

Angewandte EarlyView®

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

M. J. Sever, J. T. Weisser, J. Monahan, S. Srinivasan, J. J. Wilker*: Metal-Mediated Cross-Linking in the Generation of a Marine-Mussel Adhesive
DOI: 10.1002/ange.200352759
Online veröffentlicht: 18. Dezember 2003

D. W. Kim, D. Y. Chi*: Polymer-Supported Ionic Liquids: Imidazolium Salts as Catalysts for Nucleophilic Substitution Reactions Including Fluorinations
DOI: 10.1002/ange.200352760
Online veröffentlicht: 18. Dezember 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.

Tagungsbericht

Hochverzweigte Makromoleküle an der Schnittstelle zwischen Chemie, Biologie, Physik und Medizin ————— 274–275 Rainer Haag und Fritz Vögtle

Bücher

Green Industrial Applications of Ionic Liquids ————— 276 Robin D. Rogers, Kenneth R. Seddon, Sergei Volkov rezensiert von B. Cornils

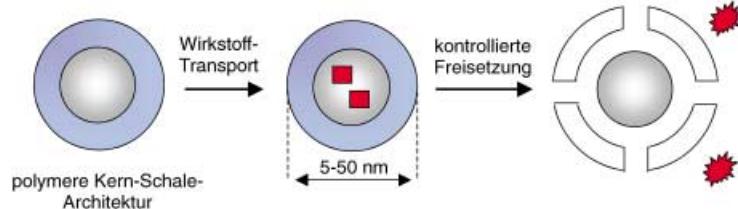
Handbook of Free Radical Initiators 276 E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova rezensiert von H. Fischer

Highlights

Wirkstofftransport

R. Haag* ————— 280–284

Supramolekulare Wirkstoff-Transport-systeme auf der Basis polymerer Kern-Schale-Architekturen



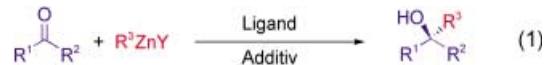
Ins Ziel getroffen: Die Aufnahme supramolekularer Nanotransporter in Zellen durch Endozytose ist nicht zellspezifisch, bei porösen Geweben, z. B. Tumorgeweben, wurde aber eine hohe passive Selektivität beobachtet. Die verkapselten, oft

toxischen Wirkstoffe sind effizient abgeschirmt und entfalten ihre Aktivität durch selektive Freisetzung aus dem Nanoträger durch den veränderten pH-Wert im Tumorgewebe oder im Innern der Zelle (siehe Schema).

Enantioselektive Additionen

D. J. Ramón, M. Yus* ————— 286–289

Chirale tertiäre Alkohole durch katalytische enantioselektive Addition von unreaktiven Zinkreagentien an schwach elektrophile Ketone?

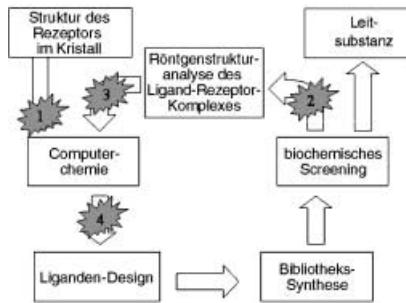


„Ja“ lautet die Antwort auf die im Titel gestellte Frage: Bei der Katalyse von enantioselektiven nucleophilen Additionen, die tertiäre Alkohole mit quartären

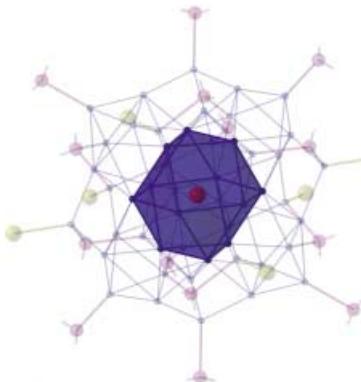
Stereozentren liefern, haben sich Liganzen hervorgetan, die sowohl das Ausgangsketon als auch das Zinkreagens aktivieren [Gl. (1)].

Aufsätze

Schnelligkeit ist alles: Im Unterschied zur Röntgenkristallographie beschränken sich NMR-spektroskopische Methoden nicht auf ein statisches Bild eines Biomoleküls, sondern liefern Informationen über dynamische Prozesse. Vorgestellt werden neuere Entwicklungen in der NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Struktur, Dynamik und Wechselwirkungen von Proteinen und ihre Anwendung im Wirkstoff-Design (siehe Schema).

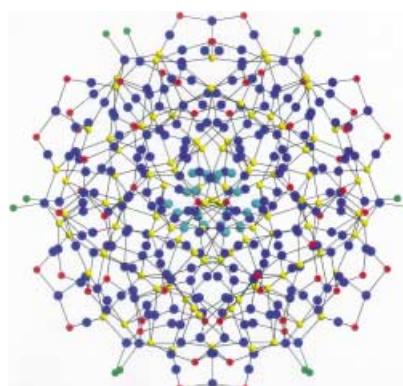
**NMR-Spektroskopie von Biomolekülen**S. W. Homans* **292 – 303**

NMR-Methoden zum strukturstützten Wirkstoff-Design

Zuschriften**Galliumcluster**J. Steiner, G. Stößer,
H. Schnöckel* **306 – 309**[Ga₅₁(PtBu₂)₁₄Br₆]³⁻: ein elementoider Galliumcluster mit metalloiden und nichtmetalloiden Strukturelementen

Metall oder Nichtmetall? Gallium ist ein Chamäleon, sowohl als Element als auch in einem metalloiden Ga₅₁-Cluster. Dabei wird eine zentrale Ga₁₃-Einheit mit der fcc-Topologie der Hochdruckmodifikation Ga-IV durch eine zweite Schale aus Ga-Atomen, GaBr- sowie GaPR₂-Gruppen mit molekularen Verknüpfungsmustern wie durch ein Korsett eingeschnürt (siehe Bild).

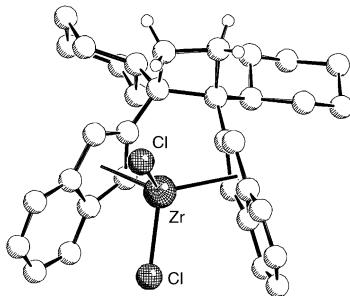
Außen Molekül – innen Festkörper? Mit einem Durchmesser von 3.7 nm an seiner breitesten Stelle ist [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂·(dppb)₆] (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan) der größte durch Strukturanalyse charakterisierte Metallchalcogenidcluster (siehe Bild; P grün, S gelb und rot, Ag blau). Das Ag-S-Netz ähnelt Strukturen in binären Ag₂S-Phasen: Tetraedrische Ag₃P- und Ag₄S-Gruppen werden durch trigonal-planare AgS₃- und lineare AgS₂-Gruppen verknüpft. Während die Clusterperipherie wohlgeordnet erscheint, sind die Ag- und S-Lagen im Zentrum fehlgeordnet – wie in Ag₂S.

**Silberchalcogenid-Riesencluster**D. Fenske,* C. Persau, S. Dehnen,
C. E. Anson **309 – 313**Synthesen und Kristallstrukturanalysen der Ag-S-Cluster [Ag₇₀S₂₀(SPh)₂₈(dppm)₁₀](CF₃CO₂)₂ und [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂(dppb)₆]

Zirconocenderivate

W.-L. Nie, G. Erker,* G. Kehr,
R. Fröhlich ————— 313–317

Bildung eines neuartigen *ansa*-Metallocen-Gerüsts durch intramolekulare photochemische [2+2]-Cycloaddition von Bis(2-alkenyllindenyl)zirconium-Komplexen

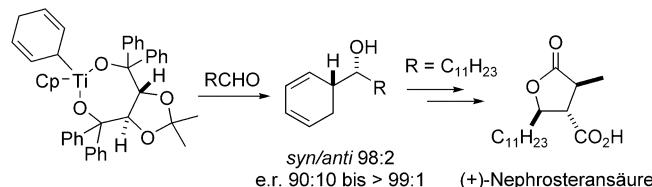


Komplexe mit Rückgrat: Photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen von substituierten 2-Alkenyllindenyl-ZrCl₂-Komplexen führen zu neuartigen cyclobutenverbrückten *ansa*-Zirconocenen. Die anellierten Phenylengriffe der Indenyliganden liegen genau ober- und unterhalb der σ-Liganden des gewinkelten Metallocengerüsts (siehe Bild). Liganden in diesem „Phenylen-π-Elektronen-Käfig“ zeigen besondere chemische und spektroskopische Eigenschaften.

Asymmetrische Synthesen

F. Schleth, A. Studer* ————— 317–319

Desymmetrisierung metallierter Cyclohexadiene und Anwendung in der Synthese von Nephrosteransäure



Chirales Cyclohexadienyl-Ti-TADDOLat reagiert mit Aldehyden in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten zu Homo-

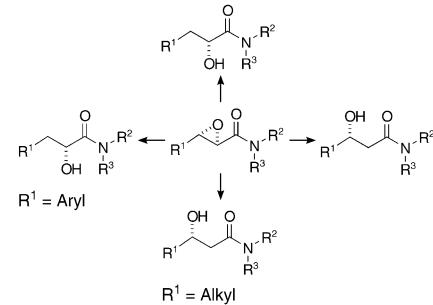
allylalkoholen. Die neue Methode wurde als Schlüsselschritt in einer effizienten Synthese von Nephrosteransäure eingesetzt (siehe Schema).

Epoxide

H. Kakei, T. Nemoto, T. Ohshima,
M. Shibasaki* ————— 321–324

Efficient Synthesis of Chiral α- and β-Hydroxy Amides: Application to the Synthesis of (*R*)-Fluoxetine

Vier Wege der Epoxidöffnung von α- und β-Epoxyaminen, die ihrerseits durch asymmetrische Epoxidierung zugänglich sind, wurden entwickelt (siehe Bild). Damit wird die Synthese einer Vielzahl von Aryl- und Alkyl-substituierten Hydroxyamiden möglich.

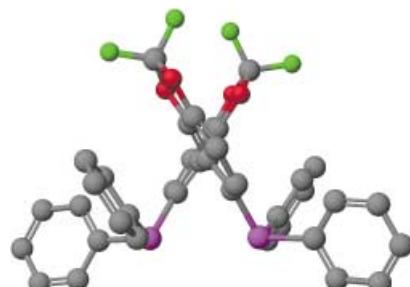


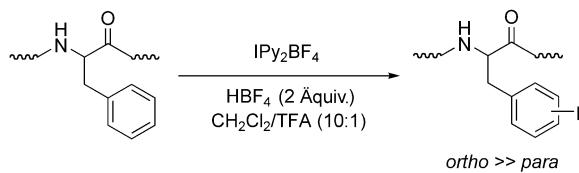
Asymmetrische Hydrierungen

S. Jeulin, S. Duprat de Paule,
V. Ratovelomanana-Vidal,* J.-P. Genêt,*
N. Champion, P. Dellis* ————— 324–329

Difluorphos, an Electron-Poor Diphosphane: A Good Match Between Electronic and Steric Features

Die außergewöhnliche π-Acidität des fluorierten Diphosphans Difluorphos (siehe Struktur; P lila, O rot, F grün, C grau) erklärt seine ausgezeichneten Ligandeneigenschaften bei der Ruthenium-vermittelten asymmetrischen Hydrierung von fluorierten β-funktionalisierten Ketonen. Difluorphos übertrifft in dieser Hinsicht andere Diphosphane auf Biphenylbasis.





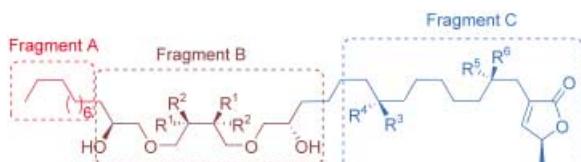
Eine schnelle und direkte Iodierung von Phe-Resten in Peptiden wurde bei Behandlung mit IPy_2BF_4 beobachtet. Die experimentellen Bedingungen wurden

optimiert (siehe Schema), und die Rolle der Peptidyl-Fragmente bei der Bildung des flüchtigen *ortho*-Iod-Isomers (Hauptprodukt) wurde untersucht.

Iodierung

G. Espuña, G. Arsequell, G. Valencia,
J. Barluenga,* J. M. Alvarez-Gutiérrez,
A. Ballesteros, J. M. González 329–333

Regioselective Postsynthetic Modification of Phenylalanine Side Chains of Peptides Leading to Uncommon *ortho*-Iodinated Analogues



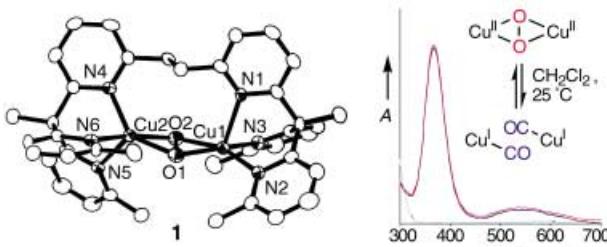
Eine Strategie zur Synthese einer kleinen Bibliothek von Annonaceen-Acetogenin-Mimetika aus Parallel-Fragmenten wurde

entwickelt. Bei In-vivo-Studien zeigten einige diastereomere Analoga gute Selektivität zwischen KB- und Bel-7402-Zellen.

Naturstoff-Analoga

S. Jiang, Y. Li, X.-G. Chen, T.-S. Hu,
Y.-L. Wu, Z.-J. Yao* 333–338

Parallel Fragment Assembly Strategy Towards Multiple-Ether Mimicry of Anti-cancer Annonaceous Acetogenins



Die einfache O_2 -Freisetzung aus einem Oxyhämocyanin-Modellkomplex gelang erstmals mit dem neuen, bei Raumtemperatur stabilen $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ -Peroxodikupferkomplex **1**. Die Verlängerung der Cu-O-Bindungen, die durch die Brückenkopf-

Methylgruppen des Liganden hervorgerufen wird, ist die Ursache für die einfache O_2 -Freisetzung. Die Bindung von CO und O_2 durch **1** ist UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zufolge vollständig reversibel (siehe Bild).

Bioanorganische Chemie

M. Kodera,* Y. Kajita, Y. Tachi,
K. Katayama, K. Kano, S. Hirota,
S. Fujinami, M. Suzuki 338–341

Synthesis, Structure, and Greatly Improved Reversible O_2 Binding in a Structurally Modulated $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ -Peroxodikupfer(II) Complex with Room-Temperature Stability



Arsen im Schafspelz: Im Urin einer seltenen Rasse von Schafen, die sich von Seegras ernähren (siehe Bild), wurde eine Thioorganoarsenat-Verbindung (2-Dimethylarsinothiolylessigsäure) nachgewiesen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Arsenstoffwechsel von Säugetieren komplexer ist als bisher vermutet. Damit stellen sich neue Fragen nach der Toxizität solcher Organoarsinothio(y)-Verbindungen.

Massenspektrometrie

H. R. Hansen, R. Pickford,
J. Thomas-Oates, M. Jaspars,
J. Feldmann* 341–344

2-Dimethylarsinothiyl Acetic Acid Identified in a Biological Sample: The First Occurrence of a Mammalian Arsinothiyl Metabolite

Hydroacylierung von Alkenen

M. C. Willis,* S. J. McNally,
P. J. Beswick _____ 344–347

Chelation-Controlled Intermolecular Hydroacylation: Direct Addition of Alkyl Aldehydes to Functionalized Alkenes



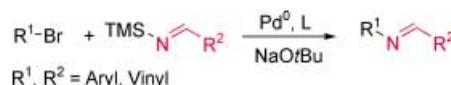
Die anhängende Methylsulfanylgruppe des Aldehyds **1** stabilisiert die Chelatisierung (siehe **3**) und ermöglicht damit die direkte Hydroacylierung funktionalisierter elektronenärmer Alkene **2** unter milden

Bedingungen in guten Ausbeuten. Elektronenarme Alkine können ebenfalls als Substrate eingesetzt werden. R = Ester-, Amid-, Imid-, Sulfonrest; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

Kreuzkupplungen

J. Barluenga,* F. Aznar,
C. Valdés _____ 347–349

N-Trialkylsilylimines as Coupling Partners for Pd-Catalyzed C–N Bond-Forming Reactions: One-Step Synthesis of Imines and Azadienes from Aryl and Alkenyl Bromides



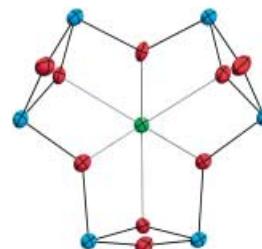
Ein guter Ersatz: Imine, 1-Azadiene, 2-Azadiene und sogar 2-Azatriene können leicht in einem Schritt aus Aryl- und Alkenylbromiden durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit *N*-Trimethyl-

silyliminen hergestellt werden. Die Reaktion bieten *N*-Trimethylsilylimine als Alternative für RCH=N-Gruppen bei C–N-Kupplungen an.

Magnetische Cluster

A. J. Tasiopoulos, T. A. O'Brien,
K. A. Abboud, G. Christou* _____ 349–353

Mixed Transition-Metal—Lanthanide Complexes at Higher Oxidation States: Heteronuclear Ce^{IV}–Mn^{IV} Clusters



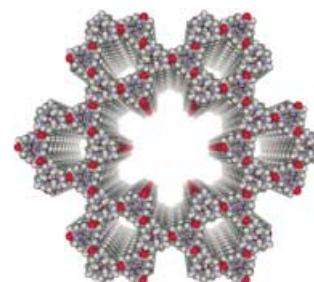
Gutes Rad ist billig: Eine neue Familie gemischter Ce^{IV}–Mn^{IV}-Cluster mit Ce:Mn-Verhältnissen zwischen 3:2 und 1:6 wurde hergestellt. Das Bild zeigt den Kern des CeMn₆-Komplexes (Ce grün, Mn blau, O rot). Alle Verbindungen weisen antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Mn^{IV}-Ionen auf.

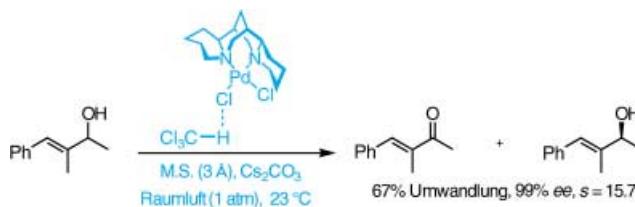
Nanostrukturen

S. Leclair, P. Baillargeon, R. Skouta,
D. Gauthier, Y. Zhao,*
Y. L. Dory* _____ 353–357

Micrometer-Sized Hexagonal Tubes Self-Assembled by a Cyclic Peptide in a Liquid Crystal

Gelöst in einer nematischen flüssigkristallinen Phase können starre scheibenförmige Makrolactame hexagonale Röhren bilden. Computermodelle (siehe Bild, O rot, N blau, C grau, H weiß), Raman- und IR-Mikrospektroskopie bringen eine hierarchische Selbstorganisation des Peptids in der flüssigkristallinen Phase zum Vorschein.





Kinetische Racematspaltung

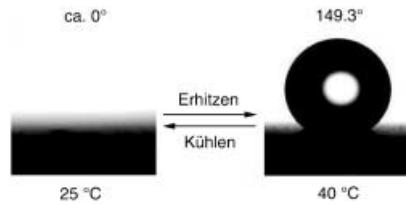
J. T. Bagdanoff, B. M. Stoltz* — 357–361

Palladium-Catalyzed Oxidative Kinetic Resolution with Ambient Air as the Stoichiometric Oxidation Gas

Luft reicht aus, um die hoch enantioselektive Oxidation sekundärer Alkohole mit Palladium(II) und Spartein bei Raumtemperatur in nichtentflammbarer Solventien zu vermitteln. Die Untersuchung von Wasserstoffbrücken bildenden

Lösungsmitteln und ihrer Fähigkeit, Halogenide zu solvatisieren, führte zu einem neuartigen Protokoll für die hoch enantioselektive oxidative kinetische Racematspaltung von sekundären Alkoholen.

Von tropfnass bis knochentrocken: Das Konzept der reversiblen Umschaltung zwischen Superhydrophilie und Superhydrophobie einer Oberfläche (siehe Bild) beruht auf der rauigkeitsabhängigen thermoresponsiven Benetzbarkeit von Poly(*N*-isopropylacrylamid).

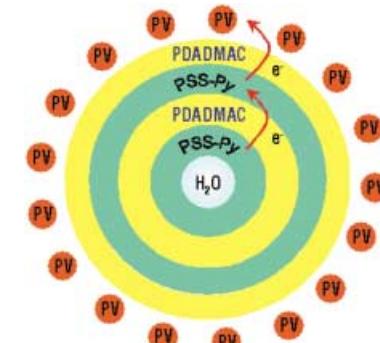


Oberflächenchemie

T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang,* D. Zhu — 361–364

Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity

Ein gerichteter Elektronentransfer zwischen identischen Chromophoren durch die polyelektrolytischen mehrschichtigen Wände hohler Mikrokapseln kann photochemisch induziert werden (siehe Bild). Ermöglicht wird dies durch Einfügen von Pyreneinheiten in einen Film und Aufbau eines Polaritätsgradienten über Nanometerdistanzen. PV = Polyviologen; PSS-Py = Polystyrolsulfonsäure/Pyren; PDADMAC = Poly(diallyldimethylammoniumchlorid).

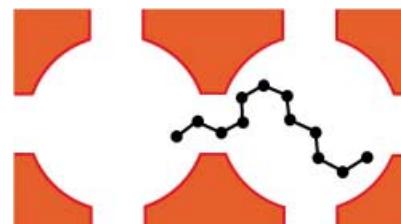


Polymere Mikrokapseln

L. Li, H. Möhwald* — 364–367

Photoinduced Vectorial Charge Transfer across Walls of Hollow Microcapsules

Ein anomaler Transporteffekt wurde durch Neutronen-Spin-Echo-Messungen an *n*-Alkanen gefunden, die in einen kleinporigen Zeolithen diffundieren: Der Diffusionskoeffizient nimmt vom C₁ zum C₈ ab, steigt ab C₁₀ wieder an, erreicht ein Maximum bei C₁₂ und sinkt anschließend wieder. Dies bestätigt die Existenz eines Fenster-Effektes, wie er vor 30 Jahren von Gorring vorgeschlagen wurde. Das Bild zeigt schematisch, wie sich ein Ende einer C₁₂-Kette durch ein Zeolith-Fenster streckt



Diffusion in Zeolithe

H. Jobic,* A. Méthivier, G. Ehlers, B. Farago, W. Haeussler — 368–370

Accelerated Diffusion of Long-Chain Alkanes between Nanosized Cavities

und damit die Difussionsbarriere herabsetzt.

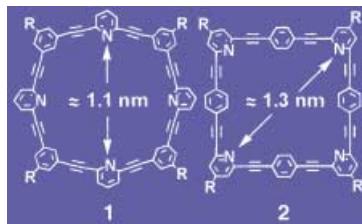
Lichtemittierende Makrocyclen

Y. Yamaguchi,* S. Kobayashi, S. Miyamura, Y. Okamoto, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z.-i. Yoshida* **370–373**

Synthesis and Light-Emitting Characteristics of Doughnut-Shaped π -Electron Systems

Donut-förmige fluoreszierende Moleküle:

Hochsymmetrische Octakis-*m*-cycline **1** und Octakis-*p*-cycline **2** (siehe Schema) bilden eine neue Klasse lichtemittierender Stoffe. Ein pentakoordinierter Cu^{II}-Komplex zeigt wider Erwarten bemerkenswert intensive Fluoreszenz. Dies deutet darauf hin, dass auch andere Übergangsmetallkomplexe von **1** fluoreszieren könnten.

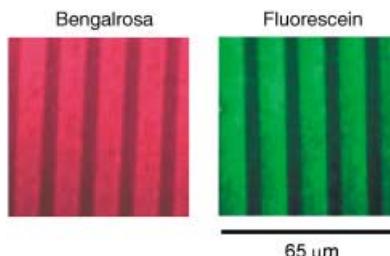


Mikrokontakteindrucken

T. Auletta, B. Dordi, A. Mulder, A. Sartori, S. Onclin, C. M. Bruinink, M. Péter, C. A. Nijhuis, H. Beijleveld, H. Schönherr, G. J. Vancso, A. Casnati, R. Ungaro, B. J. Ravoo, J. Huskens,* D. N. Reinhoudt* **373–377**

Writing Patterns of Molecules on Molecular Printboards

Selbstorganisierte Monoschichten eines Cyclodextrin-Rezeptors auf Siliciumoxid- oder Gold-Oberflächen wirken als molekulare Druckplatten, auf die Moleküle mit komplementären Erkennungsmustern durch Schreiben oder Drucken selektiv überführt werden können. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode ist das supramolekulare Mikrokontakteindrucken fluoreszenzmarkierter Dendrimere (siehe konfokale Mikroskop-Aufnahmen nach



Aufbringen von Bengalrosa und Fluorescein).



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 **380**

Autorenregister **381**

Inhalt der Schwesternzeitschriften der Angewandten **378–379**

Stellenanzeigen **A7**

Vorschau **383**