

Angewandte EarlyView®

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

G. Mezei, P. Baran, R. G. Raptis*:

Anion Encapsulation by Neutral Supramolecular Assemblies of Cyclic Cu^{II}-Complexes: A Series of Five Polymerization Isomers, $[(\text{cis-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})_n)]$, $n = 6, 8, 9, 12$, and 14

DOI: 10.1002/ange.200352636

Online veröffentlicht: 29. Dezember 2003

L. V. Slipchenko, T. E. Munsch, P. G. Wenthold,* A. I. Krylov*:

5-Dehydro-1,3-quinodimethane: A Hydrocarbon with an Open-Shell Doublet Ground State

DOI: 10.1002/ange.200352990

Online veröffentlicht: 8. Januar 2004

D. Bravo-Zhivotovskii,* H. Peleg-Vasserman, M. Kosa, G. Molev,

M. Botoshanskii, Y. Apeloir*:

The Direct Synthesis of a Silene–Organometallic Complex

DOI: 10.1002/ange.200353048

Online veröffentlicht: 8. Januar 2004

Ž. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen*:

Columnare Flüssigkristalle auf Superphenalen-Basis

DOI: 10.1002/ange.200352855

Online veröffentlicht: 8. Januar 2004

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

Materialwissenschaften: IBM-Preis an
T. Kato und K. Awaga **396**

Biochemie: T. Carell erhält Leibniz-Preis

GDCh: H. Hopf gewählt

Bücher

Methods in Polyphenol Analysis	397	Celestino Santos-Buelga, Gary Williamson	rezensiert von S. Quideau
Beyond the Molecular Frontier	398	Board on Chemical Sciences and Technologies	rezensiert von H. Hopf
Handbook of Metathesis	399	Robert H. Grubbs	rezensiert von F. Z. Dörwald

Highlights

Tunneleffekt

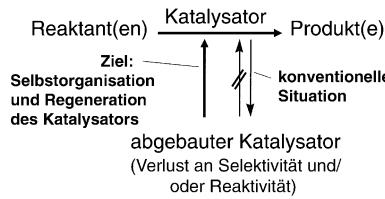
R. Berger* **402–405**

Sehen schwere Kerne Licht am Ende des Tunnels?

Auf direktem Wege: Tieftemperaturexperimente und Rechnungen zur Ringerweiterung von (1-Methylcyclobutyl)fluorcarben, bei der sich die schweren Kerne beträchtlich verschieben, deuten darauf hin, dass Tunnelprozesse nicht nur für leichte Kerne günstiger sein können als das klassische Überschreiten der Aktivierungsbarriere entlang der „Passstraße“ (siehe Bild).



Weniger anfällige Katalysatoren für Oxidationen werden durch Selbstorganisation stabiler Vorstufen unter Katalysebedingungen erhalten. Der beschriebene Polyoxyometallat(POM)-Epoxidierungs-Katalysator ist schnell, selektiv und sicher – und das unter umweltfreundlichen Bedingungen. Das selbstorganisierende System ist ein wichtiger Schritt in Richtung grüner Katalyse (siehe Schema).



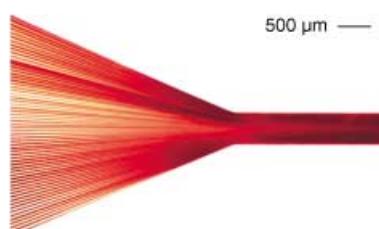
Homogene Katalyse

C. L. Hill* 406–408

Stabile, selbstorganisierte, äquilibrierende Katalysatoren für Grüne Chemie

Darf's auch ein bisschen kleiner sein?

Mikrostrukturreaktoren sind wegen ihrer verkleinerten Dimensionen gegenüber konventionellen Industriereaktoren deutlich im Vorteil, z. B. bezüglich Umsatz, Selektivität und Sicherheit. Im vorliegenden Aufsatz werden die Parameter vorgestellt, die entscheidend für die Entwicklung und Optimierung von Prozessen in Mikrostrukturreaktoren sind.



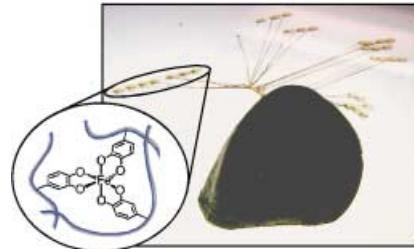
Aufsätze

Mikroverfahrenstechnik

K. Jähnisch,* V. Hessel,* H. Löwe, M. Baerns 410–451

Chemie in Mikrostrukturreaktoren

Eiserner Griff: Ein Protein wirkt als Klebstoff beim Anheften von Muscheln an Steine. Eisen-Zentren vernetzen die Makromoleküle, indem sie die Dihydroxyphenyl-Einheiten von drei dopa-Liganden koordinieren (siehe Bild). Übergangsmetallionen werden also auch in nichtkristallinen Biomaterialien als feste Bestandteile eingebaut.



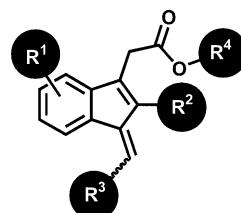
Zuschriften

Meereschemie

M. J. Sever, J. T. Weisser, J. Monahan, S. Srinivasan, J. J. Wilker* 454–456

Metal-Mediated Cross-Linking in the Generation of a Marine-Mussel Adhesive

Ras-tplatz: Die Anwendung einer effizienten Strategie für Phänotyp-basiertes Screening von Bibliotheken auf eine Serie von Sulindac-Derivaten (siehe Schema) führte zur Entdeckung von Inhibitoren des Ras-Signalwegs. Die Ergebnisse unterstreichen den Vorteil der Verwendung von biologisch vorvalidierten Verbindungsklassen in der chemisch-biologischen Forschung.



Wirkstoffsynthesen I

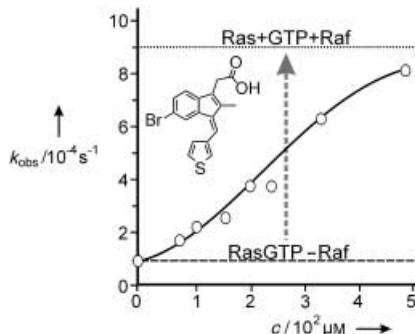
O. Müller, E. Gourzoulidou, M. Carpintero, I.-M. Karaguni, A. Langerak, C. Herrmann, T. Möröy, L. Klein-Hitpaß, H. Waldmann* 456–460

Identification of Potent Ras Signaling Inhibitors by Pathway-Selective Pheno-type-Based Screening

Wirkstoffsynthesen II

H. Waldmann, I.-M. Karaguni,
M. Carpintero, E. Gourzoulidou,
C. Herrmann, C. Brockmann,
H. Oschkinat, O. Müller* **460–464**

Sulindac-Derived Ras Pathway Inhibitors
Target the Ras–Raf Interaction and
Downstream Effectors in the Ras Pathway



Wo greifen sie an? Die biologischen Ziele von acht neuen Ras-Signalweg-Inhibitoren wurden untersucht. Mehrere dieser Verbindungen inhibieren die RasGTP-Raf-Wechselwirkung (siehe Bild). Ergebnisse von NMR-Untersuchungen untermauern, dass diese Inhibition aus der direkten Wechselwirkung zwischen den Inhibitoren und dem Ras-Protein resultiert. Ein weiterer Inhibitor mit einem möglichen Angriffspunkt stromabwärts der MAP-Kinase wurde identifiziert.

Geladene Nanokolloide

F. Reinke, S. G. Hickey, W. K. Kegel,
D. Vanmaekelbergh* **464–468**

Spontaneous Assembly of a Monolayer of
Charged Gold Nanocrystals at the Water/
Oil Interface

2D-Kristalle durch Ladungsänderung:

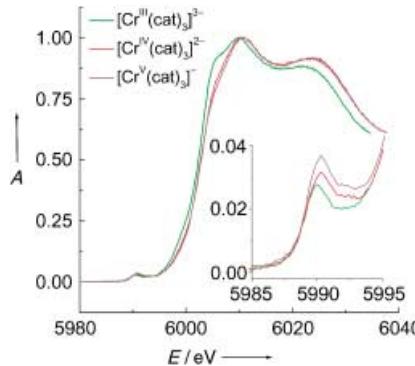
Dichte Schichten individuell geladener Nanokristalle bilden sich an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase durch leichte Reduktion der Oberflächenladung. Die Schichten sind bemerkenswert robust und kriechen am Probenglas hinauf (siehe Bild). Diese Eigenschaft sollte für eine Vielzahl geladener Kolloide anwendbar sein und zur Herstellung neuer Materialien führen.



Redoxaktive Komplexe

A. Levina, G. J. Foran, D. I. Pattison,
P. A. Lay* **468–471**

X-ray Absorption Spectroscopic and
Electrochemical Studies of Tris(catecholato-
(2–))chromate(v/iv/iii) Complexes



Entgegen der verbreiteten Vorstellung

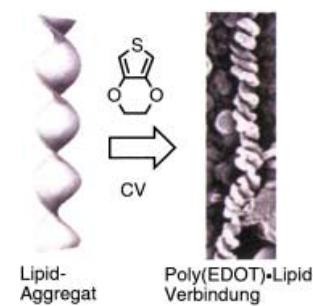
zeigen Röntgen-Absorptionsspektren, dass die Redoxchemie der Cr-Catecholato-Komplexe $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{cat})_3]^{3-}$ vorwiegend Metall- und nicht Liganden-basiert ist. Der beobachtete Energieanstieg in den Kanten- und Vorkantenregionen (siehe Bild) sowie kürzere Cr-O-Bindungen nach der Oxidation sind im Einklang mit der Bildung von $[\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{cat})_3]^{2-}$ und $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{cat})_3]^{-}$, beide mit einer starken Elektronendelokalisierung zwischen Metallion und Liganden.

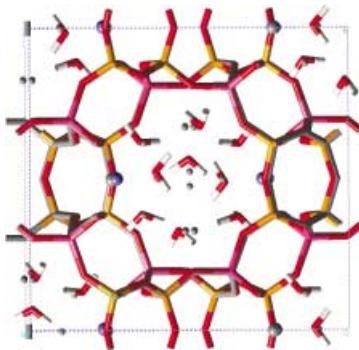
Leitfähige Polymere

T. Hatano, A.-H. Bae, M. Takeuchi,
N. Fujita, K. Kaneko, H. Ihara, M. Takafuji,
S. Shinkai* **471–475**

Helical Superstructure of Conductive
Polymers as Created by Electrochemical
Polymerization by Using Synthetic Lipid
Assemblies as a Template

Leitfähige Polymere mit helicaler Überstruktur wurden durch eine Templaatsynthese hergestellt. Die treibende Kraft ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativen Ladungen in einem synthetischen Lipid und den kationischen Ladungen, die im Polymer durch oxidative elektrochemische Polymerisation von Ethylenedioxythiophen (EDOT) und einem Pyrrol entstehen (siehe Bild, CV = Cyclovoltammetrie).



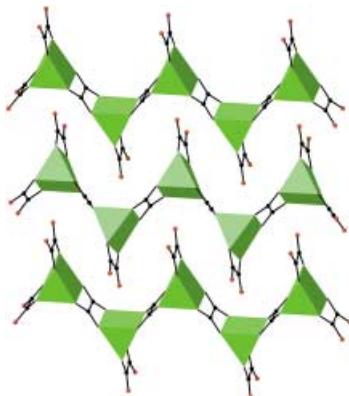


Unter Hochdruck: Computermodellierungen sagen voraus, dass das natürliche Zeolith Laumontit druckinduziert hydratisiert wird. Das wasserarme Analogon Leonhardit wandelt sich in die vollständig hydratierte Laumontitstruktur um (siehe Bild), ein Prozess mit signifikanter geochemischer Bedeutung. Mit den erarbeiteten Modellen und Methoden lässt sich auch die beobachtete Dehydratisierung von Laumontit erklären.

Zeolithstrukturen

C. L. I. M. White, A. R. Ruiz-Salvador,
D. W. Lewis* 475–478

Pressure-Induced Hydration Effects in the Zeolite Laumontite



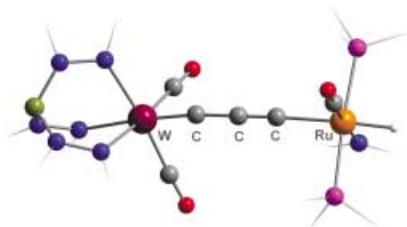
Hydrothermale Kristallisation: Eisen- und Cobaltoxalaten aus hochkonzentrierter KBr-Lösung führt zu Netzwerken mit paramagnetischen Metallionen in selten beobachteten Koordinationsgeometrien (siehe Struktur). Beide Materialien haben einen starken eindimensionalen magnetischen Charakter. Das Fe^{II}-Derivat zeigt oberhalb 2 K keine Fernordnung, was es zu einem Kandidaten für einen quasi-eindimensionalen Spin-2-Quantenantiferromagneten macht.

Magnetische Materialien

M. B. Hursthouse, M. E. Light,
D. J. Price* 478–481

One-Dimensional Magnetism in Anhydrous Iron and Cobalt Ternary Oxalates with Rare Trigonal-Prismatic Metal Coordination Environment

Ungerader Brückenschlag: Die Untersuchung von Komplexen mit zwei durch eine Kohlenstoffkette verbundenen Metallketten war bislang hauptsächlich auf Systeme mit geradzahligen C-Brücken beschränkt. Die Fluorodesilylierung silylierter Propargylidine macht eine Vielzahl von Heterozweikern-Komplexen mit Ru und Mo oder W (siehe Bild) zugänglich.



Kohlenstoff-Brücken

R. D. Dewhurst, A. F. Hill,*
M. K. Smith 482–484

Heterobimetallic C₃ Complexes through Silylpropargylidine Desilylation



Nur noch eine Stufe! In einem einstufigen Verfahren zur Synthese bicyclischer Amidine dient die Azidgruppe direkt als Nucleophil in der Ringschlussreaktion. Viele funktionalisierte und chirale bicyclische Amidine wurden in guten Ausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen synthetisiert.

Stickstoffheterocyclen

N. Kumagai, S. Matsunaga,
M. Shibasaki* 484–488

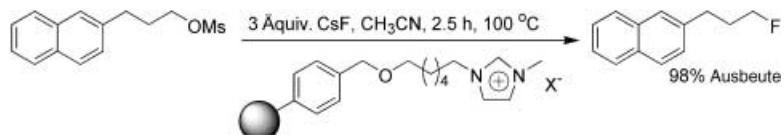
An Efficient Synthesis of Bicyclic Amidines by Intramolecular Cyclization



Heterogene Katalyse

D. W. Kim, D. Y. Chi* **489–491**

Polymer-Supported Ionic Liquids:
Imidazolium Salts as Catalysts for
Nucleophilic Substitution Reactions
Including Fluorinations



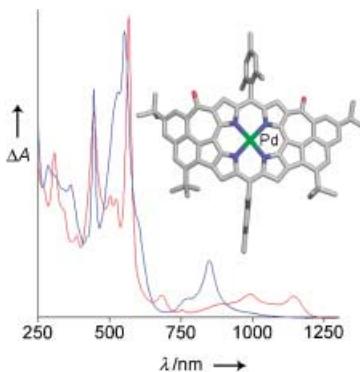
Ionische Flüssigkeiten bekommen Unterstützung: Imidazoliumsalze auf polymeren Trägern haben sich als effiziente Katalysatoren für Fluorierungen und andere nucleophile Substitutionen entpuppt. Die auf Polystyrol basierenden

ionischen Materialien katalysieren Fluorierungen (wie die im Schema dargestellte; $X = \text{BF}_4^-$, OTf) in sehr hohen Ausbeuten und können außerdem wiederverwendet werden.

Elektronische Materialien

H. S. Gill, M. Harmjanz, J. Santamaría,
I. Finger, M. J. Scott* **491–496**

Facile Oxidative Rearrangement of
Dispiro-Porphodimethenes to Nonplanar
and Sheetlike Porphyrins with Intense
Absorptions in the Near-IR Region

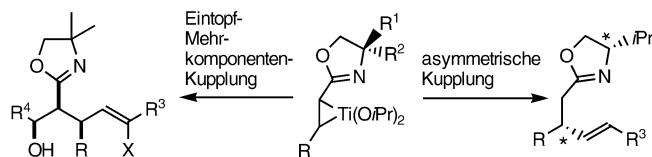


Außerordentlich große, planare Porphyrin-Systeme, zusammengesetzt aus 49 Nichtwasserstoffatomen in hochgradig delokalisierten π -Systemen, zeigen gemäß UV/Vis/NIR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie ausgesprochen niedrigerenergetische Übergänge. Die gezeigten Spektren stammen von dem abgebildeten *cis*-Palladiumkomplex und dem verwandten *trans*-Isomer.

Asymmetrische Synthesen

K. Mitsui, T. Sato, H. Urabe,*
F. Sato* **496–498**

Stereoselective Construction of Acyclic Carbon Chains by a One-Pot Coupling Process Based on Alkenyloxazoline–Titanium Complexes



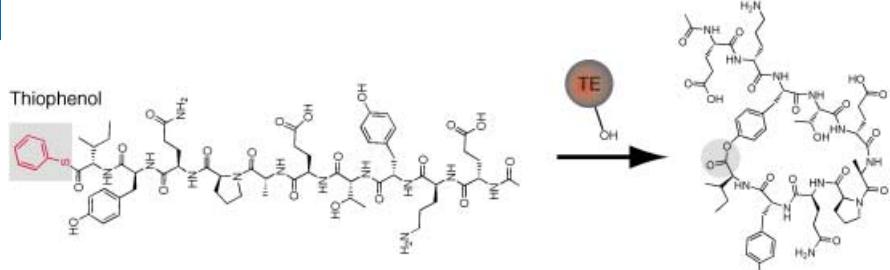
Kupplung langsam kommen lassen: Ein vielseitig einsetzbares metallorganisches Zwischenprodukt, ein Alkenyloxazolin-Titan-Komplex, wurde entwickelt, das es

ermöglicht, hoch effiziente diastereoselektive und asymmetrische Eintopf-Mehrkomponenten-Kupplungen durchzuführen (siehe Schema).

Peptid-Cyclisierung

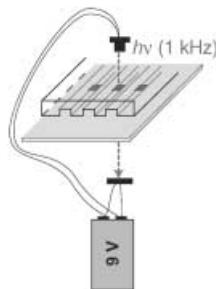
S. A. Sieber, J. Tao, C. T. Walsh,
M. A. Marahiel* **499–504**

Peptidyl Thiophenols as Substrates for
Nonribosomal Peptide Cyclases



Im kleinen Kreis: Kurze Peptide werden in der Natur spezifisch durch nichtribosomale Cyclasen (Thioesterasen, TEs) cyclisiert. Allerdings sind Versuche, künstliche *N*-Acetylcysteaminthioester (SNAC)-Mimetika als Substrate dieser Enzyme

in vitro einzusetzen, bislang häufig fehlgeschlagen. Die vorgestellten aromatischen Peptidylthioester lösen dieses Problem durch selektive Acylierung des aktiven Zentrums der Cyclasen (siehe Schema).

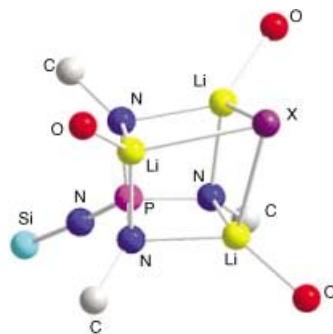


Alles im Kasten: Ein preisgünstiger, tragbarer Proteindetektor, der unter Feldbedingungen wie direktem Sonnenlicht arbeitet, wurde entwickelt. Der „POCKET-Immunoassay“ (siehe Bild) besteht aus kommerziellen Bauteilen und hat eine analytische Performance ähnlich der von herkömmlichen Laborgeräten. Er könnte z. B. für die Diagnose von HIV-Infektionen in Entwicklungsländern eingesetzt werden.

Analytische Methoden

S. K. Sia, V. Linder, B. A. Parviz, A. Siegel, G. M. Whitesides* **504–508**

An Integrated Approach to a Portable and Low-Cost Immunoassay for Resource-Poor Settings



Stabile tiefblaue neutrale Radikale

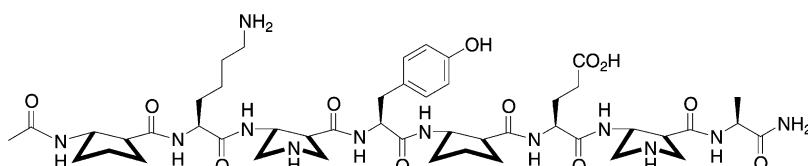
$[(Me_3SiN)P(\mu_3-NtBu)_3\{\mu_3-Li(thf)\}_3X]$ ($X = Br, I$) mit verzerrt-kubischen Strukturen werden durch Oxidation von $[(Li_3[P(NtBu)_3](NSiMe_3))]_2$ mit Halogenen in THF hergestellt (siehe Bild). Die Würfel setzen sich aus dem Radikalidion $[P(NtBu)_3(NSiMe_3)]^{2-}$, zwei Li^+ -Ionen und einem Molekül LiX zusammen. Die Solvatisierung in hochverdünnter THF-Lösung führt zur Abspaltung von $(thf)_3LiX$, und es entsteht das cyclische Radikal anion $[(Me_3SiN)(tBuN)P(\mu-NtBu)_2Li(thf)_2]^{+-}$.

Radikale



A. Armstrong, T. Chivers,* M. Parvez, R. T. Boeré **508–511**

Stable Cubic Phosphorus-Containing Radicals



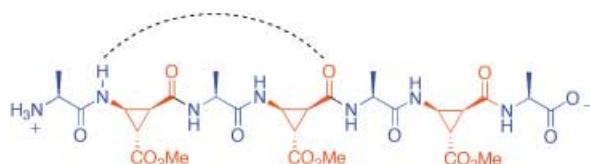
Oligopeptide aus mehr als einem Monomerentyp kommen für den Aufbau neuartiger Foldamere infrage. Dieser Vorschlag stützt sich auf Untersuchungen an

Oligomeren aus alternierenden L-α- und cyclischen β-Aminosäuren (siehe Bild), die in Lösung eine helicale Sekundärstruktur aufweisen.

Peptid-Design I

A. Hayen, M. A. Schmitt, F. N. Ngassa, K. A. Thomasson,* S. H. Gellman* **511–516**

Two Helical Conformations from a Single Foldamer Backbone: „Split Personality“ in Short α/β-Peptides



Sieben Aminosäuren genügen, damit acyclische α-β-Peptide (siehe Struktur) bei alternierender Kombination von L-Alanin und cis-β-Aminocyclopropan-carbonsäuren (cis-β-ACCs) stabile 3₁₃-

Helixschleifen in Lösung bilden. Entscheidend für die helicale Struktur dieser neuen Klasse von Foldameren ist die Konfiguration der cis-β-ACCs.

Peptid-Design II

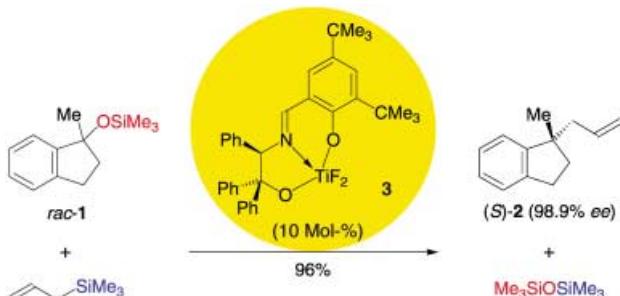
S. De Pol, C. Zorn, C. D. Klein, O. Zerbe,* O. Reiser* **517–520**

Überraschend stabile helicale Strukturen in α-β-Peptiden durch Einbau von cis-β-Aminocyclopropancarbonsäuren

Kohlenstoff-Allylierung

M. Braun,* W. Kotter — 520–523

Titan(IV)-katalysierte dynamisch-kinetische asymmetrische Umwandlung von Alkoholen, Silylthern und Acetalen unter Kohlenstoff-Allylierung



Hohe Ausbeuten und gute Enantioselektivität werden durch eine dynamisch-kinetische asymmetrische Umwandlung, in der die C–O-Bindung von Alkoholen, Silylthern und Acetalen durch eine C–C-Bindung ersetzt wird, erzielt. Beispiels-

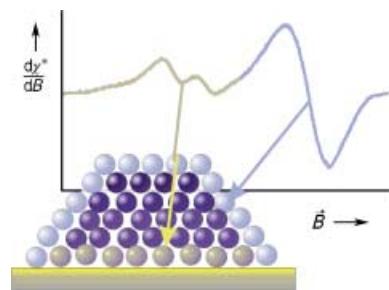
weise wird mithilfe eines chiralen, Lewis-sauren Titan(IV)-Komplexes der racemische Indanylsilylether **1** in den Kohlenwasserstoff **(S)-2** überführt (siehe Schema).

Ferromagnetische Resonanz

T. Risse,* M. Mozaffari-Afshar, H. Hamann, H.-J. Freund — 523–526

Magnetische Eigenschaften als Sonde für strukturelle Modifikationen nanostrukturierter Metallträgerkatalysatoren

Grenzflächen trägerfixierter Metallpartikel, insbesondere die Metall-Träger-Grenzfläche, sind eine Herausforderung an die moderne Oberflächenanalytik. Eine geeignete Untersuchungstechnik, die die enge Korrelation zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Struktur eines Systems nutzt, ist die ferromagnetische Resonanzspektroskopie (siehe Bild). Die hohe Empfindlichkeit der Methode für Prozesse an der Teilchen-Gas- und der Teilchen-Träger-Grenzfläche wird an Beispielen demonstriert.

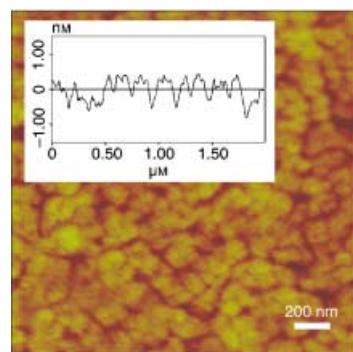


Oberflächenchemie

P. Gupta, K. Loos, A. Korniakov, C. Spagnoli, M. Cowman, A. Ulman* — 527–529

Eine Methode zur Herstellung von ultraglatten SAM-geschützten Goldoberflächen durch „Amphiphilspaltung“

Selbstorganisierte Monolagen ohne messbare Kontaktwinkelhysterese auf der Basis von aliphatischen und aromatischen Organothiolen werden mit einer Variante des konventionellen „template stripping“ gefertigt. Hierbei werden Organothiollösungen als aufspaltende Reagenzien eingesetzt, um Glimmer ohne mechanischen Stress von einer Goldoberfläche zu lösen. Die ultraflachen SAM-Oberflächen (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme) liefern neue Daten über Grenzflächeneigenschaften wie das Benetzungs- und Adhäsionsverhalten.



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 530

Autorenregister 531

**Inhalt der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** 532 – 533

Vorschau 535

IUPAC-Empfehlungen auf Deutsch

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht seit dem Frühjahr 2002 Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe

und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine gute Lehre und für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin, und sie sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache so-

wie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Folgende Übersetzungen sind bereits erschienen:

Glossar zur Kombinatorischen Chemie

Angew. Chem. **2002**, *114*, 893 – 906

Richtlinien für die Präsentation der Methoden bei der Publikation von Rechenergebnissen (Teil A und B)

Angew. Chem. **2002**, *114*, 1497 – 1499, 1500 – 1502

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle

Angew. Chem. **2002**, *114*, 2043 – 2058

Zur Benennung von Verbindungen im Si-Al-O-N-System

Angew. Chem. **2002**, *114*, 2721 – 2723

Erweiterung und Revision des von-Baeyer-Systems zur Benennung polycyclischer Verbindungen

Angew. Chem. **2002**, *114*, 3423 – 3432

Erweiterung und Revision der Nomenklatur der Spiroverbindungen

Angew. Chem. **2002**, *114*, 4073 – 4089

Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand

Angew. Chem. **2002**, *114*, 4765 – 4776

Selektivität in der Analytischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, *115*, 125 – 128

Glossar zur Theoretischen Organischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, *115*, 2248 – 2294

Richtlinien für die Wiedergabe von Pulssequenzen für die NMR-Spektroskopie in Lösung

Angew. Chem. **2003**, *115*, 3293 – 3301

Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikro- und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtsystemen

Angew. Chem. **2003**, *115*, 4688 – 4696

Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren

Angew. Chem. **2003**, *115*, 5804 – 5820