

Angewandte EarlyView®

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

A. B. Northrup, I. K. Mangion, F. Hettche, D. W. C. MacMillan*: Enantioselective Organocatalytic Direct Aldol Reactions of α -Oxialdehydes: Step One in a Two-Step Synthesis of Carbohydrates

DOI: 10.1002/ange.200453716

Online veröffentlicht: 23. März 2004

M. Daté,* M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta: Vital Role of Moisture in the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles

DOI: 10.1002/ange.200453796

Online veröffentlicht: 19. März 2004

J. Wang,* G. Liu, B. Munge, L. Lin, Q. Zhu: DNA-Based Amplified Bioelectronic Detection and Coding of Proteins

DOI: 10.1002/ange.200453832

Online veröffentlicht: 23. März 2004

I. Bertini,* L. Duma, I. C. Felli, M. Fey, C. Luchinat, R. Pierattelli, P. R. Vasos:

A Heteronuclear Direct-Detection NMR Spectroscopy Experiment for Protein-Backbone Assignment

DOI: 10.1002/ange.200453661

Online veröffentlicht: 22. März 2004

F. Vigliotti, S. Chen, C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail*: Ultrafast Electron Crystallography of Surface Structural Dynamics with Atomic-Scale Resolution

DOI: 10.1002/ange.200453983

Online veröffentlicht: 23. März 2004

C. Markert, A. Pfaltz*: Screening of Chiral Catalysts and Catalyst Mixtures by Mass Spectrometric Monitoring of Catalytic Intermediates

DOI: 10.1002/ange.200453844

Online veröffentlicht: 19. März 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.

Web Sites

<http://www.biocyc.org/> 1944 BioCyc – Genom und Stoffwechsel R. Petri, C. Schmidt-Dannert

Bücher

Candid Science III 1945 István Hargittai rezensiert von H. Hopf

Nanocomposite Science and Technology 1945 Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler, Paul V. Braun rezensiert von H.-H. Görtz, T. Breiner

Noch mehr Experimente mit Supermarktprodukten 1946 Georg Schwedt rezensiert von M. Eissen*

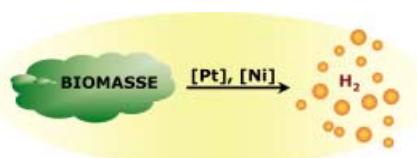
Highlights

Grüne Chemie

H. Jacobsen* 1948 – 1950

„Heterogrüne Chemie“ – Katalysatoren zur Wasserstoffgewinnung aus Biomasse

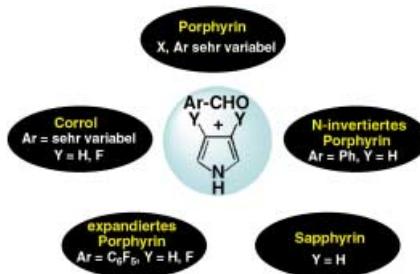
Effiziente und billige Katalysatoren
ermöglichen einen sauberen Zugang zu molekularem Wasserstoff. Die heterogenen Pt- und Ni-Katalysatoren sind hocheffektiv bei der Herstellung von Wasser-



stoff aus Biomasse. Den Prinzipien der Grünen Chemie gehorchnend liefern diese Systeme wichtige Impulse, um Wasserstoff-Brennstoffzellen als zukünftige Energiefieberanten zu etablieren.

Kurzaufsätze

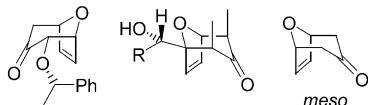
Porphyrine, N-invertierte Porphyrine, Sapphyrine, Corrole und eine Vielfalt expandierter Porphyrine sind je nach den Bedingungen (siehe Bild) mögliche Produkte der Eintopfkondensation von Pyrrolen mit Aldehyden.



Porphyrinoide

A. Ghosh* — 1952–1965

Die Eintopfkondensation von Pyrrolen mit Aldehyden als vielseitiger Selbstorganisationsprozess



Zur Synthese chiraler Bausteine lassen sich die im Titel genannten Oxabicyclen (siehe Beispielstrukturen) als einfach zugängliche Gerüste mit definierten stereochemischen Eigenschaften heranzie-

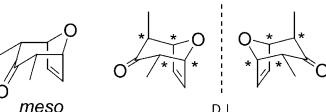
hen. Strategien zu ihrer enantioselektiven Synthese umfassen asymmetrische Cycloadditionen, Desymmetrisierungen und „Racemic-Switch-Operationen“.

Aufsätze

Naturstoffsynthesen

I. V. Hartung,
H. M. R. Hoffmann* — 1968–1984

8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one:
Anwendungen in der asymmetrischen Synthese polyoxygenierter Bausteine



Kurze, gebogene, stark wasserstoffverbrückte Ketten mit geringer Verzweigung und starker Interkettenwechselwirkung liegen Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten zufolge in der Struktur von flüssigem Fluorwasserstoff vor (siehe Bild).

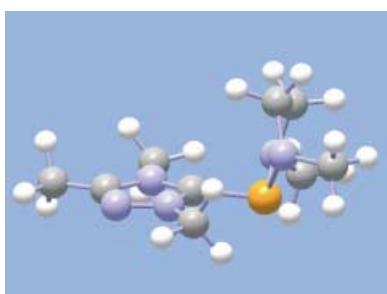


Zuschriften

Struktur von flüssigem HF

S. E. McLain, C. J. Benmore, J. E. Siewenie, J. Urquidi, J. F. C. Turner* — 1986–1989

On the Structure of Liquid Hydrogen Fluoride



Geben und Nehmen: Ein kationisches NHC-Phosphonium-Addukt (siehe Bild; P orange, N lila, C grau, H weiß; NHC=N-heterocyclisches Carben) spaltet sich bei der Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ in seine Bestandteile und stellt einen NHC-Liganden (starker σ -Donor) sowie einen Phosphonium-Liganden (π -Acceptor) zur Verfügung. Diese ersten Pt-Phosphonium-Komplexe sind durch kurze Pt-P-Bindungen und große Pt-P-Kopplungskonstanten charakterisiert.

P-Liganden

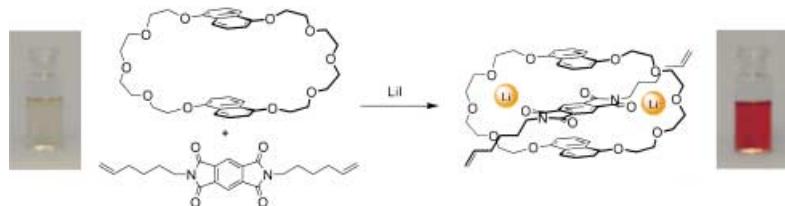
N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pribisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin,* G. J. Kubas,* R. T. Baker* — 1989–1992

Molecular and Electronic Structure of Platinum Bis(*N*-arylamino)phosphonium Complexes including $[\text{Pt}(\text{phosphane})(\text{phosphonium})(\text{N}-\text{heterocyclic carbene})]$

Wirt-Gast-Systeme

G. Kaiser, T. Jarrosson, S. Otto, Y.-F. Ng,
A. D. Bond,
J. K. M. Sanders* ————— 1993–1996

Lithium-Templated Synthesis of a Donor-Acceptor Pseudorotaxane and Catenane



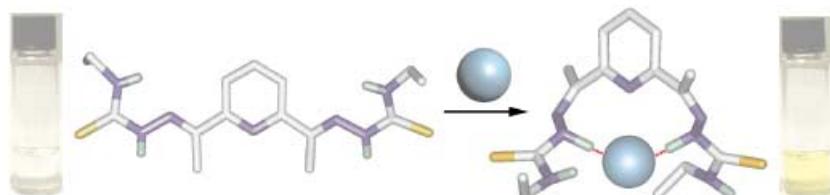
Durch simultane Koordination eines aromatischen Elektronendonors und eines aromatischen Elektronenacceptors an

Lithium entsteht ein stabiler farbiger Pseudorotaxankomplex (siehe Bild), der als Vorstufe für ein [2]Catenan dient.

Anionensorik

M. Vázquez, L. Fabbrizzi,* A. Taglietti,
R. M. Pedrido, A. M. González-Noya,
M. R. Bermejo* ————— 1996–1999

A Colorimetric Approach to Anion Sensing: A Selective Chemosensor of Fluoride Ions, in which Color is Generated by Anion-Enhanced π Delocalization



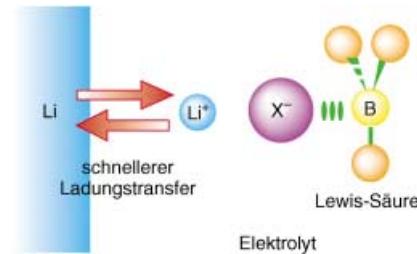
Ein farbloser neutraler Rezeptor ohne charakteristische chromogene Substituenten erkennt selektiv Fluorid-Ionen (siehe Schema). Der Rezeptor trägt zwei äquivalente Molekülarme, die jeweils mit einer Thioharnstoff-Gruppe ausgerüstet sind. Die gelbe Farbe des Rezeptor-Anion-

Komplexes stammt von einer ausgeprägten π -Elektronen-Delokalisierung, induziert durch die starken Wasserstoffbrücken zwischen den F⁻-Ionen und den inneren NH-Gruppen der Thioharnstoff-Einheiten.

Lithiumionen-Batterien

Y. Kato, T. Ishihara, H. Ikuta, Y. Uchimoto,
M. Wakihara* ————— 2000–2003

A High Electrode-Reaction Rate for High-Power-Density Lithium-Ion Secondary Batteries Achieved by the Addition of a Lewis Acid



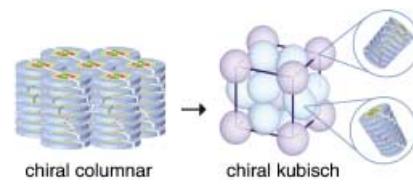
Schnell und wiederaufladbar: Die Ladungstransferreaktion an Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen spielt bei Lithiumionen-Akkumulatoren mit hoher Energiedichte eine wichtige Rolle. Diese Reaktion kann durch Zusatz eines Poly(ethyleneglycol)borsäureesters zum Elektrolyten beschleunigt werden. Dabei wird die Lithiumionenaktivität dadurch erhöht, dass die Lewis-Säure die Dissoziation der Lithiumsalze Li^+X^- fördert (siehe Schema).

Flüssigkristalle

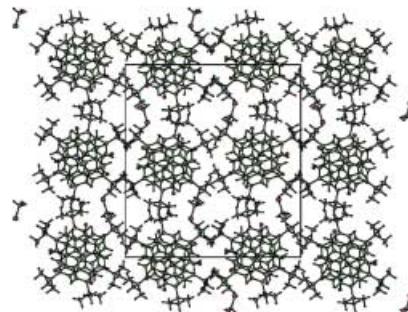
T. Kato,* T. Matsuoka, M. Nishii,
Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nishimura,
E. Yashima, S. Ujiie ————— 2003–2006

Supramolecular Chirality of Thermotropic Liquid-Crystalline Folic Acid Derivatives

Helicale selbstorganisierte Säulen bilden supramolekulare chirale kubische und columnare flüssigkristalline Phasen (siehe Bild). Wasserstoffverbrückte Scheiben aus Folsäurederivaten, mit Oligo(glutaminsäure)-Domänen und lipophilen Alkylketten, ergeben durch Komplexbildung mit nichtchiralen Ionen selbstorganisierte chirale kubische und hexagonale *Pm3n*-Säulenstrukturen.



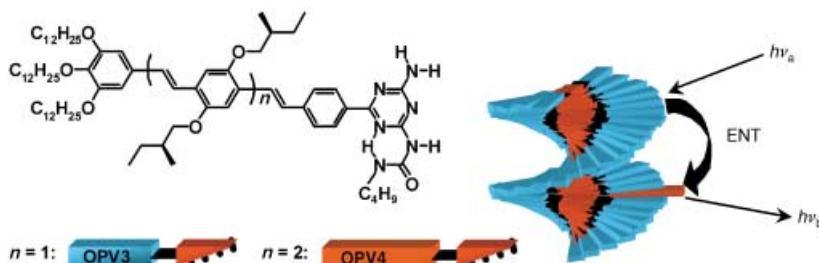
Eine hoch geordnete helicale columnare Packung in Einkristallen (siehe Bild) entsteht durch rationales Design aus einem einfachen, nichtchiralen aromatischen Pyriderivat. Die Packungspräferenz wird einer Kombination aus maximierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der Anordnung voluminöser *tert*-Butylgruppen zugeschrieben.



Helicale Strukturen

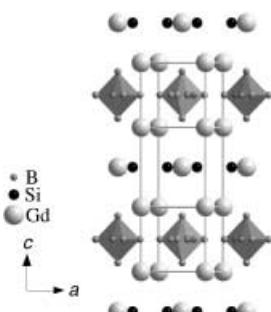
Z. Wang, V. Enkelmann, F. Negri,
K. Müllen* ————— 2006–2009

Rational Design of Helical Columnar Packing in Single Crystals



Ultraschneller Energietransfer in gemischten supramolekularen Stapeln monofunktionalisierter Oligo(phenylenevinylene) (MOPVs) in Lösung: Columnare MOPV3-MOPV4-Aggregate löschen die

MOPV3-Fluoreszenz sehr effizient, was dafür spricht, dass der Energietransfer (ENT) innerhalb der supramolekularen Stapel vom kürzeren zum längeren Oligomer verläuft (siehe Schema).

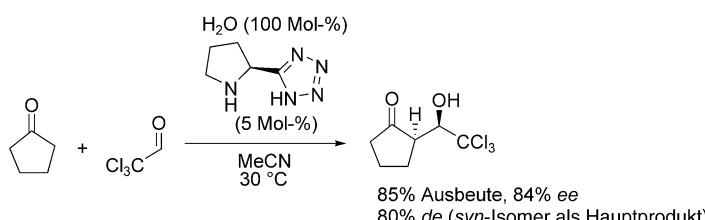


Diskret sortiert: Die Bor-reiche ternäre Verbindung $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{B}_8$ repräsentiert einen neuen Strukturtyp mit unabhängigen, entlang der c -Achse alternierenden Bor- und Silicium-Unterstrukturen der Zusammensetzungen GdB_4 und Gd_3Si_2 (siehe Struktur). Die Verbindung hat metallischen Charakter und eine komplexe magnetische Struktur.

Columnare Aggregate

F. J. M. Hoeben, L. M. Herz, C. Daniel,
P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning,*
C. Silva, S. C. J. Meskers, D. Beljonne,
R. T. Phillips, R. H. Friend,
E. W. Meijer* ————— 2010–2013

Efficient Energy Transfer in Mixed Columnar Stacks of Hydrogen-Bonded Oligo(*p*-phenylene vinylene)s in Solution



Mit Wasser geht's besser! Das gilt für direkte Aldolreaktionen wie die gezeigte. Bisher erachtete man Aldehyde mit hoher

Wasseraffinität oder Wasserlöslichkeit als für die asymmetrische Synthese nicht zugänglich.

Festkörperchemie

V. Babizhetskyy, J. Roger, S. Députier,
R. Guérin,* R. Jardin, J. Bauer, K. Hiebl,
C. Jardin, J.-Y. Saillard,
J.-F. Halet* ————— 2013–2017

$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{B}_8$: A Ternary Rare-Earth-Metal Silicide Boride Compound



Aldolreaktionen

H. Torii, M. Nakadai, K. Ishihara, S. Saito,*
H. Yamamoto* ————— 2017–2020

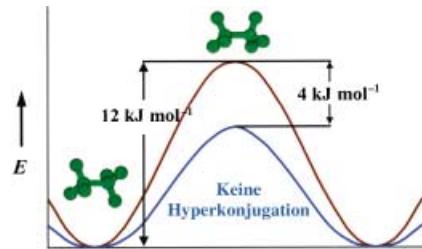
Asymmetric Direct Aldol Reaction Assisted by Water and a Proline-Derived Tetrazole Catalyst

Rotationsbarriere in Ethan

Y. Mo,* W. Wu,* L. Song, M. Lin, Q. Zhang,
J. Gao* ————— 2020–2024

The Magnitude of Hyperconjugation in Ethane: A Perspective from Ab Initio Valence Bond Theory

Abgedreht: Ab-initio-VB- und -BLW-Methoden werden zur Abschätzung der Beiträge von Hyperkonjugation sowie von sterischen Effekten zur Rotationsbarriere in Ethan verwendet. Die Ergebnisse belegen, dass Hyperkonjugation das gestaffelte Konformer mit etwa 4 kJ mol^{-1} gegenüber der ekliptischen Form stabilisiert (siehe Bild). Sterische Hinderung ist allerdings das wichtigste Kriterium für die Bevorzugung der gestaffelten Konforma-



tion in Ethan. BLW = Block-localized wavefunction.

Proteinfaltung

M. S. Searle,* G. W. Platt, R. Bofill,
S. A. Simpson, B. Ciani ————— 2025–2028

Incremental Contribution to Protein Stability from a β Hairpin „Finger“: Limits on the Stability of Designed β Hairpin Peptides

Haarig: Eine Methode zur Bestimmung der Stabilität einer β -Haarnadelstruktur wird beschrieben. Eine β -Haarnadel bildende Sequenz ($\beta 4$) wird in natives Ubiquitin (siehe Struktur) eingebaut, wodurch der Protein stabilisierende Beitrag dieses Strukturmotivs abgeschätzt werden kann. Dieser Wert dient als Anhaltspunkt für die maximale Stabilität selbstständig faltender β -Haarnadeln und als Referenz zur spektroskopischen Abschätzung der Stabilität verwandter Peptide in Lösung.

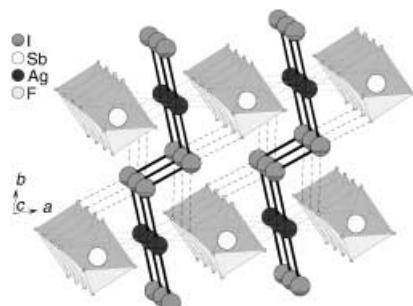


Koordinationschemie

T. S. Cameron, J. Passmore,*
X. Wang ————— 2029–2032

The Preparation and X-ray Crystal Structure of $[(\text{Agl}_2)_n \cdot n \text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Sb, As}$): Diiodine Acting as a Donor in the Planar Polymeric $[(\text{Agl}_2)_n]^{n+}$

Großzügiges Iod: Die Reaktionen von AgMF_6 mit I_2 in flüssigem SO_2 liefern $[(\text{Agl}_2)_n \cdot n \text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{Sb, As}$). Diese Festkörper bestehen aus $[(\text{Agl}_2)_n]^{n+}$ -Ketten, die entlang der c -Achse gestapelt und durch Schichten von $[\text{MF}_6]^-$ -Ionen voneinander getrennt sind (siehe Bild). $[(\text{Agl}_2)_n]^{n+}$ ist die erste homoleptische Molekül-Dihalogen-Spezies und eines von wenigen Beispielen, in denen molekulares I_2 als Donor koordiniert ist.

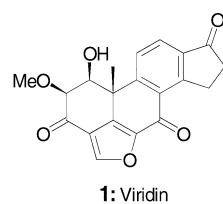


Naturstoffsynthesen

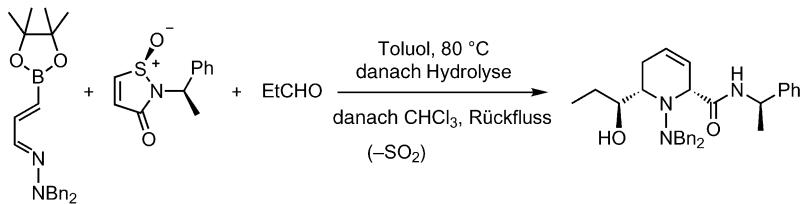
E. A. Anderson, E. J. Alexanian,
E. J. Sorensen* ————— 2032–2035

Synthesis of the Furanosteroidal Antibiotic Viridin

Eine rhodiumkatalysierte Alkincyclotrimerisierung, elektrocyclische Dominoreaktionen und eine hydroxygelenkte Dihydroxylierung sind Schlüsselschritte in einer effizienten Synthese des bioaktiven Furanosteroids Viridin (**1**) aus einem einfachen acyclischen Triin.



1: Viridin



Geringe Stufenzahl und Stereokontrolle
zeichnen eine neue Dreikomponentenreaktion aus, die substituierte Piperidine ergibt (siehe Schema). Die hoch regio- und diastereoselektive Verknüpfung von

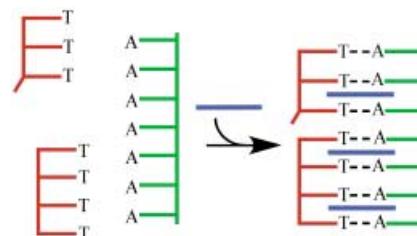
Boronat-substituierten Acroleinhydrazonen, chiralen Sulfimidophilen und Aldehyden bewährte sich bei der Synthese des Palustrin-Derivats ($-$)-Methyldihydro-palustramat.

Piperidin-Synthese

B. B. Touré, D. G. Hall* — 2035–2038

Three-Component Sequential Aza[4+2] Cycloaddition/Allylboration/Retro-Sulfinyl-Ene Reaction: A New Stereocontrolled Entry to Palustrine Alkaloids and Other 2,6-Disubstituted Piperidines

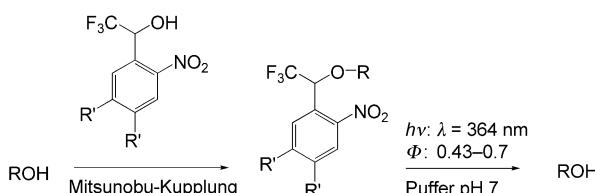
Molekulare Geburtshilfe: Das in Nucleinsäuren intercalierende Moleköl Proflavin (blaue Linie) erhöht die Basenpaarungsgeschwindigkeit kurzer Oligonucleotide um drei Größenordnungen. Mehrere Proflavinmoleküle arbeiten dabei zusammen und wirken als konzentrationsabhängiges multimolekulares „Enzym“.



Intercalationsvermittelte Ligation

S. S. Jain, F. A. L. Anet, C. J. Stahle, N. V. Hud* — 2038–2042

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



Das Schützen und photolytische Freisetzen von Alkoholen ist eine vielversprechende Strategie zur selektiven Synthese von Biomolekülen. Eine Reihe von stabilen 1-(*o*-Nitrophenyl)-2,2,2-trifluor-

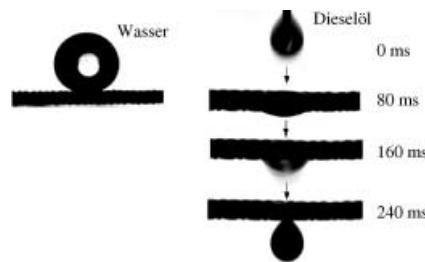
ethylether-Derivaten, erzeugt durch Mitsunobu-Kupplung mit einem Alkohol (ROH), wurde mit hohen Quantenausbeuten photolytisch gespalten (siehe Schema; R = Alkyl, R' = H, OCH₃).

Schutzgruppen

A. Specht, M. Goeldner* — 2042–2046

1-(*o*-Nitrophenyl)-2,2,2-trifluoroethyl Ether Derivatives as Stable and Efficient Photoremoveable Alcohol-Protecting Groups

Ähnlich wie beim Lotus-Effekt verleihen die mikro- und nanostrukturierten rauen Oberflächen einem Teflon-beschichteten maschigen Film superhydrophobe und superoleophile Eigenschaften. Man erhält einen variablen Film mit Kontaktwinkeln von etwa 150° für Wasser und nahezu 0° für Dieselöl. Deswegen sollte das System ideal für die Öl-Wasser-Trennung geeignet sein (siehe Bild).



Oberflächenchemie

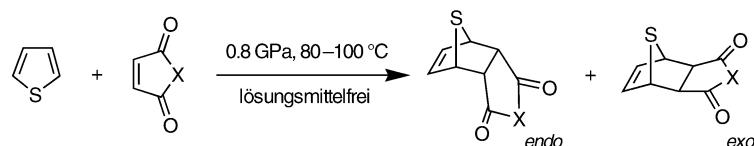
L. Feng,* Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang,* D. Zhu — 2046–2048

A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water

Hochdruckchemie

K. Kumamoto, I. Fukada,
H. Kotsuki* **2049–2051**

Diels–Alder Reaction of Thiophene:
Dramatic Effects of High-Pressure/
Solvent-Free Conditions



Druck gemacht! Diels–Alder-Reaktionen mit Thiophen wurden unter Hochdruck und lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt. Beispielsweise reagierte Maleinsäureanhydrid ($X=O$) mit Thiophen bei 0.8 GPa und 100 °C fast quanti-

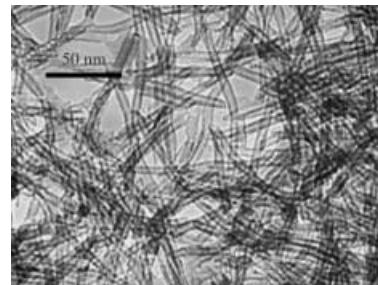
tativ zum gewünschten *exo*-Addukt (siehe Schema). Weitere Reaktionen unter diesen Bedingungen mit Maleinimid- ($X=NR$) und Acryl-Dienophilen belegen das Potenzial dieser Methode.

Silicatnanoröhren

X. Wang, J. Zhuang, J. Chen, K. Zhou,
Y. Li* **2051–2054**

Thermally Stable Silicate Nanotubes

Einheitliche, thermisch stabile Silicatnanoröhren mit großer Oberfläche wurden hergestellt (siehe Bild). Erste Untersuchungen lassen vermuten, dass derartige Materialien großes Potenzial für Anwendungen in der Gasadsorption und -trennung sowie in der heterogenen Katalyse haben.

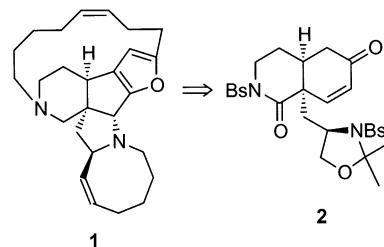


Totalsynthesen

K. Ono, M. Nakagawa,
A. Nishida* **2054–2057**

Asymmetric Total Synthesis of
(*–*)-Nakadomarin A

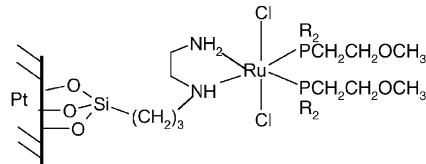
Schwammig: Ein wichtiges Zwischenprodukt in der asymmetrischen Synthese des marinen Alkaloids (*–*)-Nakadomarin A (**1**), isoliert aus dem Meeresschwamm *Amphimedon* sp., ist das optisch aktive Hydroisoquinolin **2**. Entscheidende Schritte beim Aufbau der 15- und 8-Ringe waren zwei Ringschlussmetathesen.



Elektrodendesign

F. Novak, B. Speiser,* E. Lindner, Z.-L. Lu,
H. A. Mayer **2059–2062**

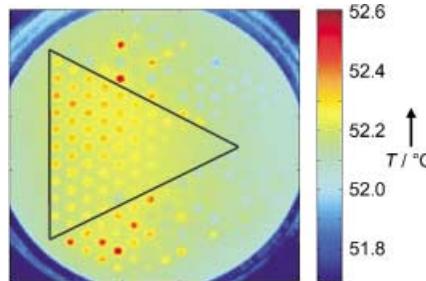
Eine chemisch modifizierte Platinielektrode als zweizähniger Diaminligand zur Bildung wohldefinierter immobilisierter Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe



Liganden mit Potenzial: Den Noyori-Komplexen ähnliche Hydrierkatalysatoren wurden auf der Oberfläche einer chemisch modifizierten Pt-Elektrode synthetisiert. Die resultierenden immobilisierten metallorganischen Spezies wurden durch

Cyclovoltammetrie charakterisiert, wobei eine chelatartige Struktur abgeleitet werden konnte. Das Bild zeigt die Einzelketten-Anbindung einer metallorganischen Spezies an eine modifizierte Pt-Oberfläche.

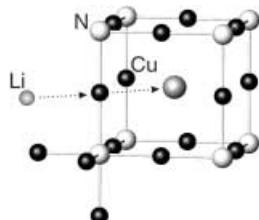
Evolution von Feststoffkatalysatoren: IR-Thermographie und kombinatorisches Bibliotheksdesign führen in wenigen Generationen zu neuen edelmetallfreien Katalysatoren für die Tieftemperaturoxidation von CO in Luft. Das Bild zeigt das emissivitätskorrigierte IR-Thermogramm einer Katalysatorbibliothek; rote Punkte markieren Treffer.



Heterogene Katalyse

J. W. Saalfrank, W. F. Maier* 2062–2066

Edelmetallfreie Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur durch gezielte Evolution



Verdrängung: Bei der Intercalationsreaktion von Cu_3N mit *n*-Butyllithium wird neben der erwarteten Li-Aufnahme eine überraschende Verdrängung von Cu durch Li beobachtet. Zweifach koordiniertes Cu^+ wandert unter Reduktion zu Cu^0 in die kuboktaedrischen Lücken. Die chemische Bindung in $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ wurde mithilfe von Bandstrukturrechnungen für Cu_4N analysiert.

Festkörperchemie

F. Gulo, A. Simon,* J. Köhler, R. K. Kremer 2066–2068

Lithium-Kupfer-Austausch in Li-intercaliertem Cu_3N – mit einer Anmerkung über Cu_4N

Eine vereinheitlichte Skala zur Angabe der NMR-chemischen Verschiebungen aller Kerne relativ zur ^1H -Resonanzfrequenz von Tetramethylsilan steht im Mittelpunkt dieser IUPAC-Empfehlung. Die Referenzierungsverfahren werden ebenso wie Aspekte der praktischen Anwendung der vereinheitlichten Skala diskutiert. Die Empfehlung bietet außerdem standardi-

sierte Kernspindaten (Spinquantenzahl, Isotopen-Häufigkeit, magnetisches Moment, gyromagnetisches Verhältnis, Rezeptivität sowie, wo angebracht, Quadrupolmoment und Linienbreitefaktor) für die stabilen (und einige instabile) Isotope aller Elemente mit einem Spin ungleich null.

IUPAC-Empfehlungen

NMR-Nomenklatur

S. Berger 2070–2083

NMR-Nomenklatur: Kernspineigenschaften und Konventionen für die Angabe chemischer Verschiebungen



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 2086

Autorenregister 2087

Inhalt der Schwesternzeitschriften der Angewandten 2084–2085

Stellenanzeigen 2069

Vorschau 2089