

## Angewandte EarlyView®

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

M. K. Runyon, B. L. Johnson-Kerner,  
R. F. Ismagilov\*:

**Minimal Functional Model of Hemostasis  
in a Biomimetic Microfluidic System**

DOI: 10.1002/ange.200353428

Online veröffentlicht: 24. Februar 2004

S. Kraft, R. Beckhaus,\* D. Haase, W. Saak:  
Dirigierende Reduktion sechsgliedriger

**Stickstoffheterocyclen – selektive Bildung  
mehrkerniger Titankomplexe**

DOI: 10.1002/ange.200353021

Online veröffentlicht: 23. Februar 2004

S. S. Jain, F. A. L. Anet, C. J. Stahle,  
N. V. Hud\*:

**Enzymatic Behavior by Intercalating  
Molecules in a Template-Directed Ligation  
Reaction**

DOI: 10.1002/ange.200353155

Online veröffentlicht: 16. Februar 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

V. Percec erhält ACS-Preis für  
Polymerchemie **1344**

G. K. Surya Prakash für Fluorchemie  
ausgezeichnet **1344**

Chemiedidaktikpreis für N. Turro **1344**

## Bücher

Persistence and Spatial Range of  
Environmental Chemicals **1345**

Martin Scheringer

rezensiert von G. Schüürmann

Catalysis from A to Z **1346**

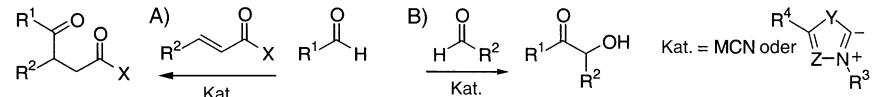
Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann,  
Robert Schlögl, Chi-Huey Wong

rezensiert von R. Stürmer

## Highlights

### Umpolungsreaktionen

J. S. Johnson\* **1348 – 1350**



Katalytische Reaktionen von Acylanionen-Äquivalenten

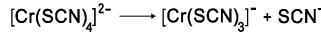
**Mehr als ein Jahrhundert** nach der erstmaligen Schilderung der Benzoinkondensation werden neue Ansätze und Reaktionen mit Aldehyd-Umpolung vorgestellt. Anwendung fand diese Chemie in Aldehyd-Keton-Benzoinkondensationen,

Aldehyd-Imin-Kupplungen und enantioselektiven Benzoin- (B) und Stetter-Reaktionen (A) (siehe Schema; M = K, Na, Bu4N; Y = S, NR; Z = CH, N; X = Alkoxy, Alkyl).

### Molekularstrahlen

D. Schröder\* **1351 – 1353**

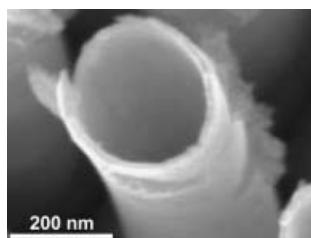
Stabilität und Coulomb-Explosion mehrfach geladener Ionen in der Gasphase



**Stabil trotz hoher Ladung:** Mehrfach geladene Ionen kompensieren die starke Coulomb-Abstoßung der Ladungszentren durch faszinierende Bindungsmuster. In

Molekularstrahlexperimenten gelang nun die Erzeugung kleiner mehrfach geladener Anionen wie  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4]^{2-}$  und die Analyse ihres Fragmentierungsverhaltens (siehe Schema).

## Aufsätze



**Das Spektrum an Wandmaterialien** für Nanoröhrchen lässt sich durch die vielseitige Methode der Benetzung poröser

Template beträchtlich erweitern: Damit eröffnen sich vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten sowohl für poröse Membranen als auch für individuelle Nanoröhrchen. Diese können aus Edelmetallen (siehe rasterelektronenmikroskopischen Querschnitt eines Pd-Nanoröhrchens), Hochleistungspolymeren oder ferroelektrischen Oxiden bestehen und Röhrchenwände mit einer spezifischen Feinstruktur aufweisen.

## Nanostrukturen

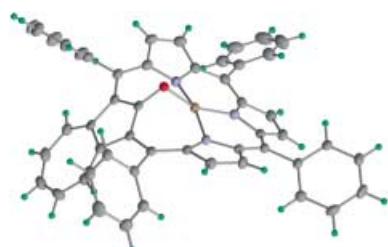
M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff\* ————— 1356–1367

Nanoröhrchen durch Templatbenetzung: ein Baukastensystem

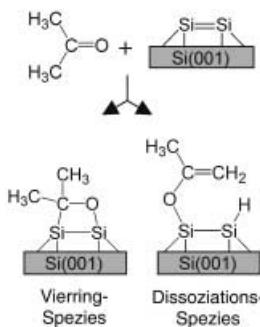
## Zuschriften

## Porphyrin-Oxidation

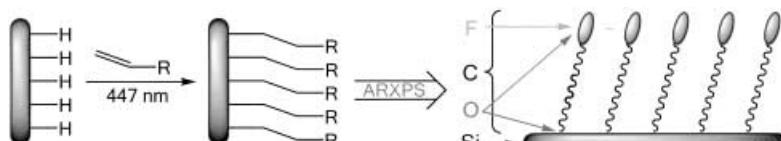
D. A. Colby, G. M. Ferrence, T. D. Lash\* ————— 1370–1373



Oxidative Metalation of Azuliporphyrins with Copper(II) Salts: Formation of a Porphyrin Analogue System with a Unique Fully Conjugated Nonaromatic Azulene Subunit



**Bleiben oder gehen?** Die Produktverteilung für an die Si(001)-Oberfläche adsorbiertes Aceton kann durch Erhöhung der Oberflächentemperatur von kinetisch kontrolliert (Vierring-Spezies; siehe Schema) nach thermodynamisch kontrolliert (Dissoziations-Spezies) verschoben werden. Damit ist gezeigt, dass organische Moleküle an die Si(001)-Oberfläche reversibel binden.



**Mild und praktisch:** Eine Methode zur Beschichtung flacher Siliciumoberflächen mit organischen Monoschichten unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (447 nm; siehe Schema) wurde entwickelt, und der Mechanismus des Prozes-

ses wurde untersucht. Mit winkelauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) konnten Tiefenprofile der Atomsorten in der Monoschicht (ca. 2 nm Dicke) gemessen werden.

## Monoschichten

Q.-Y. Sun, L. C. P. M. de Smet, B. van Lagen, A. Wright, H. Zuilhof,\* E. J. R. Sudhölter ————— 1376–1379

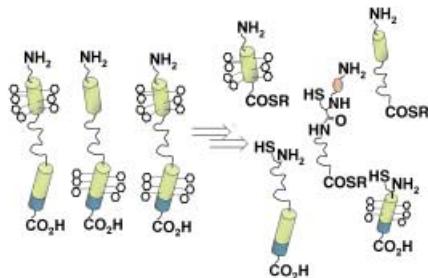
Covalently Attached Monolayers on Hydrogen-Terminated Si(100): Extremely Mild Attachment by Visible Light

## Glycoproteine

D. Macmillan,\*  
C. R. Bertozzi 1379–1383

Modular Assembly of Glycoproteins:  
Towards the Synthesis of GlyCAM-1 by  
Using Expressed Protein Ligation

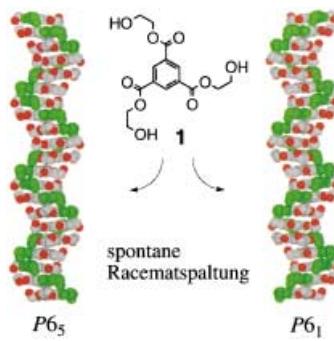
**Zucker, wem Zucker gebührt:** Physiologisch relevante Glycoproteine mit Sacchariden an vorgegebenen Stellen, wie GlyCAM-1, können aus kleinen synthetischen und bakteriell abgeleiteten Fragmenten unter Verwendung der „Expressed-Protein-Ligation“-Methode hergestellt werden. Die Technik wurde zur Synthese der drei semisynthetischen GlyCAM-1-Varianten **1–3** angewendet (siehe Schema).



## Kristall-Engineering

I. Azumaya,\* D. Uchida, T. Kato,  
A. Yokoyama, A. Tanatani, H. Takayanagi,  
T. Yokozawa\* 1384–1387

Absolute Helical Arrangement of Stacked Benzene Rings: Heterogeneous Double-Helical Interaction Comprising a Hydrogen-Bonding Belt and an Offset Parallel Aromatic–Aromatic-Interaction Array



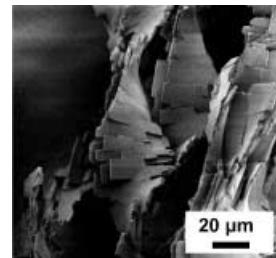
**Trennung ist die Konsequenz:** Selbstorganisierte chirale Überstrukturen, resultierend aus zwei unterschiedlichen helicalen Wechselwirkungen, wurden in der Kristallstruktur der achiralen Verbindung **1** gefunden. Durch die Wechselwirkungen entstehen Ar–H...π- und OH...O=C-Anordnungen. Das Racemat der Helices spaltet sich spontan in individuelle Einkristalle. Nur eine der Hydroxygruppen (grün) ist an der Bildung der helicalen wasserstoffverbrückten Anordnungen beteiligt.

## Kristallwachstum

H. Imai,\* Y. Oaki 1387–1392

Emergence of Morphological Chirality from Twinned Crystals

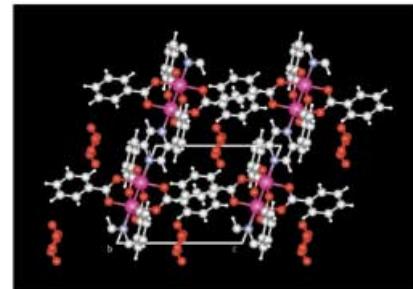
**Verdrillte Zwillinge** anorganischer Kristalluntereinheiten bilden das Rückgrat helicaler Morphologien. Ohne molekulare Chiralität sind die Kristalle durch die Anordnung der verkippten Untereinheiten unter diffusionslimitierten Bedingungen optisch aktiv (siehe Bild).



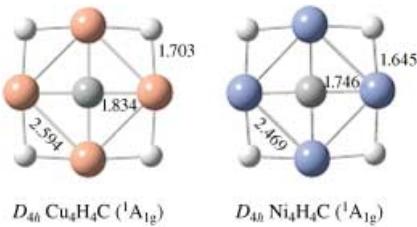
## Einkristall-Clathrate

S. Takamizawa,\* E.-i. Nakata,  
T. Saito 1392–1395

Single-Crystal Adsorbents: A New Observation Field for Light Aggregates



**Eine denkbar einfache Methode** zur Erzeugung von Einkristall-Clathraten besteht darin, einen Adsorbat-Einkristall in eine Gasatmosphäre zu bringen (siehe Bild; Rh magenta, O rot, C und H grau, N blau). Dieser Ansatz könnte zur Herstellung einer Vielzahl von niederdimensionalen Aggregatkristallen mit potenziellen Quanteneffekten angewendet werden.



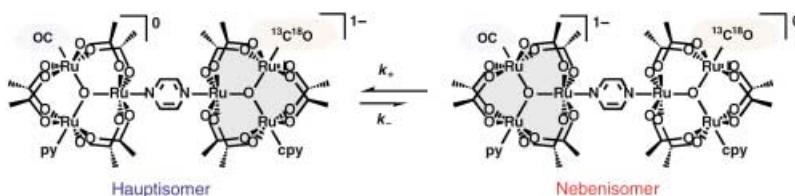
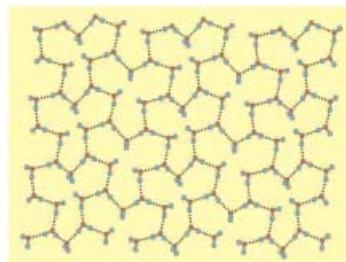
**Den ersten theoretischen Beleg** für quadratisch-planar koordinierte Nichtmetalle im Zentrum quadratischer Hydrometallkomplexe  $M_4H_4X$  ( $M = Cu, Ni$ ;  $X = B, C, N, O$ ; siehe Bild) lieferten Ab-initio-Rechnungen. Daraus könnte eine neue Richtung für die Chemie nichtmetallzentrierter Hydrometalle mit potenziellen Anwendungen als Katalysatoren resultieren.

### Planar koordinierte Nichtmetalle

S.-D. Li,\* G.-M. Ren, C.-Q. Miao,  
Z.-H. Jin ————— 1395–1397

$M_4H_4X$ : Hydrometals ( $M = Cu, Ni$ )  
Containing Tetracoordinate  
Planar Nonmetals ( $X = B, C, N, O$ )

**Wasserringe:** Zwei neuartige Wassermolekülketten und -schichten wurden in supramolekularer fester Phase beobachtet. Die Strukturen können durch Veränderung der Kristallisationsbedingungen ineinander überführt werden. Die aus verknüpften  $(H_2O)_{12}$ -Ringen bestehende Wassermolekülschicht ähnelt der  $I_h$ -Modifikation von Eis (siehe Bild).



**Ein Hin und Her:** Asymmetrisch substituierte Dimere von Ru<sub>3</sub>-Clustern,  $[Ru_3O(OAc)_6(L)(CO)(\mu\text{-pz})Ru_3O(OAc)_6\cdot(L')(CO)]$  (pz = Pyrazin, L und L' sind N-Liganden), zeigen bei elektrochemischer Reduktion eine Koaleszenz der IR-Spek-

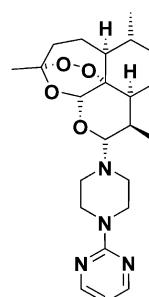
trallinen in der  $\nu_{CO}$ -Region. Die IR-Spektren sprechen für die Existenz von zwei möglichen „Ladungstransfer-Isomeren“, z. B.  $[A^-B]$  und  $[A-B^-]$ , in denen A und B unterschiedliche Ru<sub>3</sub>-Cluster sind.

### Ladungstransfer

T. Ito,\* N. Imai, T. Yamaguchi,  
T. Hamaguchi, C. H. Londergan,  
C. P. Kubiak\* ————— 1400–1405

Observation and Dynamics of  
„Charge-Transfer Isomers“

**Neue Leitstrukturen für Antimalariawirkstoffe?** 10-Alkylaminoartemisinin-Derivate (siehe Beispielstruktur) zeigen in vivo eine höhere Antimalaria-Aktivität als die Stammverbindung Artemisinin. Frühere Aussagen bezüglich der Antimalaria-Aktivität dieser Verbindungsklasse müssen neu bewertet werden.



### Antimalariawirkstoffe

R. K. Haynes,\* W.-Y. Ho, H.-W. Chan,  
B. Fugmann, J. Stetter, S. L. Croft, L. Vivas,  
W. Peters, B. L. Robinson ————— 1405–1409

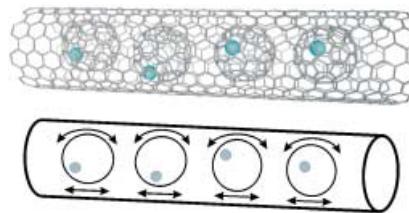
Highly Antimalaria-Active Artemisinin Derivatives: Biological Activity Does Not Correlate with Chemical Reactivity

## Fullerene

A. N. Khlobystov,\* K. Porfyrikis, M. Kanai, D. A. Britz, A. Ardavan, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, G. A. D. Briggs\* — 1410–1413

Molecular Motion of Endohedral Fullerenes in Single-Walled Carbon Nanotubes

**Rock and Roll:** Endohedrale Fullerene Ce@C<sub>82</sub> im Innern einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) wechselwirken durch elektrostatische Kräfte und zeigen ein ungewöhnliches dynamisches Verhalten. Translatorische Oszillationen und diskontinuierliche Molekülrotationen wurden (durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie) erstmals bei molekularen Anordnungen im Innern von SWNTs beobachtet (siehe Bild; blaue Punkte = endohedrale Ce-



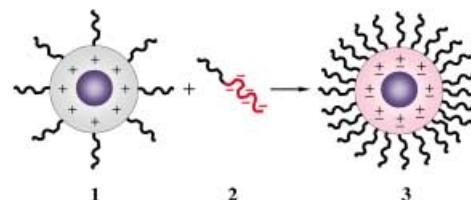
Atome). Die Fullerene rotieren in isolierten und aggregierten Nanoröhren unterschiedlich schnell.

## Blockcopolymer

J. V. M. Weaver, Y. Tang, S. Liu, P. D. Iddon, R. Grigg, N. C. Billingham, S. P. Armes,\* R. Hunter, S. P. Rannard — 1413–1416

Preparation of Shell Cross-Linked Micelles by Polyelectrolyte Complexation

**Mit Schale genießen:** Micellen mit vernetzten Schalen (SCL-Micellen; **3**) wurden durch Polyelektrolyt-Komplexierung eines micellenbildenden kationischen ABC-Triblockcopolymers (**1**) mit einem anioni-



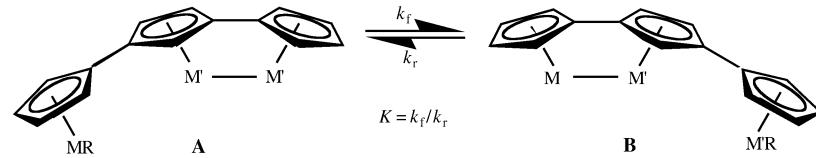
schen Diblockcopolymer-Linker (**2**) hergestellt. Die polymeren Reagenzien lagern sich in wässriger Lösung bei Raumtemperatur schnell zusammen.



## Übergangsmetallkomplexe

J. K. Cammack, H. Amouri, P. W. Leonard, R. L. Myrabo, K. P. C. Vollhardt\* — 1417–1421

Electron Exchange Along the Tercyclopentadienyltrimetallic Scaffold: Kinetics, Equilibria, and Bond Strengths



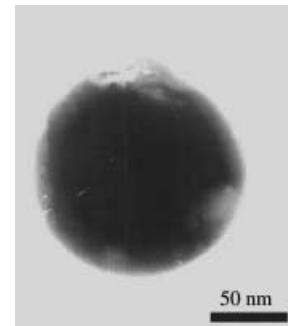
**Das Gleichgewicht** zwischen den Metallomeren **A** und **B** kann durch direkte NMR-Methoden kinetisch und thermodynamisch quantifiziert werden. Damit erhält man einen Einblick in den Mecha-

nismus einer fundamentalen metallorganischen Verschiebungsreaktion und die relativen Energien der Metall-Metall-Bindungen in Cyclopentadienyl-Metallkomplexen (siehe Schema).

## Heterogene Katalyse

J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han,\* Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, G. Zhao — 1421–1423

Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation



**Zu dritt sind wir stark!** Ein Pd-Nanopartikel-Katalysator wurde mit einer ionischen Flüssigkeit (1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumlactat) auf einem Molekularsieb immobilisiert (siehe TEM-Bild). Die Kombination aus Nanopartikel, ionischer Flüssigkeit und Molekularsieb zeigt ausgezeichnete synergistische Effekte, die zu einer höheren Aktivität und Stabilität des Katalysators bei der Olefin-Hydrierung führen.

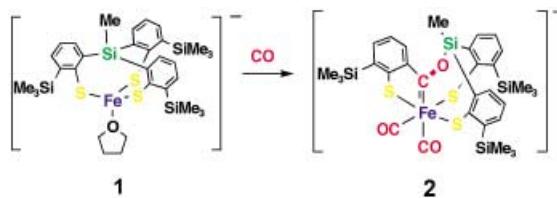


**... und Trumpf:** Das verborgene Potenzial von Benzotriazolen als Diazonium-Synthons zeigt sich in den Reaktionen von 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-1,2,3-benzotriazol mit Natriumphenoxid zu *ortho*-substituierten Azobenzolen. Die Reaktion kann durch unterschiedliche Lösungsmittel in Richtung *ortho*- oder *para*-Substitution gelenkt werden (siehe das Gemälde von Mathias Hansen, das die Zweigeteiltheit symbolisiert).

## Regioselektivität

X. Àlvarez Micó, T. Ziegler,\*  
L. R. Subramanian\* **1424–1427**

A Versatile Direct Approach to *ortho*-Substituted Azobenzenes from Benzotriazoles



**Der Fischer-Carben-Thiolatokomplex 2** entsteht durch Insertion von CO in eine Si-C-Bindung des tripodalen Thiolatoliganden des Fe<sup>II</sup>-Komplexes 1 (siehe

Schema). Laut Kristallstrukturanalyse liegt in 2 eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den Schwefelatomen des Thiolats vor.

## Carbenkomplexe

M. Yuki, T. Matsuo,  
H. Kawaguchi\* **1428–1431**

Formation of an Iron(II) Carbene–Thiolato Complex by Insertion of Carbon Monoxide into an Si–C Bond



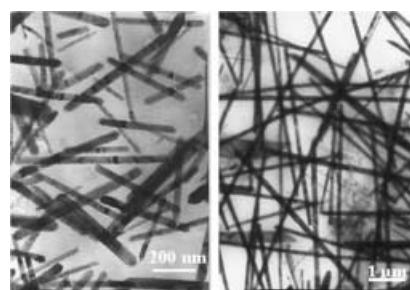
**Enzymatische Unterstützung:** Die Verwendung einer Lipase und eines Ruthenium-Katalysators ermöglicht die direkte Herstellung polysubstituierter Decaline aus racemischen Alkoholen mit hohem Enantiomerenüberschuss und in guten

Ausbeuten (siehe Schema). Die Lipase-katalysierte kinetische Racematspaltung, die Ruthenium-katalysierte Racemisierung und eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der resultierenden Ester laufen unter identischen Bedingungen ab.

## Kinetische Racematspaltung

S. Akai, K. Tanimoto,  
Y. Kita\* **1431–1434**

Lipase-Catalyzed Domino Dynamic Kinetic Resolution of Racemic 3-Vinylcyclohex-2-en-1-ols/Intramolecular Diels–Alder Reaction: One-Pot Synthesis of Optically Active Polysubstituted Decalins



**Sie haben MAIL!** Die Abkürzung MAIL (microwave-assisted ionic-liquid) steht hier für eine Methode zur gezielten Herstellung von Tellur-Nanostäbchen oder -Nanodrähten (siehe Bild). Der MAIL-Prozess ist schnell, ergibt hohe Ausbeuten und kann möglicherweise auf die Synthese einer Vielzahl von elementaren und gemischten Nanostrukturen ausgeweitet werden.

## Nanostrukturen

Y.-J. Zhu,\* W.-W. Wang, R.-J. Qi,  
X.-L. Hu **1434–1438**

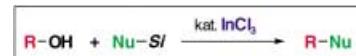
Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids

## Alkylierung von Alkoholen

M. Yasuda, T. Saito, M. Ueba,  
A. Baba\* — 1438–1440

Direct Substitution of the Hydroxy Group  
in Alcohols with Silyl Nucleophiles  
Catalyzed by Indium Trichloride

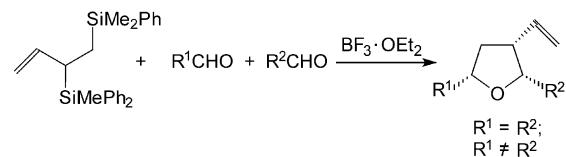
**Sei nicht sauer!** Ein Silylnucleophil kombiniert mit einem Indiumkatalysator wurde zur Dehydroxylierung/Alkylierung von Alkoholen unter fast neutralen Bedingungen eingesetzt (siehe Schema). Üblicherweise erfordert dieser Reaktionstyp äquimolare Mengen an Säure.



## Tetrahydrofuran-Synthese

T. K. Sarkar,\* S. A. Haque,  
A. Basak — 1441–1443

Bimetallic Reagents of Silicon: One-Pot  
Synthesis of 2,3,5-Trisubstituted Tetrahy-  
drofurans by a Double Sakurai–Hosomi  
Reaction



**Aus drei mach eins:** Bei der Cyclisierung von Silylmethylallylsilanen mit Aldehyden werden gute Ausbeuten und hohe Stereoselektivitäten erzielt. Die Silane wirken als Dimetall-Kupplungsreagentien und vermitteln die Cyclisierung zu einer Reihe

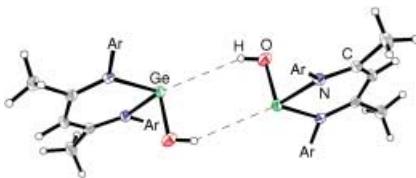
von 2,3,5-trisubstituierten Tetrahydrofura-  
nen in einer Eintopfreaktion. Eine Dreikomponenten-Cyclisierung mit nur einem  
Produkt wurde mit dieser Methode eben-  
falls durchgeführt (siehe Schema).

## Germanium(II)-hydroxo-Komplex

L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky,\*  
D. Neculai, A. M. Neculai — 1443–1445

Preparation and Structure of the First  
Germanium(II) Hydroxide: The Congener  
of an Unknown Low-Valent Carbon  
Analogue

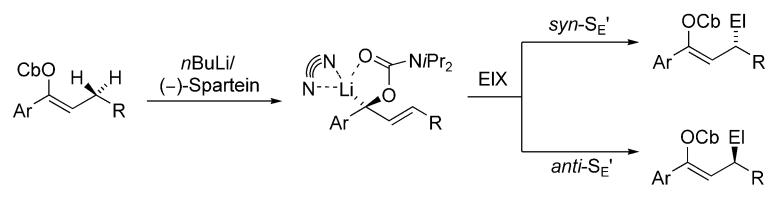
**Durch Abfangen von HCl mit einem  
Arduengo-Carben** gelang die Synthese des  
ersten Germanium(II)-hydroxids  $[\text{LGeOH}]$   
( $\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2]$ ) durch  
Hydrolyse des entsprechenden Chlorids.  
Im Festkörper bildet  $[\text{LGeOH}]$  Dimere  
durch Wechselwirkung der OH-Gruppe  
mit dem freien Elektronenpaar eines  
zweiten Ge-Atoms (siehe Bild; Ar = 2,6-  
 $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).



## Asymmetrische Synthese

M. Seppi, R. Kalkofen, J. Reupohl,  
R. Fröhlich, D. Hoppe\* — 1447–1451

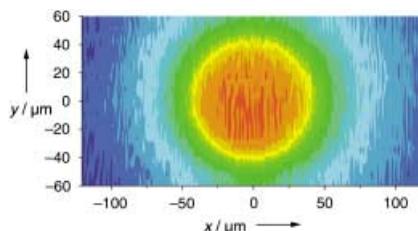
Hoch enantiomerenangereicherte  
Keton-Homoenolat-Reagentien  
durch (–)-Spartein-vermittelte  
 $\gamma$ -Deprotonierung von achiralen  
1-Alkenylcarbamaten



**Homoenolat-Äquivalente:** Durch enantio-  
topos-differenzierende Deprotonierung  
achiraler 1-Alkenylcarbamate mit dem  
chiralen Basenpaar  $n$ -Butyllithium/(–)-  
Spartein werden konfigurativ stabile  
Lithium-Homoenolat-Äquivalente

erzeugt. Im anschließenden *syn*- oder *anti*-  
Substitutionsschritt (siehe Schema;  
EI = Elektrophil) bilden sich enantio- und  
diastereoselektiv  $\gamma$ -substituierte  $O$ -(1-Aryl-  
1-alkenyl)- $N,N$ -diisopropylcarbamate.

**Säureschutzmantel:** Fortwährende Einwirkung von Säuren führt zu Verlusten am Zahnschmelz. Mit einer neuen Technik könnte es möglich werden, diese Verluste durch Remineralisation wieder auszugleichen. In-vitro-Experimente zeigten, dass durch Diffusion geeigneter Ionen an die Zahnoberfläche die Mineralisation geordneter Fluorapatitschichten induziert wird, die gewisse Ähnlichkeit mit dem Aufbau von natürlichem Zahnschmelz haben (siehe Bild).



**Nanoden als Diffusionssonden:** Nanometergroße Elektroden ( $r=80\text{ nm}$ ) wurden hergestellt, um Konzentrationsprofile in der Diffusionsschicht von größeren Mikroelektroden ( $r=40\text{ μm}$ ) in hoher Auflösung abzubilden (siehe Bild). Vergleiche mit theoretischen Rechnungen zeigen, dass entgegen bisherigen Annahmen die natürliche Konvektion signifikanten Einfluss auf die Diffusion bei Mikroelektroden hat.

## Biomineralisation

S. Busch\* 1452–1455

Regeneration von humanem Zahnschmelz

## Mikroelektrochemie

N. Baltes, L. Thouin, C. Amatore,\*  
J. Heinze\* 1455–1459

Darstellung von Konzentrationsprofilen redoxaktiver Spezies mittels amperometrischer Nanosonden: Einflüsse der natürlichen Konvektion auf den Massentransport bei MikroscheibenElektroden



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.

## 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** 1462

**Autorenregister** 1463

**Vorschau** 1465