

Angewandte EarlyView®

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

J. Rzayev, 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

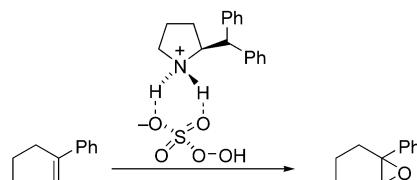
rezensiert von W. Kutzelnigg

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-

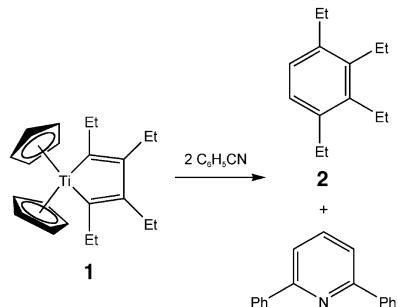
schen Epoxidierung von Alkenen liegt eine Aktivierung durch Oxone vor (aktive Komponente KHSO_5). Die Entdeckung der aminkatalysierten Aktivierung durch Oxone ist ein wichtiger Schritt auf dem Gebiet der Organokatalyse. Hier wird ein neuartiger Mechanismus der Oxone-Aktivierung mit bedeutenden Konsequenzen beleuchtet (siehe Schema).

Synthesemethoden

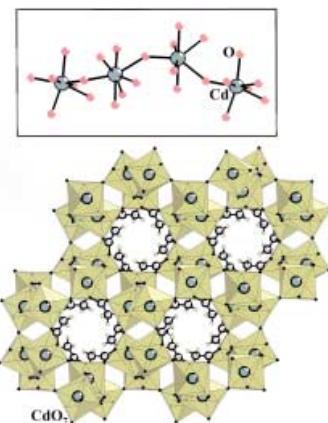
R. Kempe* **1487–1488**

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 Zersetzung eines Cyclopentadienylliganden in einen C_2 - und einen C_3 -Baustein, die anschließend in ein Benzol- und ein Pyridinderivat eingebaut vorliegen. Diese Synthesevariante hat interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung von Oligoarenen.



Aufsätze



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.

Festkörperstrukturen

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

Offene Metallcarboxylat-Architekturen



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).

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



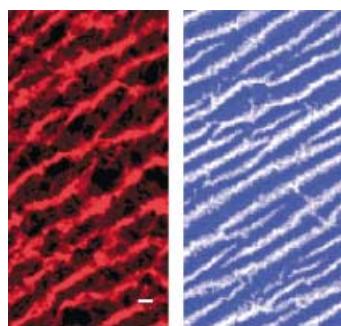
Feuchteabhängige elektrische Leitfähigkeit, mit Anwendungspotenzial in der Sensortechnik, liegt bei OCF-6GaSe vor, einem aus T3 ($\text{Ga}_{10}\text{Se}_{20}^{10-}$) zusammengesetzten supratetraedrischen Galliumselenid mit offener Gerüststruktur (siehe Bild, links). Weiterhin wurden Materialien auf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

Supratetraedrische Cluster

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

Three-Dimensional Frameworks of
Gallium Selenide Supertetrahedral
Clusters

Silikatmonolithe 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 µm), die sich durch Imprägnieren mit Tetramethylorthosilicat und anschließendes Calcinieren in Silikatmonolithe (rechts) übertragen lassen.



Mesoporöse Materialien

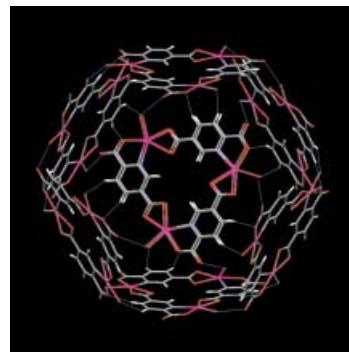
P. R. Giunta, R. P. Washington,
T. D. Campbell, O. Steinbock,*
A. E. Stiegman* 1531–1533

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

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

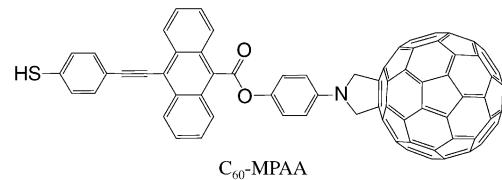


Poröser Wirt: Ein mikroporöses Material mit Hohlräumen von 1850 \AA^3 wurde durch kovalente Verknüpfung einfacher Ausgangsmaterialien mit anschließender Wasserstoffbrückenbildung hergestellt. Die Kapseln in diesem 3D-Netzwerk fungieren als Wirs für Gastmoleküle wie Triphenylmethan, Natriumtetraphenylborat 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 C_{60} -Anthrylphenylacetylene Hybrid



C_{60} -MPAA

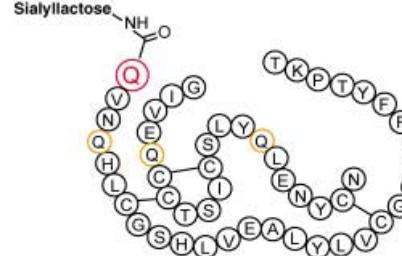
Elektrisierendes Moleköl: Bei der Synthese der funktionalen Hybridverbindung C_{60} -MPAA wurden die hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenchaften von C_{60} und das nanoskalige Ordnungsverhalten von selbstorganisier-

ten Anthryl-Monoschichten (SAMs) genutzt. Die C_{60} -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



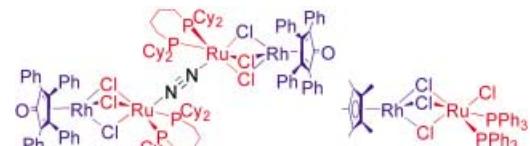
Ein neues Insulin mit langer Wirkdauer (siehe Struktur) wurde durch enzymatischen Einbau von Sialylactose in Insulinmutanten hergestellt. Die Glycosylierungsstelle wurde ohne Verlust biologischer Aktivität durch Punktmutation in das Insulin eingeführt. Die Experimente am Mausmodell zeigen deutlich, dass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



Dimetall-Katalysatoren

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

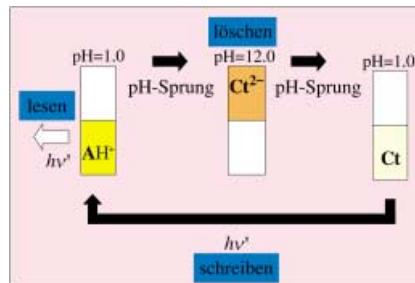
Combinatorial Catalysis with Bimetallic Complexes: Robust and Efficient Catalysts for Atom-Transfer Radical Additions



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

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

Auf Gelb geschaltet: 4',7-Dihydroxyflavylium (AH^+) in Zweiphasensystemen Wasser/ionische Flüssigkeit kann als Schreib-Lese-Löschen-System verwendet werden. Im Sauren 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

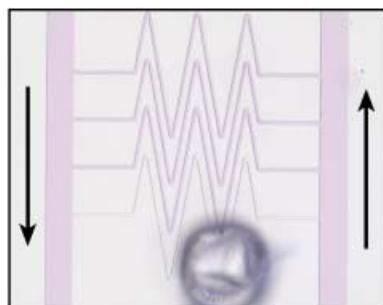


Es kommt Farbe ins Spiel: Wasserlösliche und hoch fluoreszente Perylenetetracarboxdiimide (PDIs) wurden in hohen Ausbeuten durch Einführung geladener Gruppen in die Einbuchtung der PDI-Struktur erhalten (siehe Bild; C grau, H weiß, S gelb, O rot). Die Farbstoffe sind nichttoxisch und können daher zur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

Wasserlösliche Farbstoffe

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

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

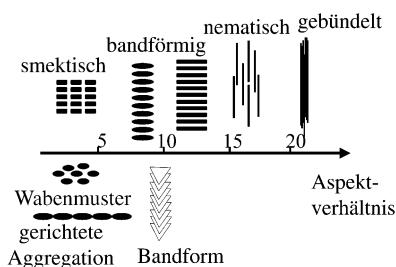


... bis das Blut gerinnt! Ein Minimalmodell der Hämostase (eines komplexen biochemischen Prozesses bei der Blutgerinnung) wird mit nur drei chemischen Reaktionen aufgebaut. Das Modell ist ein Mikrofluidsystem mit der Fähigkeit, sich selbst zu reparieren (siehe Bild). Dieses einfache System ähnelt in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

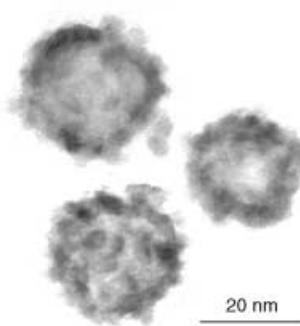
N. R. Jana* 1562–1566

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



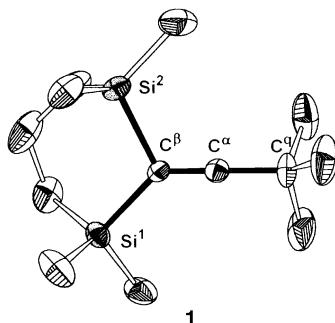
Kugelrund und doch aktiv: Zur Präparation hohler Pt-Nanokügelchen (siehe TEM-Bild) mit verstärkter katalytischer Aktivität werden Co-Nanopartikel als „Opfertemplate“ verwendet. Die Methode wurde zur Fertigung von möglicherweise industriell anwendbaren Au-, Pd- und anderen Mono- und Multimetallnanokügelchen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



Vinylkationen

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

The X-ray Structure of a Vinyl Cation

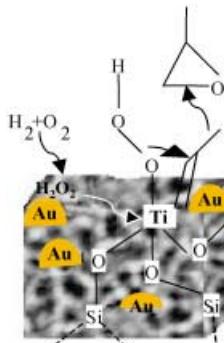


Erfolgreich kristallisiert: Thermodynamische Stabilisierung durch zwei β -Silylsubstituenten und im Wesentlichen nichtnucleophile Reaktionsbedingungen waren die Voraussetzungen für die Herstellung des ersten strukturell gut charakterisierten Vinylkations **1** (siehe Bild). Das Auftreten von β -Si-C-Hyperkonjugation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

Propen-Epoxidierung

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

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

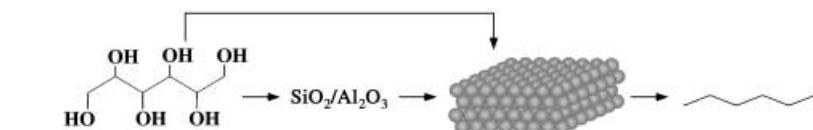


Die direkte selektive Gasphasen-epoxidierung von Propen mit kommerziell tauglichen Umsätzen gelang mit Katalysatoren bestehend aus Gold-Nanopartikeln (3–5 nm) auf einem großporigen (> 7 nm), silylierten mesoporösen Titansilikat-Träger und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Promotor. Das Bild zeigt einen plausiblen Mechanismus für die synergistische Zusammenarbeit der Au- und Ti-Zentren sowie ein TEM-Bild des Materials.

Alkansynthesen

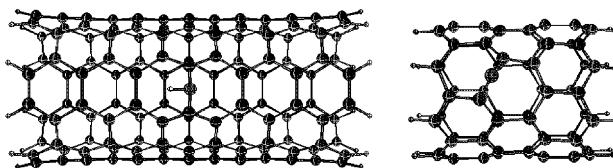
G. W. Huber, R. D. Cortright,
J. A. Dumesic* **1575–1577**

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



Alkane aus erneuerbarer Biomasse
werden durch Reforming in wässriger
Phase in *einem* Reaktor erhalten. Dehy-
dratisierung an saurem Kontakt (SiO_2 /
 Al_2O_3) und Hydrierung der Zwischenpro-
dukte an einem Metallkatalysator über-

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

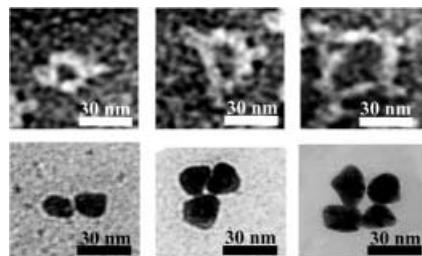
ren gegenüber Dreiringen bevorzugen. Ferner sind in (8,0)-Zickzack-Nanoröhren die diagonalen C-C-Bindungen, und nicht die C-C-Bindungen parallel zur Achse, die bevorzugten Angriffspunkte für chemische Modifizierungen.

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

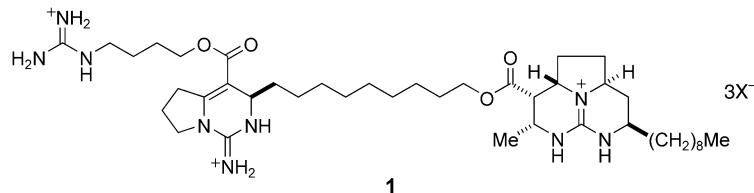
Immunglobulin-G-Template: Cluster von Gold-Nanopartikeln (siehe Bild) wachsen um Template aus selbstorganisierten IgGs, die durch synthetische zweibindige Antigene verbunden sind. Kohlenhydrate, die Bestandteile der IgGs sind, wirken dabei als Keimstellen für die stromlose Goldabscheidung.



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 Batzelladine A (**1**). Die tricyclische Guanidineinheit von **1** wurde durch aufeinander folgende

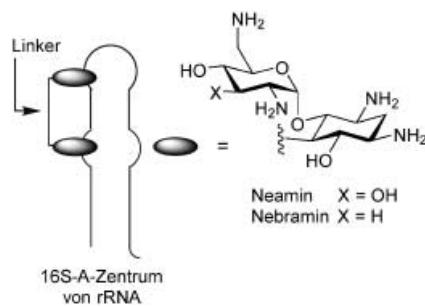
1,3-dipolare Cycloadditionen und anschließende Cyclisierung erhalten. **1** ist unter den Batzelladinen der stärkste Inhibitor für die Bindung von HIV gp120-CD4.

Totalsynthesen

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

Enantioselective Total Synthesis of Batzelladine 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 RNA (siehe Schema) und wirken effektiv gegen mehrere aminoglycosidresistente Bakterienstämme.



Wirkstoff-Design

F. Agnelli, S. J. Suchek,* 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

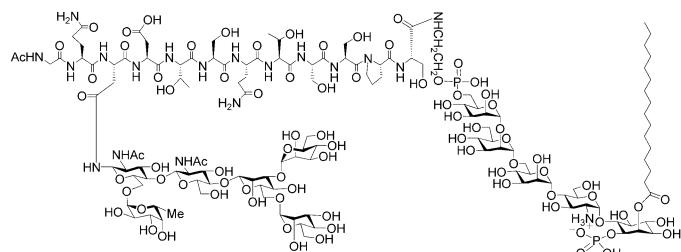


Ganz ohne Metall: Die Mannich-Reaktion der Ketensilylacetale **2** mit Aldiminen **1** liefert unter dem Einfluss einer chiralen, von (*R*)-BINOL abgeleiteten Brønsted-Säure (**4**) mit bis zu 96% *ee* die *syn*-Isomere **3** von β -Aminoestern.

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

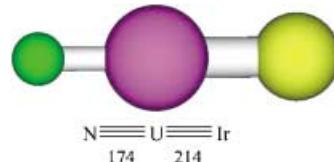
chemische Synthese eines komplexen, durchgehend nativ gebundenen Glycosyl-phosphatidylinosit(GPI)-Glycopeptid-Konjugats.

Computerchemie

L. Gagliardi,* P. Pykkö — 1599–1602

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

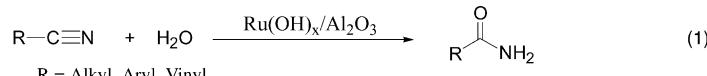
Kumulierte Dreifachbindungen: Eine neue Verbindungsklasse, die zu NUIr (siehe Bild) isoelektronische Reihe, wurde mit theoretischen Methoden untersucht. Sowohl die N-U-Bindung als auch die ausgesprochen kurze Bindung zwischen dem Actinoid und dem 5d-Metall sind Dreifachbindungen.



Katalytische Amidsynthese

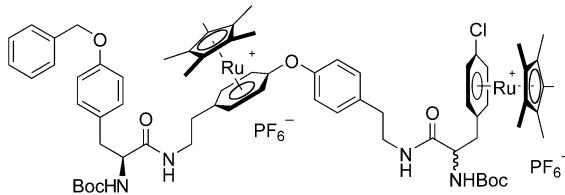
K. Yamaguchi, M. Matsushita,
N. Mizuno* — 1602–1605

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 $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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

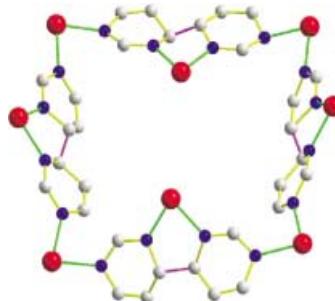
Diarylether-Tetrapeptoid mit zwei Ruthenium-Markierungen und sollte nun größere Peptode durch repetitive Schritte zugänglich machen.

Bioanorganische Chemie

A. Schmid, T. Lindel* 1607–1609

Modulare Synthese Ruthenium-markierter Diarylether-Peptode

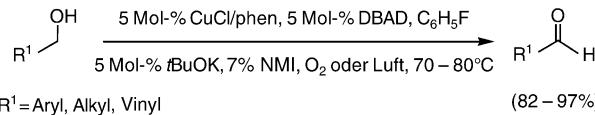
Zwei, drei, vier oder acht N-Heterocyclen lassen sich in der Koordinationssphäre von Titan(II)-Verbindungen zu mehrkernigen Titankomplexen umsetzen (siehe Bild, rot = TiCp₂, blau = N, weiß = C). Gleichzeitig ablaufende C-C-Kupplungen markieren eine neuartige Strategie zur Synthese selbstorganisierter Verbindungen der frühen Übergangsmetalle.



Selbstorganisation

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

Dirigierende Reduktion sechsgliedriger Stickstoffheterocyclen – selektive Bildung mehrkerniger Titankomplexe



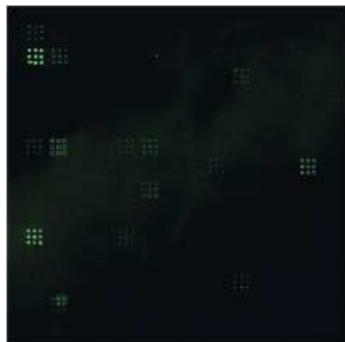
Ein Additiv als Schlüssel zum Erfolg: Katalytische Mengen *N*-Methylimidazol (NMI) sind entscheidend für die aerobe Oxidation primärer aliphatischer Alkohole in Gegenwart von CuCl, 1,10-Phenanthro-

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 Resistenzverursachende Enzyme (siehe Bild). In Kombination mit anderen Methoden können neue Antibiotika identifiziert werden, die schwach an solche Enzyme und stark an therapeutische Targets binden.

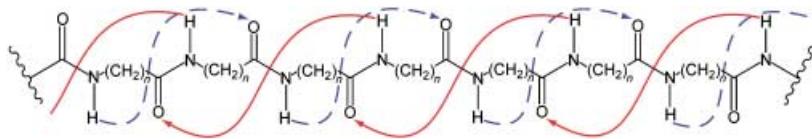
Wirkstoff-Design

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 Faltungsprinzip 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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten** 1626–1627

Vorschau 1631