

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

M. S. Seo, J.-H. In, S. O. Kim, N. Y. Oh, J. Hong, J. Kim,*
L. Que, Jr.,* W. Nam*:

First Direct Evidence for Oxygen-Atom Exchange between Nonheme Oxoiron(IV) Complexes and Isotopically Labeled Water

DOI: 10.1002/ange.200353497

Online veröffentlicht: 2. April 2004

B. D. Gates, Q. Xu, V. R. Thalladi, T. Cao, T. Knickerbocker,
G. M. Whitesides*:

Shear Patterning of Microdominos: A New Class of Procedures for Making Micro- and Nanostructures

DOI: 10.1002/ange.200353009

Online veröffentlicht: 2. April 2004

S. Shima, E. J. Lyon, M. Sordel-Klippert, M. Kaufß, J. Kahnt,
R. K. Thauer,* K. Steinbach, X. Xie, L. Verdier, C. Griesinger*:

The Cofactor of the Iron-Sulfur Cluster Free Hydrogenase Hmd: Structure of the Light-Inactivation Product

DOI: 10.1002/ange.200353763

Online veröffentlicht: 5. April 2004

M. A. Gregory, S. Gaisser, R. E. Lill, H. Hong, R. M. Sheridan,
B. Wilkinson, H. Petkovic, A. J. Weston, I. Carletti, H.-L. Lee,
J. Staunton, P. F. Leadlay*:

Isolation and Characterization of Pre-rapamycin, the First Macrocyclic Intermediate in the Biosynthesis of the Immunosuppressant Rapamycin by *S. hygroscopicus*

DOI: 10.1002/ange.200453764

Online veröffentlicht: 2. April 2004

J. Sánchez-Quesada, A. Saghatelian, S. Cheley, H. Bayley,
M. R. Ghadiri*:

Single DNA Rotaxanes of a Transmembrane Pore Protein

DOI: 10.1002/ange.200453907

Online veröffentlicht: 5. April 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

Keine enantioselektive Reaktion im statischen Magnetfeld, kein Dokortitel — 2244 Meistgelesene Artikel 2003 — 2244

Bücher

Chemistry in Alternative Reaction
Media — 2245

Dave J. Adams, Paul J. Dyson,
Stewart J. Tavener

rezensiert von B. Cornils

Keynotes in Organic Chemistry — 2246

Andrew F. Parsons

rezensiert von S. Miltschitzky, B. König

Introduction to Nanotechnology — 2246

Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens

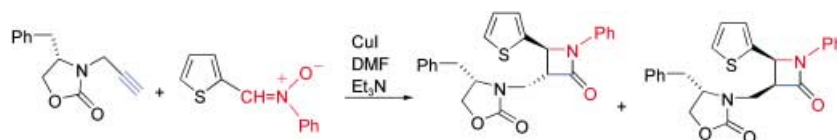
rezensiert von M. Steinhart

Highlights

Synthesemethoden

J. Marco-Contelles* — 2248–2250

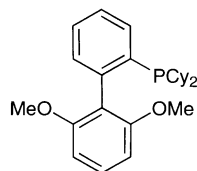
β -Lactam-Synthese durch die
Kinugasa-Reaktion



Eine Renaissance der β -Lactam-Synthese wurde von jüngsten Berichten über asymmetrische Kinugasa-Reaktionen ausgelöst (siehe Beispiel im Schema). Die

biologische Aktivität der Heterocyclen und ihre vielseitige Verwendbarkeit haben dieser Synthesemethode große Aufmerksamkeit eingebracht.

Designerliganden: Phosphan- und N-heterocyclische Carbenliganden ermöglichen die Suzuki-Miyaura-Kupplung von sterisch überfrachteten Arylchloriden und -bromiden zu Arylboronsäuren bei relativ niedrigen Pd-Beladungen und unter milden Bedingungen. In Gegenwart eines geeigneten Phosphanliganden (siehe z. B. Formel) können sogar die sperrigen 2,4,6-

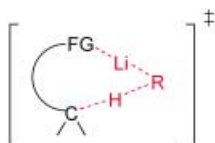


Triisopropylphenylhalogenide umgesetzt werden.

Kreuzkupplungen

M. Miura* _____ 2251 – 2253

Effiziente Katalysatorsysteme für die Suzuki-Miyaura-Kupplung durch rationales Ligandendesign



Interessant für Mechanismen und Synthesen: Der Komplex-induzierte Nähe-

rungeffekt (complex induced proximity effect, CIPE, siehe Formel) erklärt viele Aspekte der Reaktivität in der Carbanionchemie. Dieser Aufsatz fasst Indizien für eine Komplexbildung bei Deprotonierungen mit Organolithiumverbindungen zusammen. Viele neuere Synthesebeispiele zeigen das Potenzial des Konzepts.

Aufsätze

Lithierungen

M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus,* P. Beak* _____ 2256 – 2276

Jenseits thermodynamischer Acidität: der Komplex-induzierte Näherungseffekt (CIPE) bei Deprotonierungen



Suchen sie eine einfache Methode zum enantioselektiven Aufbau benzylicher Stereozentren mit Stickstoffsubstituenten? Dann ziehen Sie folgende bequeme Alternative zur asymmetrischen Hydrierung in Betracht: Die Kombination aus

CuH und einem enantiomerenreinen segphos-Liganden katalysiert die Reduktion von Arylketiminen bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten und mit ee-Werten (siehe Schema; TMDS = Tetramethyldisiloxan).

Zuschriften

Asymmetrische Synthesen

B. H. Lipshutz,* H. Shimizu 2278 – 2280

Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Hydro-silylations of Imines at Ambient Temperatures



Ein farbenfroher Schmetterling kann durch Ausfällen von Au-Nanopartikeln in transparenten Materialien in drei Dimensionen gemalt werden (siehe Bild). Die Fällung umfasst zwei Prozesse: Photoreduktion der Au-Ionen, induziert durch Femtosekunden-Laser-Einstrahlung, und Fällung der Au-Partikel durch Hitzebehandlung.

Nanotechnologie

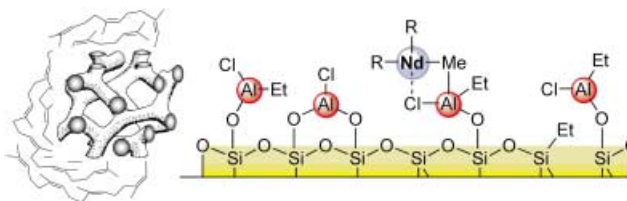
J. Qiu,* X. Jiang, C. Zhu, M. Shirai, J. Si, N. Jiang, K. Hirao _____ 2280 – 2284

Manipulation of Gold Nanoparticles inside Transparent Materials

Polymerisationskatalysatoren

A. Fischbach, M. G. Klimpel,
M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer,
R. Anwander* ————— 2284 – 2289

Stereospecific Polymerization of Isoprene
with Molecular and MCM-48-Grafted
Lanthanide(III) Tetraalkylaluminates



An peralkylierten Heterodimetallkomplexen $[Ln\{(\mu-R)_2(AlR_2)\}_3]$ ($R = Me, Et$) kann der Einfluss der Metallgröße in Ziegler-Mischkatalysatoren untersucht werden. Die binäre Katalysatorvorstufe

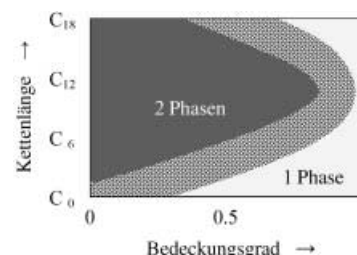
$[Nd(AlMe_3)_4]/Et_2AlCl$ und heterogene Einkomponentensysteme wie $[Nd(AlMe_3)_4]@Et_2AlCl@MCM-48$ (siehe Bild) überführen Isopren effizient in ein hochisotaktisches *cis*-Polymer (> 99 %).

Oberflächenchemie

H. Heinz, U. W. Suter* ——— 2289 – 2293

Surface Structure of Organoclays

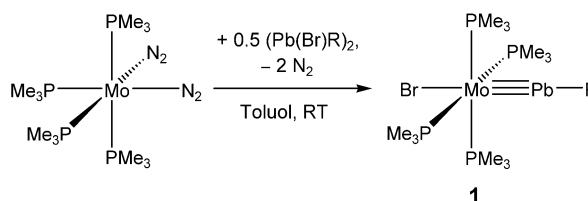
Sehr kurze und sehr lange Alkylketten bilden in Alkylammonium-Glimmer eine homogene Mischung mit Alkalimetallionen auf der Glimmeroberfläche; abweichend davon bevorzugen Ketten mittlerer Länge ($\approx C_{12}$) die Bildung von Inselstrukturen (siehe Bild). Diese Beobachtung wird im Detail beschrieben und thermodynamisch erklärt.



Gruppe-14-Verbindungen

A. C. Filippou,* H. Rohde,
G. Schnakenburg ————— 2293 – 2297

Triple Bond to Lead: Synthesis and Characterization of the Plumbidyne Complex *trans*- $[Br(PMe_3)_4Mo \equiv Pb-C_6H_3-2,6-Trip_2]$



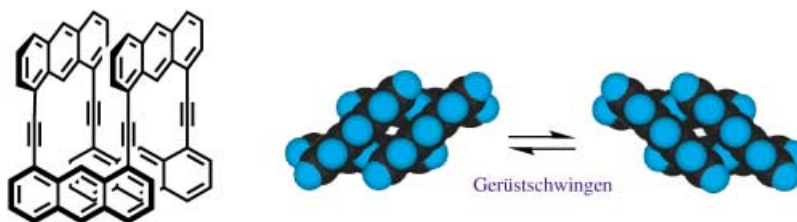
Aller guten Dinge sind drei: *cis*- $[Mo(N_2)_2(PMe_3)_4]$ reagiert mit $(Pb(Br)R)_2$ zum rotbraunen Plumbidylin-Komplex **1** (siehe Schema), der ersten Verbindung mit einer Dreifachbindung zu einem Hauptgruppenelement der 6. Periode. Die

Bindungssituation wird durch die sehr kurze Mo-Pb-Bindung (2.5495(8) Å) und die annähernd lineare Koordination am Bleiatom ($Mo-Pb-C_{Aryl}$ 177.8(2)°) in der Molekülstruktur von **1** bestätigt ($R = C_6H_3-2,6-Trip_2$, $Trip = C_6H_2-2,4,6-iPr_3$).

Aromatische Verbindungen

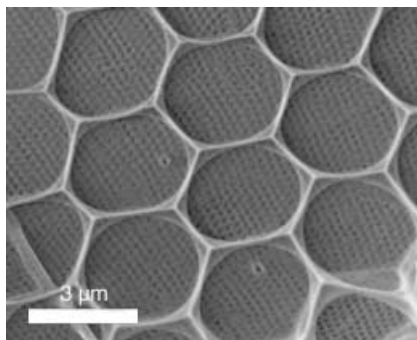
S. Toyota,* M. Goichi,
M. Kotani ————— 2298 – 2301

Macrocyclic 1,8-Anthrylene-Ethynylene Oligomers: Three-Dimensional π -Conjugated Architectures



Schwungvoll: Die Sonogashira-Kupplung wurde zur Synthese eines cyclischen Tetramers aus 1,8-Anthrylen- und Ethynylene-Einheiten genutzt. Dieses Tetramer nimmt eine rhombische Pris-

menstruktur ein und enantiomerisiert durch ein Gerüstschwingen (siehe Bild); die Energiebarriere dafür beträgt etwa 38 kJ mol^{-1} .



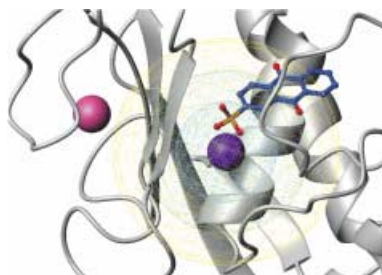
Die wunderschönen nanoskaligen Architekturen der Schalen von Diatomeen (die Zellwand von *Stephanopyxis turris* ist im Bild zu sehen) haben eine Hierarchie hexagonaler Silicatstrukturen als Hauptmotiv. Die Annahme, dass langkettige Polyamine – ein Bestandteil von Biosilicaten – an der Musterbildung beteiligt sind, wurde nun durch die Ergebnisse von In-vitro-Studien gestützt.

Nanostrukturen

M. Sumper* _____ 2301 – 2304

Biomimetic Patterning of Silica by Long-Chain Polyamines

Kleinere Proteinmengen genügen mit paramagnetischem Cobalt(II) statt diamagnetischem Zink(II) in der Matrix der Metalloproteinase MMP-12 für die Suche nach schwachen bindenden Wechselwirkungen zwischen Liganden und dem aktiven Zentrum eines Metalloproteins. Die ^1H -NMR-Spektroskopie liefert dann qualitative Informationen zur Orientierung des Liganden in dem katalytischen Zentrum, das das Ziel von Wirkstoffen ist (siehe Bild).

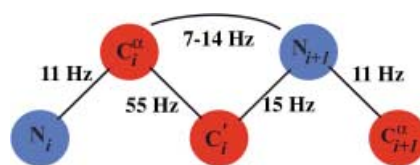


Liganden-Screening

I. Bertini,* M. Fragai, Y.-M. Lee, C. Luchinat, B. Terri _____ 2304 – 2306

Paramagnetic Metal Ions in Ligand Screening: The Co^{II} Matrix Metalloproteinase 12

Am Anfang aller NMR-spektroskopischen Standardverfahren zur Bestimmung von Proteinstrukturen steht die sequenzspezifische Zuordnung der Resonanzen der Polypeptidkette. Die Rückgrat-Signale können in einem Experiment zugeordnet werden, dessen Start- und Endpunkt ^{13}C -Kerne sind. Da nur Heterokerne beteiligt sind, bietet sich dieses Experiment



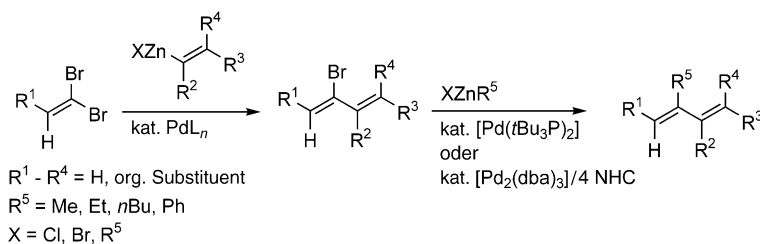
besonders dann an, wenn die Signale im ^1H -NMR-Spektrum stark verbreitert sind.

Aufklärung von Proteinstrukturen



I. Bertini,* L. Duma, I. C. Felli, M. Fey, C. Luchinat, R. Pierattelli, P. R. Vasos _____ 2307 – 2309

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



Die Liganden haben das Sagen: Pd-Katalysatoren mit $t\text{Bu}_3\text{P}$ -Liganden oder N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) unterbinden die Stereoisomerisierung fast

vollständig, sodass (Z)-2-Brom-1,3-diene effizient und selektiv methyliert oder alkyliert werden können (siehe Schema; dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone).

Selektive Dien-Synthese

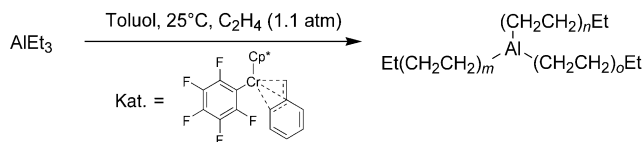
X. Zeng, M. Qian, Q. Hu, E.-i. Negishi* _____ 2309 – 2313

Highly Stereoselective Synthesis of (1E)-2-Methyl-1,3-dienes by Palladium-Catalyzed *trans*-Selective Cross-Coupling of 1,1-Dibromo-1-alkenes with Alkenylzinc Reagents

Oligomerisierungen

G. Mani, F. P. Gabbaï* — 2313–2316

A Neutral Chromium(III) Catalyst for the Living „Aufbaureaktion“



Ohne Aktivator vermittelt $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-Bn})]$ (Bn = Benzyl, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) die Aufbaureaktion zur Synthese linearer Alkyle unter Ethylen

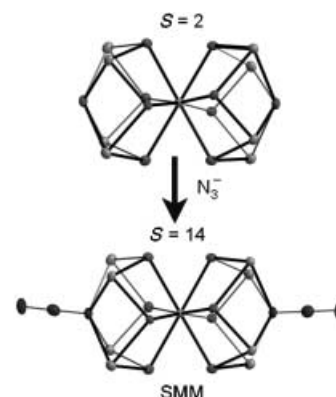
(siehe Schema). Die schmale Molekulargewichtsverteilung der Ethylenoligomere entspricht der Poisson-Verteilung, folglich findet eine lebende Polymerisation statt.

Einzelmolekül-Magnete

A. K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues,* S. P. Perlepes* — 2316–2320

A Nonanuclear Iron(II) Single-Molecule Magnet

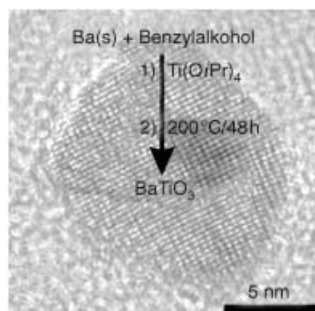
Aufgetakelt: Einen Grundzustand mit sehr hohem Spin (vermutlich $S = 14$) haben die ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zur Folge, die die ungewöhnlichen $\mu_4:\eta^1$ -Azidobridgen in einem neukernigen Fe^{II} -Komplex (siehe Bild) induzieren. Die Kombination aus hohem S -Wert und magnetischer Anisotropie der Eisen(II)-Zentren verleiht dieser einzigartigen Verbindung superparamagnetisches Verhalten. SMM = Einzelmolekülmagnet.



Perowskit-Nanopartikel

M. Niederberger,* N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti — 2320–2323

A General Soft-Chemistry Route to Perovskites and Related Materials: Synthesis of BaTiO_3 , BaZrO_3 , and LiNbO_3 Nanoparticles



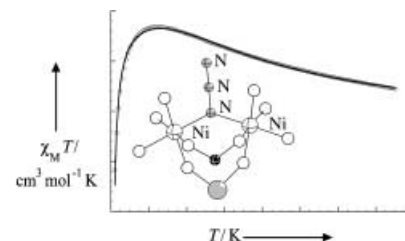
Generell anwendbar ist eine neue Herstellungsmethode für Perowskit- und verwandte Nanomaterialien. So reagierten Alkali- oder Erdalkalimetalle in Benzylalkohol mit Übergangsmetallalkoxiden zu Perowskit-Nanopartikeln. Nebenstehend ist die Synthese von BaTiO_3 -Nanokristallen vor dem Hochauflösungs-TEM-Bild eines Nanopartikels als Hintergrund abgebildet.

Polyoxometallate

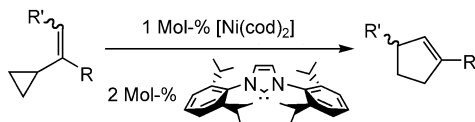
P. Mialane,* A. Dolbecq, E. Rivière, J. Marrot, F. Sécheresse — 2324–2327

A Polyoxometallate Containing the $\{\text{Ni}_2\text{N}_3\}$ Fragment: Ferromagnetic Coupling in a Ni^{II} μ -1,1-Azido Complex with a Large Bridging Angle

Hochgradig winklig: Durch Insertion eines Azidoliganden in ein Polyoxometallat entsteht $\text{KRB}_5[(\text{PW}_{10}\text{O}_{37})\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\mu\text{-N}_3)] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ mit ferromagnetischer Kopplung der Ni^{II} -Zentren (siehe Bild). Die $\{\text{Ni}(\mu\text{-1,1-N}_3)\text{Ni}\}$ -Einheit in diesem ersten einfach verbrückten Azido- Ni^{II} -Fragment zeichnet sich durch den größten bekannten Ni-N-Ni-Winkel (129.3°) aus. Das deutet darauf hin, dass – unabhängig vom Winkel der verbrückenden Einheit – in allen μ -1,1-Azido-



komplexen ferromagnetische Kopplung vorliegt.



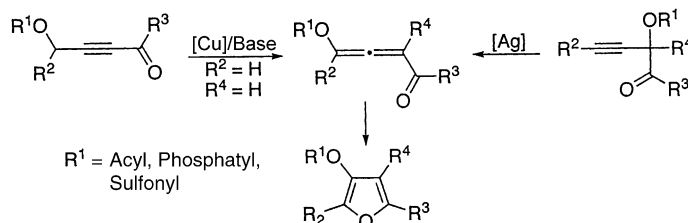
Aufblasbare Ringe: Niedervalente Ni^0 -Katalysatoren mit N-heterocyclischen Carbenliganden isomerisieren aktivierte und nichtaktivierte Vinylcyclopropane.

Unter milden Bedingungen werden die entsprechenden substituierten Cyclopentene in hohen Ausbeuten erhalten (siehe Schema, cod = Cycloocta-1,5-dien).

Umlagerungen

G. Zuo, J. Louie* 2327–2329

Highly Active Nickel Catalysts for the Isomerization of Unactivated Vinyl Cyclopropanes to Cyclopentenenes



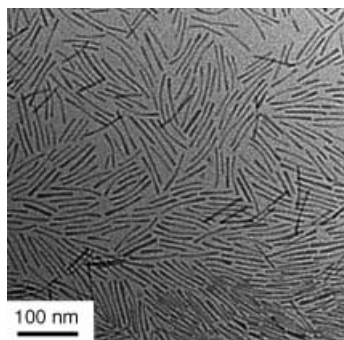
Wandergruppen: Die Kombination einer neuartigen 1,2-Wanderung von Acyloxy-, Phosphatyloxy- oder Sulfonyloxygruppen in Allenysystemen mit der übergangsmetallkatalysierten Cycloisomerisierung

ermöglicht die effiziente und selektive Synthese von Regioisomeren tri- und tetrasubstituierter Furane mit einer Acyloxy-, Phosphatyloxy- bzw. Sulfonyloxyfunktion.

Synthese von Furanen

A. W. Sromek, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan* 2330–2332

A Novel 1,2-Migration of Acyloxy, Phosphatyloxy, and Sulfonyloxy Groups in Allenes: Efficient Synthesis of Tri- and Tetrasubstituted Furans



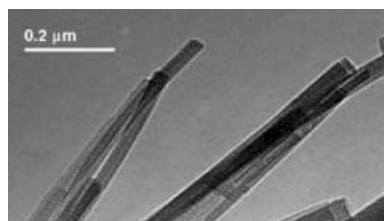
Eiserne Stäbchen: Magnetische Eisenphosphid (Fe_2P)-Nanostäbe (siehe Bild) wurden durch thermische Zersetzung einer kontinuierlich zugeführten $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ /Triäthylphosphan-Mischung erhalten. Die Größe der Nanostäbe kann durch geringfügige Änderungen der experimentellen Bedingungen gezielt variiert werden.

Nanostäbe

J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, H. M. Park, T. Hyeon* 2332–2335

Novel Synthesis of Magnetic Fe_2P Nanorods from Thermal Decomposition of Continuously Delivered Precursors using a Syringe Pump

Auf Draht: Nanodrähte des Titandioxid-Polymorphs TiO_2 -B erhält man direkt und in hohen Ausbeuten durch Hydrothermalreaktion von NaOH mit TiO_2 -Anatas, Waschen mit Säure und anschließende Wärmebehandlung (siehe Bild). Die TiO_2 -B-Nanodrähte können reversibel mit Li^+ -Ionen oder Elektronen beladen und damit in Ionen- bzw. Elektronenleiter umgewandelt werden.



Nanomaterialien

A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce* 2336–2338

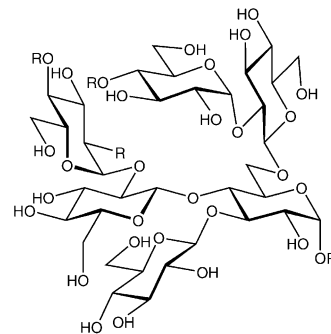
TiO_2 -B Nanowires

Kohlenhydrat-Strukturen

K. Lycknert, P. Edebrink,
G. Widmalm* — 2338 – 2340

A Conformational Carbohydrate Scaffold
is Present in the Short-Chain Lipopoly-
saccharides of *Moraxella catarrhalis*

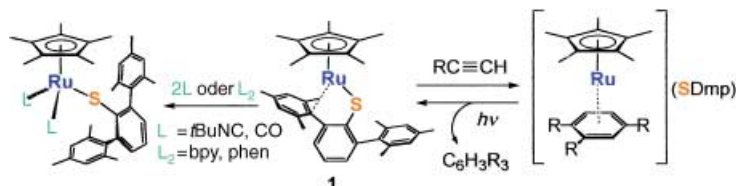
Im Sechserpack: Sechs Hexose-Einheiten
verleihen der dreidimensionalen Struktur
von Lipopolysacchariden des pathogenen
Bakteriums *M. catarrhalis* die gewünschte
Konformation (siehe Bild). Die verschie-
denen Serotypen von *M. catarrhalis* unter-
scheiden sich durch zusätzliche Zucker-
einheiten und unterschiedliche Monosac-
charide in den Ketten.



Ruthenium-Thiolat-Komplexe

Y. Ohki, H. Sadohara, Y. Takikawa,
K. Tatsumi* — 2340 – 2343

A Half-Sandwich Ruthenium(II) Complex
Containing a Coordinatively Unsaturated
2,6-Dimesitylphenyl Thiolate Ligand



Der elektronenarme Rutheniumkomplex
[Cp*Ru(SDmp)] (**1**; SDmp = 2,6-Dimesi-
tylphenylthiolat, Cp* = η^5 -C₅Me₅) stabi-
liert sich durch die Koordination des C_{ipso}-
Atoms einer SDmp-Mesitylgruppe. Aus **1**
können auf zweierlei Weise koordinativ

ungesättigte Spezies generiert werden:
Die Labilität von C_{ipso} ermöglicht Reaktio-
nen mit Liganden L, die reversible Disso-
ziation/Assoziation des SDmp-Liganden
führt zur regioselektiven Cyclotrimerisie-
rung substituierter Alkine (siehe Schema).

Totalsynthesen

T. J. Donohoe,* H. O. Sintim, L. Sisangia,
J. D. Harling — 2343 – 2346

An Efficient Synthesis of
Lactacystin β -Lactone



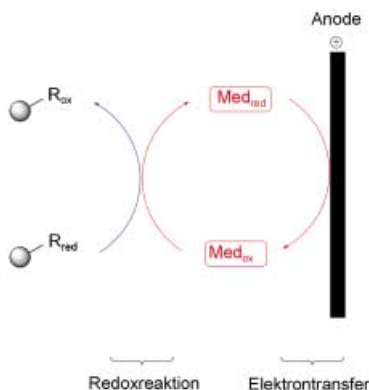
Ein Schlüsselschritt der Synthese von
Lactacystin- β -lacton (**3**), einem Inhibitor
des 20S-Proteasoms, ist die ammoniak-
freie reduktive Aldolreaktion des Pyrrols **1**
zu **2** mit vollständiger *anti*-Selektivität.
Diese Route liefert **3** in nur 13 Stufen mit

14% Gesamtausbeute. Dass die Methyl-
gruppe an C4 in einem späten stereose-
lektiven Schritt eingeführt wird, ist wichtig
für die Herstellung von Analoga. Boc =
tert-Butyloxycarbonyl.

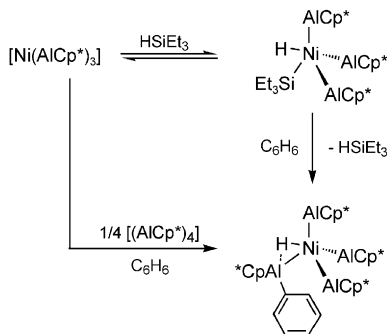
Festphasensynthese

S. Nad, R. Breinbauer* — 2347 – 2349

Elektroorganische Synthese an der
festen Phase mit Polymerkügelchen
als Trägermaterial



Trickreich! Ein indirekter Ansatz ermög-
licht erstmals, elektroorganische Reaktio-
nen an der festen Phase mit kommerziel-
len Polystyrolharzen durchzuführen (siehe
Bild; Med = Redoxkatalysator). Diese
Strategie kann in mehrstufigen Fest-
phasensynthesen angewendet werden.

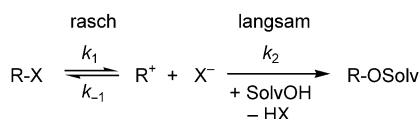


So exotisch wie die Titelkomplexe sind, so klassisch ist das Konzept, das die Richtung zur Generierung reaktiver, ungesättigter Intermediate $[\text{M}(\text{ER})_n]$ ($\text{M} = \text{d-Block-Metall}$; $\text{E} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{R} = \text{Cp}^*, \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, u. ä.) und damit zur weiteren Entfaltung ihrer neuartigen Chemie weist. Das Beispiel $[\text{Ni}(\text{AlCp}^*)_3]$ zeigt die Vielfalt möglicher Reaktionen (siehe Schema).

C-H- und Si-H-Aktivierung

T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer* 2349–2352

AlCp* als Steuerligand:
C-H- und Si-H-Bindungsaktivierung:
am reaktiven Intermediat $[\text{Ni}(\text{AlCp}^*)_3]$



Carbokationen können sich bei Solvolysen anreichern! Der Befund, dass die rasche Ionisation gefolgt von einem langsamen Abfangen des Carbokations R^+ ein Merkmal vieler Solvolyse-Reaktionen ist, erfordert eine Revision der üblicherweise formulierten Energieprofile dieser Reaktionen.

Reaktionskinetik

B. Denegri, S. Minegishi, O. Kronja, H. Mayr* 2353–2356

$\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen mit inversen Geschwindigkeitsprofilen



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

Die Aprilhefte 2004 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 13: 17. März · Heft 14: 24. März · Heft 15: 30. März · Heft 16: 6. April

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister 2358

Autorenregister 2359

Bezugsquellen A39–A42

Vorschau 2361