothek mit 122 Verbindungen, darunter Macrophelid A, C, E und F, hilft eine neuartige Dreikomponentenkupp-

lungs-Strategie an der Festphase: Eine chemoselektive Palladium-katalysierte Carbonylierung mit anschließender Makrolactonisierung führt zu den gewünschten Produkten (siehe Schema).

Macrophelid-Bibliothek

T. Takahashi,* S.-i. Kusaka, T. Doi,
T. Sunazuka, and S. Ōmura — 5388–5392

A Combinatorial Synthesis of a Macrophelid Library Utilizing a Palladium-Catalyzed Carbonylation on a Polymer Support



MS macht's möglich: Kompetitive Bindungsstudien zur Charakterisierung der Affinität eines Liganden zu einem biologischen Target sind in der Pharmaforschung weit verbreitet. Sie erfordern meist radioactive oder fluorophore Marker, um

die notwendige Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Vorgestellt wird nun der Einsatz nativer Marker in Bindungsexperimenten mit Dopamin-D₁-Rezeptoren, die massenspektrometrisch quantifiziert werden können (siehe Schema).

Bindungsassays mit nativen Markern

G. Höfner, K. T. Wanner* — 5393–5395

Kompetitive Bindungsstudien leicht gemacht – mit nativem Marker und massenspektrometrischer Quantifizierung

Wasserdispersible Carotinoidaggregate

B. J. Foss, S. N. Næss, H.-R. Sliwka,*
V. Partali ————— 5395–5398

Stabile und hochgradig wasserdispersible, hoch ungesättigte Carotinoid-Phospholipide – Oberflächeneigenschaften und Aggregatdimensionen



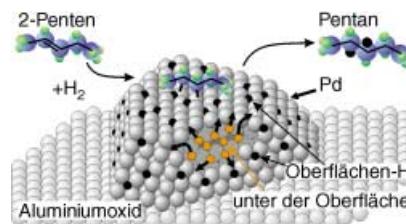
Keine Zusatzstoffe sind nötig, um Carotinoide in wässrigen Lösungen zu untersuchen, wenn sie als konjugierte mehrfach ungesättigte Phospholipide vorliegen

(siehe Formel). Diese Verbindungen bilden hochgradig wasserdispersible Carotinoidaggregate.

Trägerfixierte Katalysatoren

A. M. Doyle, Sh. K. Shaikhutdinov,*
S. D. Jackson, H.-J. Freund ————— 5398–5401

Hydrierung an Metallocerflächen: Warum sind Nanoteilchen aktiver als Einkristalle?



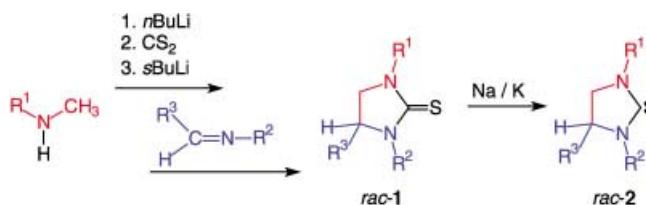
Trägerfixierte Pd-Nanoteilchen katalysieren die Hydrierung von Alkenen unter Vakuumbedingungen, Pd-Einkristalle sind dagegen inaktiv. Entscheidend für die unterschiedliche Aktivität ist die Verfügbarkeit des unterhalb der Oberfläche gebundenen Wasserstoffs (siehe Bild), der in den Pd-Nanoteilchen schwächer gebunden und leichter zugänglich ist als in Einkristallen.

N-heterocyclische Carbene

F. E. Hahn,* M. Paas, D. Le Van,
T. Lügger ————— 5402–5405

Ein einfacher Zugang zu unsymmetrisch substituierten, gesättigten N-heterocyclischen Carbenen

Aus sekundären Aminen und Iminen sind unsymmetrisch substituierte nicht-aromatische N-heterocyclische Carbene wie *rac*-2 über Imidazolidin-2-thione (*rac*-1)



1) als Zwischenprodukte zugänglich. Bereits ein einziger sterisch anspruchsvoller N-Substituent in *rac*-2 verhindert die Dimerisierung zum Entetramin.



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.

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

47/2003 14. November Erscheinstermin: 8. Dezember
48/2003 21. November Erscheinstermin: 15. Dezember

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

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

Service

Stichwortregister ————— 5406

Autorenregister ————— 5407

Stellenanzeigen ————— 5291

Vorschau ————— 5409