

Angewandte EarlyView®

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

J. Rzyayev, J. Penelle*:

HP-RAFT: A Free-Radical Polymerization Technique for Obtaining Living Polymers of Ultrahigh Molecular Weights

DOI: 10.1002/ange.200353025

Online veröffentlicht: 1. März 2004

T. Kawase,* K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda*:

Onion-Type Complexation Based on Carbon Nanorings and a Buckminsterfullerene

DOI: 10.1002/ange.200353517

Online veröffentlicht: 27. Februar 2004

T. S. van Erp, E. J. Meijer*:

Proton-Assisted Ethylene Hydration in Aqueous Solution

DOI: 10.1002/ange.200353103

Online veröffentlicht: 27. 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

Süe-Preis an M. Verdaguer _____ 1480

Preis für Metallorganische Chemie an A. Bousseksou _____ 1480

Aufsätze 2003 prämiert _____ 1480

Bücher

Magick, Mayhem, and Mavericks – 1481

Cathy Cobb

rezensiert von P. Atkins

No Time to be Brief _____ 1481

Charles P. Enz

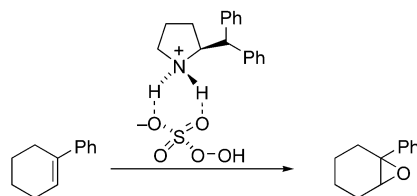
rezensiert von W. Kutzelnigg

Highlights

Katalytische Oxidationen

A. Armstrong* _____ 1484 – 1486

Aminkatalysierte Epoxidierung von Alkenen: ein neuer Mechanismus zur Aktivierung von Oxone



Bei einigen der vielversprechendsten Systeme zur katalytischen asymmetri-

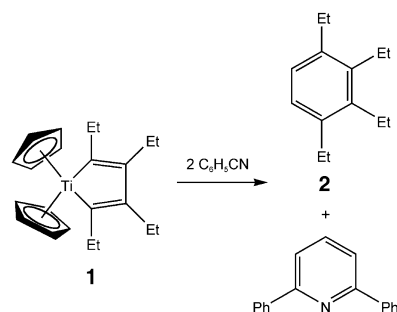
schen Epoxidierung von Alkenen liegt eine Aktivierung durch Oxone vor (aktive Komponente KHSO₅). Die Entdeckung der aminkatalysierten Aktivierung durch Oxone ist ein wichtiger Schritt auf dem Gebiet der Organokatalyse. Hier wird ein neuartiger Mechanismus der Oxone-Aktivierung mit bedeutenden Konsequenzen beleuchtet (siehe Schema).

Synthesemethoden

R. Kempe* _____ 1487 – 1488

Eine neuartige Arensynthese – oder: Wie inert ist der Cyclopentadienylligand?

Ein gutes Re-Cp-t: Eine neuartige Arensynthese ist die von Xi und Takahashi et al. entwickelte Reaktion von **1** mit Benzonitril. Formal kommt es zur Zerlegung eines Cyclopentadienylliganden in einen C₂- und einen C₃-Baustein, die anschließend in ein Benzol- und ein Pyridinderivat eingebaut vorliegen. Diese Synthesvariante hat interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung von Oligoarenen.

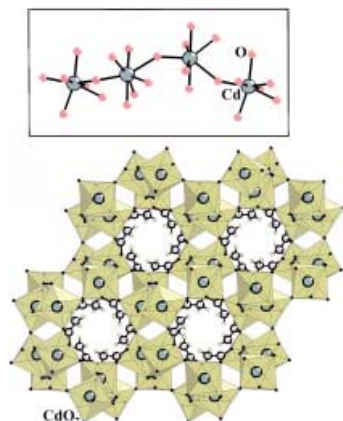


Aufsätze

Festkörperstrukturen

C. N. R. Rao,* S. Natarajan,
R. Vaidhyanathan _____ 1490–1521

Offene Metallcarboxylat-Architekturen



Eine Vielfalt faszinierender Strukturen findet man bei Metallcarboxylaten mit offenem Gerüst (siehe Bild). In diesem Aufsatz werden Synthesen, Strukturen und Eigenschaften verschiedener Metallcarboxylat-Familien und organisch-anorganischer Hybridstrukturen mit Carboxylat-Bausteinen beschrieben. Besonders bemerkenswert sind die vielfältigen Verbrückungsmöglichkeiten der Carboxylatliganden.

Zuschriften

Leitfähige Polymere

G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin,
F. Wudl* _____ 1524–1528

A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD):
The Dawning of the PECD Era



RGB-Farbraum komplettiert: Die elektrochemischen und optischen Eigenschaften des ersten elektrochemisch hergestellten leitfähigen Polymers, das in seiner Neutralform grün ist, werden beschrieben. Seine außerordentlich hohe Stabilität ist ein entscheidender Schritt vorwärts auf dem Gebiet elektrochromer Polymere, da dieses Polymer entsprechende rote und blaue leitfähige Polymere ergänzt (siehe Bild).

Supratetraedrische Cluster

X. Bu, N. Zheng, X. Wang, B. Wang,
P. Feng* _____ 1528–1531

Three-Dimensional Frameworks of Gallium Selenide Supertetrahedral Clusters



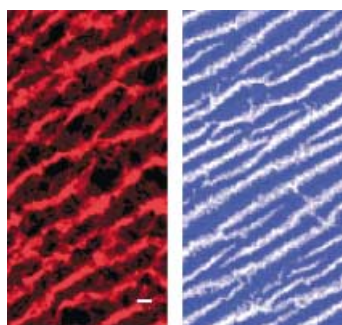
Feuchteabhängige elektrische Leitfähigkeit, mit Anwendungspotenzial in der Sensortechnik, liegt bei OCF-6GaSe vor, einem aus T3 ($\text{Ga}_{10}\text{Se}_{20}^{10-}$) zusammengesetzten supratetraedrischen Galliumselenid mit offener Gerüststruktur (siehe Bild, links). Weiterhin wurden Materialien auf der Basis von T4 ($\text{Zn}_4\text{Ga}_{16}\text{Se}_{35}^{14-}$, rechts) erhalten, dem größten bislang bekannten supratetraedrischen Selenid-Cluster.

Mesoporöse Materialien

P. R. Giunta, R. P. Washington,
T. D. Campbell, O. Steinbock,*
A. E. Stiegman* _____ 1531–1533

Preparation of Mesoporous Silica Monoliths with Ordered Arrays of Macrochannels Templated from Electric-Field-Oriented Hydrogels

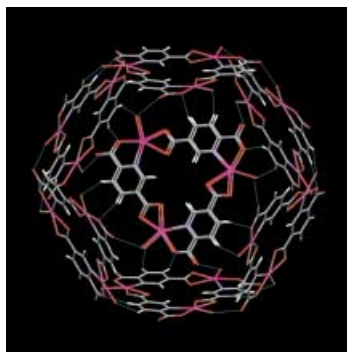
Silicatmonolithe mit geordneten Bereichen mikrometergroßer Säulen werden in Polyacrylamidgel-Templaten gebildet. Die Herstellung der Template wird durch ein externes elektrisches Feld gesteuert. Der Ansatz führt zur Selbstorganisation säulenförmiger Muster im Templat (links; Balken = $10\mu\text{m}$), die sich durch Imprägnieren mit Tetramethylorthosilicat und anschließendes Calcinieren in Silicatmonolithe (rechts) übertragen lassen.



Mikroporöse Materialien

R. García-Zarracino,
H. Höpfl* _____ 1533 – 1537

A 3D Hybrid Network Containing Large Spherical Cavities Formed through a Combination of Metal Coordination and Hydrogen Bonding

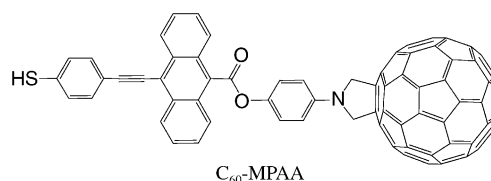


Poröser Wirt: Ein mikroporöses Material mit Hohlräumen von 1850 Å³ wurde durch kovalente Verknüpfung einfacher Ausgangsmaterialien mit anschließender Wasserstoffbrückenbildung hergestellt. Die Kapseln in diesem 3D-Netzwerk fungieren als Wirte für Gastmoleküle wie Triphenylmethan, Natriumtetraphenylborat und Triptycen (siehe Bild).

Fullerene

S. H. Kang, H. Ma, M.-S. Kang, K.-S. Kim,
A. K.-Y. Jen,* M. H. Zareie,
M. Sarikaya* _____ 1538 – 1542

Ordered Self-Assembly and Electronic Behavior of C₆₀-Anthrylphenylacetylene Hybrid



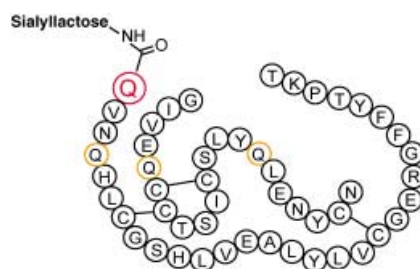
Elektrisiertes Molekül: Bei der Synthese der funktionalen Hybridverbindung C₆₀-MPAA wurden die hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften von C₆₀ und das nanoskalige Ordnungsverhalten von selbstorganisier-

ten Anthryl-Monoschichten (SAMs) genutzt. Die C₆₀-MPAA-SAM besteht aus stabilen zweidimensionalen Anordnungen, die die Struktur eines schrägen Gitters einnehmen, und zeigt interessante elektronische Eigenschaften.

Wirkstoff-Design

M. Sato, R. Sadamoto, K. Niikura,
K. Monde, H. Kondo,
S.-I. Nishimura* _____ 1542 – 1546

Site-Specific Introduction of Sialic Acid into Insulin



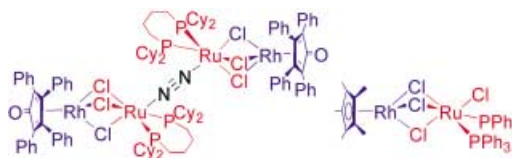
Ein neues Insulin mit langer Wirkdauer (siehe Struktur) wurde durch enzymatischen Einbau von Sialyllactose in Insulinmutanten hergestellt. Die Glycosylierungsstelle wurde ohne Verlust biologischer Aktivität durch Punktmutation in das Insulin eingeführt. Die Experimente am Mausmodell zeigen deutlich, dass der Sialinsäurerest entscheidend für eine verlängerte Blutglucose regulierende Wirkung ist.



Dimetall-Katalysatoren

L. Quebatte, R. Scopelliti,
K. Severin* _____ 1546 – 1550

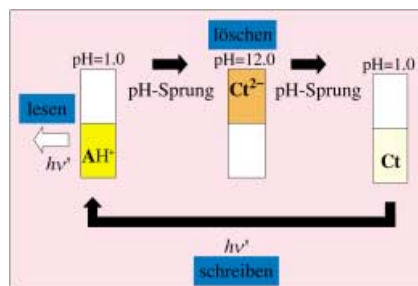
Combinatorial Catalysis with Bimetallic Complexes: Robust and Efficient Catalysts for Atom-Transfer Radical Additions



Kharasch leichter gemacht: Zwei hoch-effiziente Katalysatoren für radikalische Atomtransfer-Additionen wurden durch paralleles Screening von Dimetallkomple-

xen gefunden. Beide Katalysatoren enthalten ein Rhodium-Zentrum (blau), das über drei Chlorbrücken mit einem Ruthenium-Zentrum (rot) verbunden ist.

Auf Gelb geschaltet: 4',7-Dihydroxyflavylium (AH^+) in Zweiphasensystemen Wasser/ionische Flüssigkeit kann als Schreib-Lese-Lösch-System verwendet werden. Im Säuren ist die Chalcon-Form (Ct) in ionischen Flüssigkeiten löslich und thermisch metastabil, reagiert aber photochemisch (Schreibprozess) unter Bildung eines gelben Flavyliumsalzes, das optisch ausgelesen werden kann, ohne dabei gelöscht zu werden. Das System wird durch zwei pH-Sprünge für einen neuen Zyklus regeneriert.



Molekulare Schalter

F. Pina,* J. C. Lima, A. J. Parola,
C. A. M. Afonso _____ 1551 – 1553

Thermal and Photochemical Properties of 4',7-Dihydroxyflavylium in Water-Ionic Liquid Biphasic Systems: A Write-Read-Erase Molecular Switch

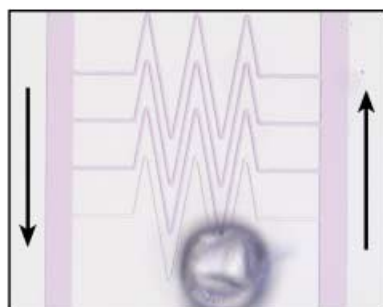


Es kommt Farbe ins Spiel: Wasserlösliche und hoch fluoreszente Perylen-tetracarboxydiimide (PDIs) wurden in hohen Ausbeuten durch Einführung geladener Gruppen in die Einbuchtung der PDI-Struktur erhalten (siehe Bild; C grau, H weiß, S gelb, O rot). Die Farbstoffe sind nichttoxisch und können daher zur Färbung lebender Zellen genutzt werden.

Wasserlösliche Farbstoffe

J. Qu, C. Kohl, M. Pottek,
K. Müllen* _____ 1554 – 1557

Ionic Perylenetetracarboxydiimides: Highly Fluorescent and Water-Soluble Dyes for Biolabeling

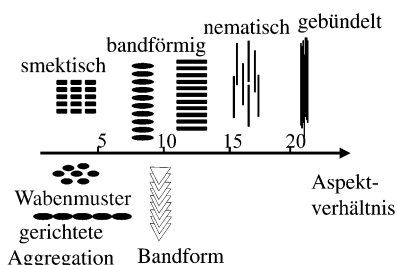


... bis das Blut gerinnt! Ein Minimalmodell der Hämostase (eines komplexen biochemischen Prozesses bei der Blutgerinnung) wird mit nur drei chemischen Reaktionen aufgebaut. Das Modell ist ein Mikrofluidsystem mit der Fähigkeit, sich selbst zu reparieren (siehe Bild). Dieses einfache System ähnelt in seinem Antwortverhalten und in seiner Empfindlichkeit der Hämostase.

Biomimetika

M. K. Runyon, B. L. Johnson-Kerner,
R. F. Ismagilov* _____ 1557 – 1562

Minimal Functional Model of Hemostasis in a Biomimetic Microfluidic System



Die Teilchenform bestimmt den Selbstorganisationsmodus von Nanopartikeln (siehe Bild). Kugeln, Stäbe und Scheiben von Gold und Silber mit Aspektverhältnissen von 1 bis 25 nehmen unterschiedliche flüssigkristalline Strukturen ein. Die Strukturbildung ist analog zur entropiegetriebenen Orientierung bei großvolumigen Fraktionen und kann zur weitreichenden Organisation oder zur Partikelform-Trennung herangezogen werden.

Nanostrukturen

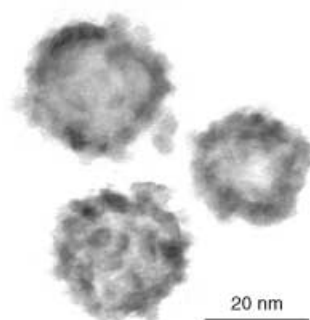
N. R. Jana* _____ 1562 – 1566

Shape Effect in Nanoparticle Self-Assembly

Nanopartikel

H.-P. Liang, H.-M. Zhang, J.-S. Hu,
Y.-G. Guo, L.-J. Wan,*
C.-L. Bai* 1566–1569

Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis
and Enhanced Electrocatalysts



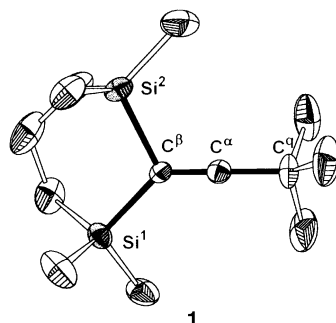
Kugelrund und doch aktiv: Zur Präparation holler Pt-Nanokugeln (siehe TEM-Bild) mit verstärkter katalytischer Aktivität werden Co-Nanopartikel als „Opfertemplate“ verwendet. Die Methode wurde zur Fertigung von möglicherweise industriell anwendbaren Au-, Pd- und anderen Mono- und Multimetalnanokugeln eingesetzt.



Vinylkationen

T. Müller,* M. Juhasz,
C. A. Reed* 1569–1572

The X-ray Structure of a Vinyl Cation

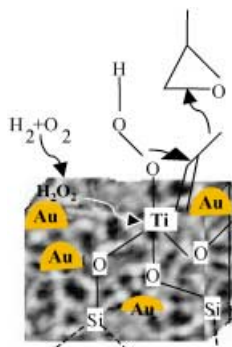


Erfolgreich kristallisiert: Thermodynamische Stabilisierung durch zwei β -Silylsubstituenten und im Wesentlichen nichtnucleophile Reaktionsbedingungen waren die Voraussetzungen für die Herstellung des ersten strukturell gut charakterisierten Vinylkations **1** (siehe Bild). Das Auftreten von β -Si-C-Hyperkonjugation in **1** wird durch ungewöhnlich lange Si-C β -Bindungen angezeigt.

Propen-Epoxidierung

A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota,
M. Haruta* 1572–1574

A Three-Dimensional Mesoporous
Titanosilicate Support for Gold Nano-
particles: Vapor-Phase Epoxidation of
Propene with High Conversion

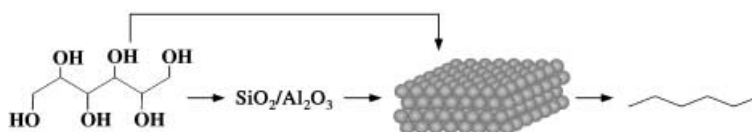


Die direkte selektive Gasphasen-epoxidierung von Propen mit kommerziell tauglichen Umsätzen gelang mit Katalysatoren bestehend aus Gold-Nanopartikeln (3–5 nm) auf einem großporigen (> 7 nm), silylierten mesoporenen Titanosilicat-Träger und Ba(NO₃)₂ als Promotor. Das Bild zeigt einen plausiblen Mechanismus für die synergistische Zusammenarbeit der Au- und Ti-Zentren sowie ein TEM-Bild des Materials.

Alkansynthesen

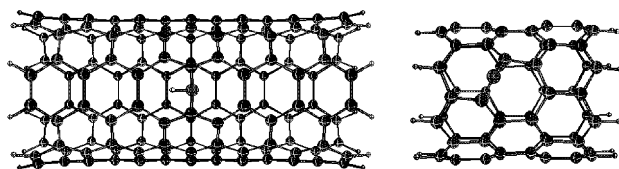
G. W. Huber, R. D. Cortright,
J. A. Dumesic* 1575–1577

Renewable Alkanes by Aqueous-Phase
Reforming of Biomass-Derived
Oxygenates



Alkane aus erneuerbarer Biomasse werden durch Reforming in wässriger Phase in einem Reaktor erhalten. Dehydratisierung an saurem Kontakt (SiO₂/Al₂O₃) und Hydrierung der Zwischenprodukte an einem Metallkatalysator über-

führen Sorbitol, das aus Biomasse gewonnen wird, in die Alkane (siehe Schema). Der Wasserstoff entsteht, ebenfalls am Metallkatalysator, aus Sorbitol und Wasser.



Rohr oder Röhrchen? Entgegen früheren theoretischen Untersuchungen ergaben Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-31G*) an unterschiedlichen Nanoröhrenmodellen, dass SWCNTs mit O-, NH-, CH₂- und SiH₂-Addenden offene Struktu-

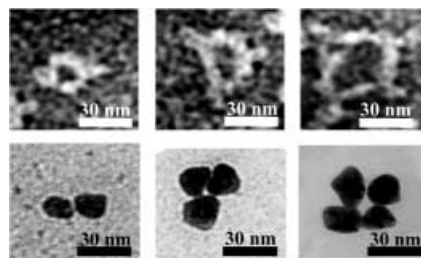
ren gegenüber Dreiringen bevorzugen. Ferner sind in (8,0)-Zickzack-Nanoröhren die diagonalen C-C-Bindungen, und nicht die C-C-Bindungen parallel zur Achse, die bevorzugten Angriffspunkte für chemische Modifizierungen.

Nanoröhren

Z. Chen,* S. Nagase, A. Hirsch, R. C. Haddon, W. Thiel, P. von R. Schleyer* — 1578 – 1580

Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study

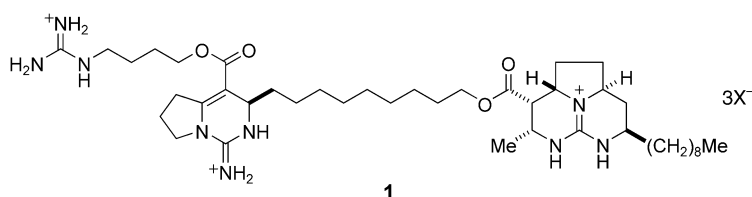
Immunglobulin-G-Template: Cluster von Gold-Nanopartikeln (siehe Bild) wachsen um Template aus selbstorganisierten IgGs, die durch synthetische zweibindige Antigene verbunden sind. Kohlenhydrate, die Bestandteile der IgGs sind, wirken dabei als Keimstellen für die stromlose Goldabscheidung.



Nanostrukturen

J. Yang,* M. Mayer, J. K. Kriebel, P. Garstecki, G. M. Whitesides* — 1581 – 1584

Self-Assembled Aggregates of IgGs as Templates for the Growth of Clusters of Gold Nanoparticles



Ein Enon in einem Schritt aus dem primären Alkohol – das war ein wichtiger Beitrag zur Totalsynthese von Batzelladin A (**1**). Die tricyclische Guanidineinheit von **1** wurde durch aufeinander folgende

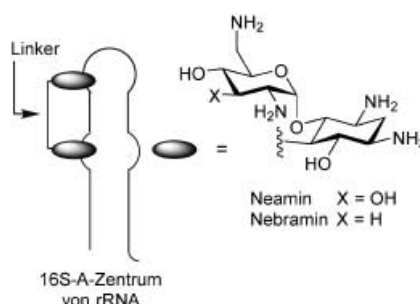
1,3-dipolare Cycloadditionen und anschließende Cyclisierung erhalten. **1** ist unter den Batzelladinen der stärkste Inhibitor für die Bindung von HIV gp120-CD4.

Totalsynthesen

J. Shimokawa, K. Shirai, A. Tanatani, Y. Hashimoto, K. Nagasawa* — 1585 – 1588

Enantioselective Total Synthesis of Batzelladin A

Doppeltes Spiel: Dimere Aminoglycosid-Antibiotika wurden durch Verknüpfung von Neamin- oder Nebramin-Kernen mit Linkern unterschiedlicher Länge und Zusammensetzung erhalten. Die Dimere zeigen hohe Affinität zum 16S-A-Zentrum ribosomaler rRNA (siehe Schema) und wirken effektiv gegen mehrere aminoglycosidresistente Bakterienstämme.



Wirkstoff-Design

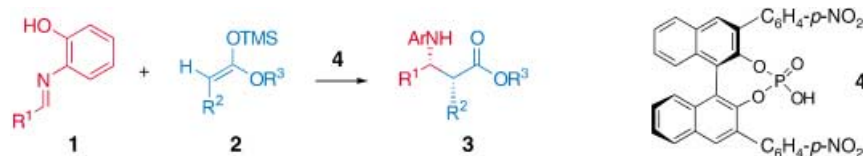
F. Agnelli, S. J. Sucheck,* K. A. Marby, D. Rabuka, S.-L. Yao, P. S. Sears, F.-S. Liang, C.-H. Wong* — 1588 – 1592

Dimeric Aminoglycosides as Antibiotics

Asymmetrische Synthesen

T. Akiyama,* J. Itoh, K. Yokota,
K. Fuchibe — 1592 – 1594

Enantioselective Mannich-Type Reaction
Catalyzed by a Chiral Brønsted Acid



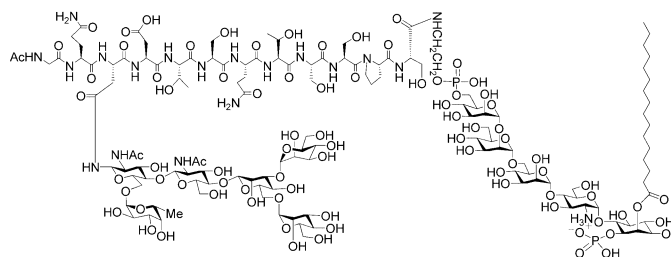
Ganz ohne Metall: Die Mannich-Reaktion der Ketensilylacetale **2** mit Aldiminen **1** liefert unter dem Einfluss einer chiralen,

von (*R*)-BINOL abgeleiteten Brønsted-Säure (**4**) mit bis zu 96% *ee* die *syn*-Isomere **3** von β -Aminoestern.

Glycopeptide

N. Shao, J. Xue, Z. Guo* — 1595 – 1599

Chemical Synthesis of a Skeleton Structure of Sperm CD52—A GPI-Anchored Glycopeptide



Keine Biosynthese, sondern eine hoch konvergente Synthesestrategie führte zu einer Skelettstruktur des Sperma-Antigens CD52 (siehe Bild). Somit gelang die erste

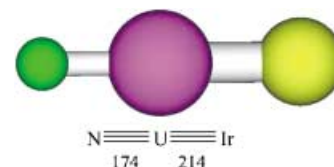
chemische Synthese eines komplexen, durchgehend nativ gebundenen Glycosylphosphatidylinosit(GPI)-Glycopeptid-Konjugats.

Computerchemie

L. Gagliardi,* P. Pyykkö — 1599 – 1602

Theoretical Search for Very Short Metal–Actinide Bonds: NUlr and Isoelectronic Systems

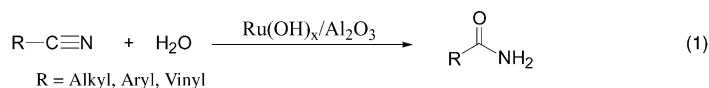
Kumulierte Dreifachbindungen: Eine neue Verbindungsklasse, die zu NUlr (siehe Bild) isoelektronische Reihe, wurde mit theoretischen Methoden untersucht. Sowohl die N-U-Bindung als auch die ausgesprochen kurze Bindung zwischen dem Actinoid und dem 5d-Metall sind Dreifachbindungen.



Katalytische Amidsynthese

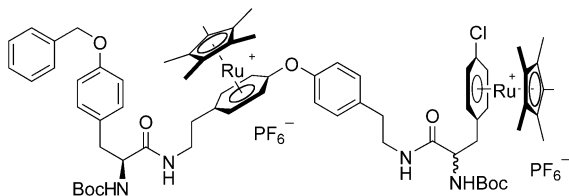
K. Yamaguchi, M. Matsushita,
N. Mizuno* — 1602 – 1606

Efficient Hydration of Nitriles to Amides in Water, Catalyzed by Ruthenium Hydroxide Supported on Alumina



Eine Vielzahl von Amiden ist durch Hydratisierung der entsprechenden Nitrile in Wasser in Gegenwart des Ruthenium-Trägerkatalysators $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ in ausgezeichneter Ausbeute (> 99%) zugänglich [Gl. (1)]. Beispielsweise

gelang die industriell wichtige Umsetzung von Acrylnitril zu Acrylamid quantitativ und mit über 99% Selektivität. Der Katalysator kann bei gleichbleibender katalytischer Aktivität und Selektivität wiederverwendet werden.



Aminosäure-Sandwichkomplexe sind in dem hier vorgestellten Ansatz die Ausgangsverbindungen für den modularen Aufbau metallmarkierter Biooligomere. Die abgebildete Verbindung ist das erste

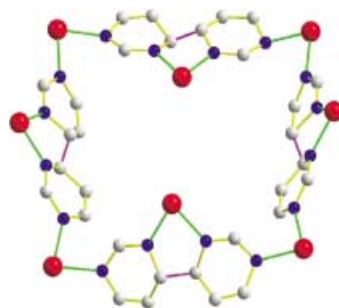
Diarylether-Tetrapeptid mit zwei Ruthenium-Markierungen und sollte nun größere Peptide durch repetitive Schritte zugänglich machen.

Bioanorganische Chemie

A. Schmid, T. Lindel* 1607–1609

Modulare Synthese Ruthenium-markierter Diarylether-Peptide

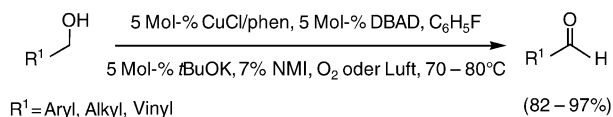
Zwei, drei, vier oder acht N-Heterocyclen lassen sich in der Koordinationssphäre von Titan(II)-Verbindungen zu mehrkernigen Titankomplexen umsetzen (siehe Bild, rot = TiCp_2 , blau = N, weiß = C). Gleichzeitig ablaufende C-C-Kupplungen markieren eine neuartige Strategie zur Synthese selbstorganisierter Verbindungen der frühen Übergangsmetalle.



Selbstorganisation

S. Kraft, R. Beckhaus,* D. Haase, W. Saak 1609–1614

Dirigierende Reduktion sechsgliedriger Stickstoffheterocyclen – selektive Bildung mehrkerniger Titankomplexe



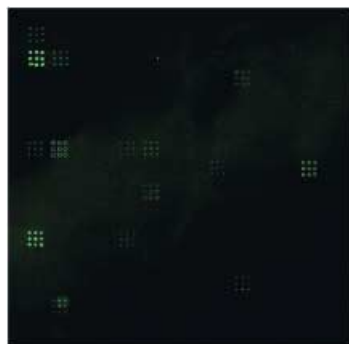
Ein Additiv als Schlüssel zum Erfolg: Katalytische Mengen *N*-Methylimidazol (NMI) sind entscheidend für die aerobe Oxidation primärer aliphatischer Alkohole in Gegenwart von CuCl, 1,10-Phenanthro-

lin (phen) und Di-*tert*-butylazodicarboxylat (DBAD). Unter neutralen Bedingungen erhält man quantitativ und vollständig selektiv die Aldehyde, ohne dass Weiteroxidation zu den Carbonsäuren eintritt.

Oxidationen mit Luftsauerstoff

I. E. Markó,* A. Gautier, R. Dumeunier, K. Doda, F. Philippart, S. M. Brown, C. J. Urch 1614–1617

Effiziente kupferkatalysierte aerobe Oxidation primärer Alkohole



Sie sind eine Runde weiter! Ein empfindlicher Mikroarray mit immobilisierten Aminoglycosiden dient zum Screening der Bindung von Antibiotika an Resistenz verursachende Enzyme (siehe Bild). In Kombination mit anderen Methoden können neue Antibiotika identifiziert werden, die schwach an solche Enzyme und stark an therapeutische Targets binden.

Wirkstoff-Design

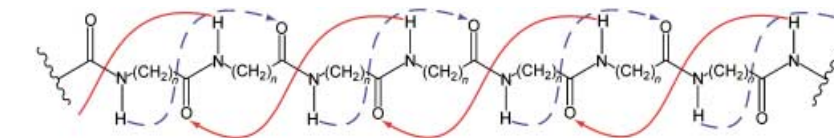
M. D. Disney, S. Magnet, J. S. Blanchard, P. H. Seeberger* 1618–1620

Aminoglycosid-Mikroarrays für Bindungsstudien an Resistenzproteinen

Peptidstrukturen

C. Baldauf, R. Günther,
H.-J. Hofmann* _____ 1621 – 1624

Gemischte Helices – ein allgemeines
Faltungsmuster in homologen Peptiden?



Bitte jetzt die Ringe tauschen!

„Gemischte Helices“, bei denen sich
durch Wasserstoffbrücken in Vorwärts-
und Rückwärtsrichtung geschlossene
Ringe unterschiedlicher Größe entlang

der Peptidsequenz abwechseln (siehe
Bild), erweisen sich als allgemeines Fal-
tungsprinzip in homologen α -, β -, γ - und
 δ -Peptiden.



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

Service

Stichwortregister _____ 1628

Autorenregister _____ 1629

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 1626 – 1627

Vorschau _____ 1631