

## Angewandte EarlyView®

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

B. Zheng, J. D. Tice, L. S. Roach, R. F. Ismagilov\*:

**A Droplet-Based, Composite PDMS/Glass Capillary Microfluidic System for Evaluating Protein Crystallization Conditions by Microbatch and Vapor-Diffusion Methods with On-Chip X-Ray Diffraction**

DOI: 10.1002/ange.200453974

Online veröffentlicht: 13. April 2004

M. A. C. Broeren, J. L. J. van Dongen, M. Pittelkow, J. B. Christensen,

M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer\*:

**Multivalency in the Gas Phase: The Study of Dendritic Aggregates by Mass Spectrometry**

DOI: 10.1002/ange.200453707

Online veröffentlicht: 5. April 2004

S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma,\* J. M. López Nieto,  
V. F. Puntes:

**Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude**

DOI: 10.1002/ange.200353570

Online veröffentlicht: 13. April 2004

M. Kellermann, W. Bauer, A. Hirsch,\* B. Schade, K. Ludwig,  
C. Böttcher\*:

**Die erste Beschreibung einer strukturdefinierten Micelle**

DOI: 10.1002/ange.200353510

Online veröffentlicht: 2. 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.

## Tagungsberichte

Tagung über Organische Chemie in Tateshina — 2376–2377 J. Otera

## Bücher

Handbook of Spectroscopy — 2378 Günter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh

rezensiert von J. Popp

Handbook of Commercial Catalysts — 2378 Howard F. Rase

rezensiert von B. Cornils

## Highlights

### Nanoröhren

O. Vostrowsky, A. Hirsch\* — 2380–2383

Molekulare Erbsenschoten als supramolekulare Kohlenstoffallotrope

### Supramolekulare Kohlenstoffallotrope

entstehen, wenn einwandige Kohlenstoffnanoröhren mit C<sub>60</sub>-Molekülen gefüllt werden (siehe Bild). Ähnliche „molekulare Erbsenschoten“ werden z. B. durch Füllen mit endohedralen Fullerenzomplexen und Metallocenen gebildet. Auch supramole-



kulare Nanoröhren, die aus Porphyrinen aufgebaut sind, können C<sub>60</sub>-„Erbsen“ einkapseln.

## Essays

### Umweltschutz

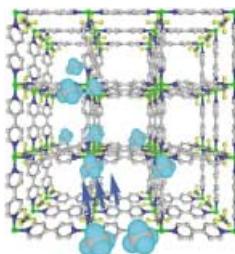
C. Djerassi\* — 2384–2386

Chemikaliensicherheit in einer verletzlichen Welt – ein Manifest

### Einen unkonventionellen Vorschlag

unterbreitet Carl Djerassi in seinem Essay, um das Verständnis in den Industrieländern für die Probleme der Entwicklungsländer vor allem beim verantwortungsbewussten Umgang mit Chemikalien und bei der Suche nach angepassten

Umweltschutzmaßnahmen zu verbessern: ein chemisch-soziales Servicekorps aus Doktoranden, Postdoktoranden undgraduierten Studenten der Industrieländer, das mit Kollegen in Entwicklungsländern Projekte bearbeitet.

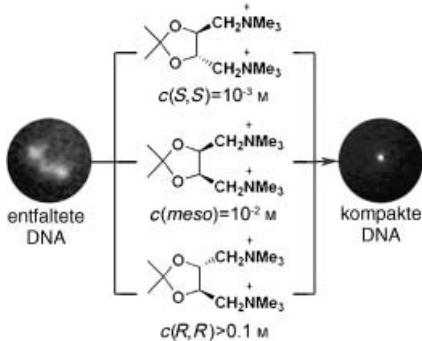
**Aufsätze**

**Nanospace-Labors:** Neben den gut etablierten Anwendungen in der Stofftrennung und -speicherung (siehe Bild) und der heterogenen Katalyse gewinnen poröse Koordinationspolymere zunehmend Bedeutung als nanometergroße Reaktionsräume zur Synthese niederdimensionaler Aggregate. Der Aufsatz fasst den gegenwärtigen Stand der Forschungen zusammen.

**Nanospace-Engineering**

S. Kitagawa,\* R. Kitaura,  
S.-i. Noro \_\_\_\_\_ 2388–2430

Funktionale poröse Koordinationspolymere

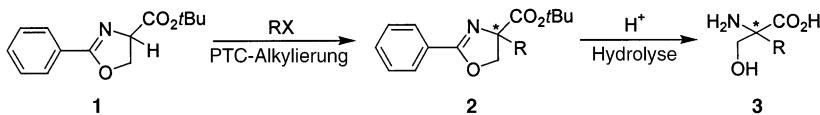


**Die Konformationsänderung von T4-DNA** von einem gestreckten Knäuel in einen kompakten Globulus in Gegenwart der gezeigten stereoisomeren S,S-, R,R- und meso-Dikationen wurde fluoreszenzmikroskopisch verfolgt. Die S,S- und R,R-Isomere haben stark unterschiedliche Kompaktierungsaktivitäten, aber ähnliche DNA-Bindungspotenziale. Der DNA-Kompaktierungsprozess scheint somit chiral diskriminierend zu sein.

**Zuschriften****Biologische Chemie**

A. A. Zinchenko,\* V. G. Sergeyev,  
V. A. Kabanov, S. Murata,\*  
K. Yoshikawa \_\_\_\_\_ 2432–2435

Stereoisomeric Discrimination in DNA Compaction



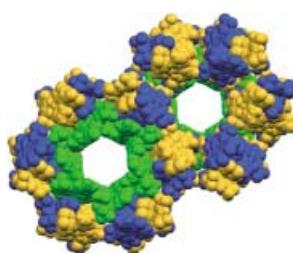
**Eine einfache Synthese** der chiralen  $\alpha$ -Alkylserine **3** gelingt durch die asymmetrische Alkylierung der Substrate **1** mit Alkylhalogeniden (RX) unter Phasentransferkatalyse (PTC) und die anschließende saure Hydrolyse der Alkylierungs-

produkte **2**. Die Phenylloxazolin-Einheit steigert die Acidität des Ester- $\alpha$ -Protons und ist zugleich eine hervorragende Schutzgruppe für sowohl die Amino- als auch die Hydroxyfunktion des Serinesters.

**Phasentransferkatalyse**

S.-s. Jew,\* Y.-J. Lee, J. Lee, M. J. Kang,  
B.-S. Jeong, J.-H. Lee, M.-S. Yoo, M.-J. Kim,  
S.-h. Choi, J.-M. Ku,  
H.-g. Park\* \_\_\_\_\_ 2436–2439

Highly Enantioselective Phase-Transfer-Catalytic Alkylation of 2-Phenyl-2-oxazoline-4-carboxylic Acid *tert*-Butyl Ester for the Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Alkyl Serines



**Kupfer(II)-Komplexe** mit dem Dipyrromethen-Liganden bilden molekulare Sechsecke (grün) und Doppelhelix-Koordinationspolymere (blau und gelb) innerhalb eines einzigen, durch Selbstsegregation von  $\text{CF}_3$ -Gruppen organisierten Kristallgitters.

**Supramolekulare Chemie**

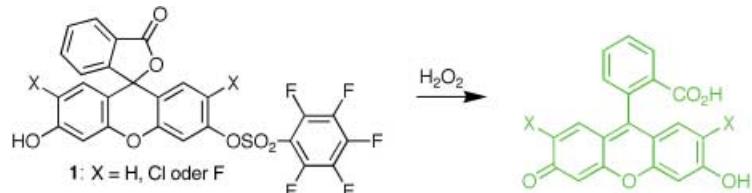
S. R. Halper, S. M. Cohen\* – 2439–2442

Self-Assembly of Two Distinct Supramolecular Motifs in a Single Crystalline Framework

## Fluoreszenzsonden

H. Maeda,\* Y. Fukuyasu, S. Yoshida,  
M. Fukuda, K. Saeki, H. Matsuno,  
Y. Yamauchi, K. Yoshida, K. Hirata,  
K. Miyamoto **2443–2445**

Fluorescent Probes for Hydrogen Peroxide Based on a Non-Oxidative Mechanism



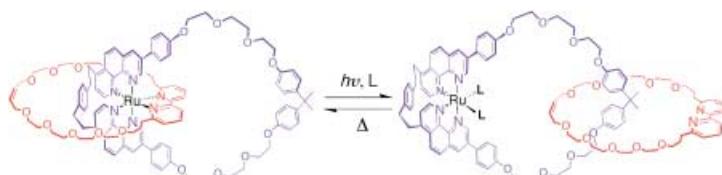
**Die hochselektive Detektion** von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht auf der Desulfonylierung von **1** zum Fluorescein-Derivat nach einem nichtoxidativen Mechanismus. Mit dieser

Methode wurde die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Algenzellen untersucht; dabei kamen Acetylderivate von **1** als Fluoreszenzsonden zum Einsatz.

## Molekulare Funktionseinheiten

P. Mobian, J.-M. Kern,  
J.-P. Sauvage\* **2446–2449**

Light-Driven Machine Prototypes Based on Dissociative Excited States: Photoinduced Decoordination and Thermal Recoordination of a Ring in a Ruthenium(II)-Containing [2]Catenane



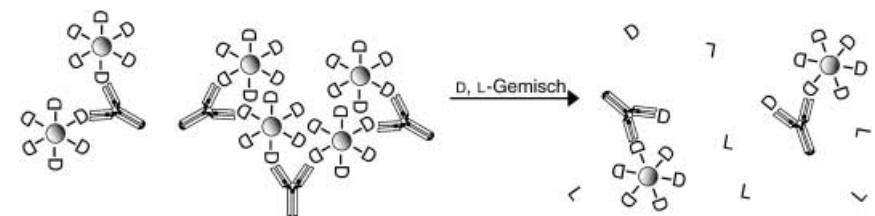
**Ein deutlicher Unterschied** wurde bei der Photochemie von [2]Catenanen mit einem komplexierten Ruthenium(II)-Zentrum festgestellt. Die photochemischen Reaktionen führen über einen stark dissoziativen angeregten Ligandenfeldzustand zur

Dekoordination und Translokation des kleineren Rings (siehe Beispiel,  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{Cl}^-$ ), wobei die Geschwindigkeit von der Ringgröße abhängt. Die Rückreaktion wird thermisch induziert.

## MRI-Detektion von Enantiomeren

A. Tsourkas, O. Hofstetter, H. Hofstetter,  
R. Weissleder,  
L. Josephson\* **2449–2453**

Magnetic Relaxation Switch Immuno-sensors Detect Enantiomeric Impurities



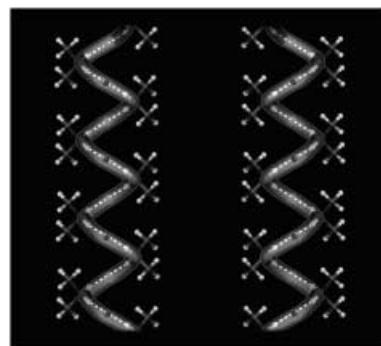
**Reinheitskontrolle:** Die Selbstorganisation von magnetischen Nanopartikelsensoren in Gegenwart stereoselektiver Antikörper verringert die T2-Relaxationszeiten der Protonen in der Umgebung. Verunreinigung durch das andere Enantiomer

führt dazu, dass die Bindung im Antikörper/Magnet-Sensor gelöst wird und die T2-Relaxationszeit steigt (siehe Bild). Der Prozess kann durch Magnetresonanz-Imaging (MRI) beobachtet werden.

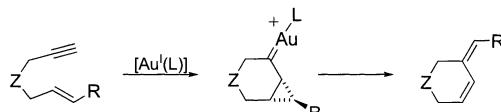
## Schichtverbindungen

Y. Song, J. Yu,\* Y. Li, G. Li,  
R. Xu\* **2453–2456**

Hydrogen-Bonded Helices in the Layered Aluminophosphate  $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2[\text{Al}_2(\text{H}-\text{PO}_4)(\text{PO}_4)_2]$



**Solvothermale kombinatorische Chemie** ermöglicht die Synthese des Aluminophosphats  $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2[\text{Al}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2]$  mit Schichtstruktur. Die makroanionischen Schichten aus alternierenden  $\text{AlO}_4^-$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern, die ein 4.8-Netz bilden, sind entlang der  $c$ -Achse in einer ABCD-Sequenz gestapelt. Die  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen zwischen den anorganischen Schichten bilden durch Wechselwirkungen mit terminalen  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen links- und rechtsgängige Helices (siehe Bild) entlang der  $b$ -Achse.



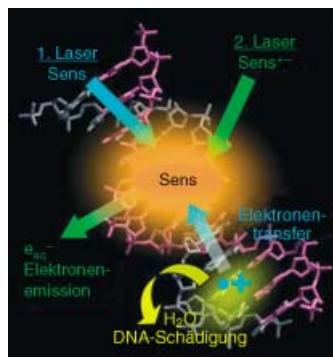
**So gut wie Gold:** Alkinophile kationische Gold(I)-Komplexe sind sehr aktive Katalysatoren für Reaktionen von Eninen, die ausschließlich über (Cyclopropyl)carben-komplexe als Zwischenstufen verlaufen

(siehe Schema). Mit diesen Katalysatoren wurden die ersten endocyclischen Skelett-Umlagerungen unter milden Bedingungen beobachtet.

## Cyclisierungen

C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz,  
E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas,  
A. M. Echavarren\* — **2456–2460**

Cationic Gold(I) Complexes: Highly Alkynophilic Catalysts for the *exo*- and *endo*-Cyclization of Enynes



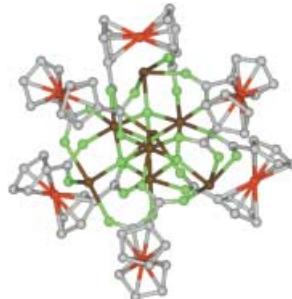
Eine Kombination von Zweifarben-Doppelpulsen bewirkt eine hoch effiziente DNA-Schädigung. Der erste Laserpuls erzeugt  $\text{Sens}^-$  ( $\text{Sens}$  = Photosensibilisator) und  $\text{DNA}^+$ , der zweite löst die Emission eines Elektrons aus  $\text{Sens}^-$  aus und macht damit die Reaktion irreversibel.

## DNA-Schäden

K. Kawai,\* X. Cai, A. Sugimoto, S. Tojo,  
M. Fujitsuka, T. Majima\* — **2460–2463**

Two-Color Two-Laser DNA Damaging

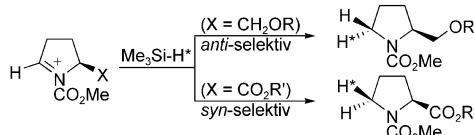
**Desalkylierung von  $n\text{Bu}_2\text{SnO}$  mit 1,1'-Ferrocendicarbonsäure** führt zu einem gemischtvalemnten  $\text{Sn}_4^{II}\text{-Sn}_4^{III}\text{O}_4$ -Cluster. Der kubische Zinn-Sauerstoff-Kern ist mit sechs Ferroceneinheiten über zwölf Carboxylatbrücken so verbunden, dass die Eisenzentren die Ecken eines regulären Oktaeders besetzen (siehe Struktur).



## Clusterverbindungen

G.-L. Zheng, J.-F. Ma,\* Z.-M. Su, L.-K. Yan,  
J. Yang, Y.-Y. Li, J.-F. Liu — **2463–2465**

A Mixed-Valence Tin–Oxygen Cluster Containing Six Peripheral Ferrocene Units



**„Seitenwechsel“ für die Selektivität:** Theoretischen Studien zufolge bestimmen sterische Abstoßung (oben) oder anziehende Wechselwirkungen (unten)

zwischen unterschiedlichen Seitenketten und dem Silan-Nukleophil die Diastereo-selektivität von Hydrosilylierungen chiraler cyclischer Iminium-Intermediate.

## Analyse von Übergangszuständen

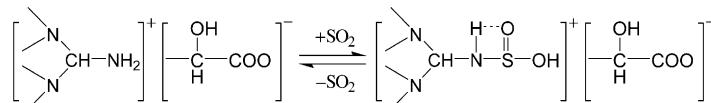
M. Oba,\* S. Koguchi, K. Nishiyama,\*  
D. Kaneno, S. Tomoda\* — **2466–2469**

Origin of Diastereoselection in the Hydrosilylation of Chiral N-Acyliminium Intermediates Derived from Pyroglutamic Acid

## Gasentschwefelung

W. Wu, B. Han,\* H. Gao, Z. Liu, T. Jiang,  
J. Huang ————— 2469–2471

Desulfurization of Flue Gas: SO<sub>2</sub> Absorption by an Ionic Liquid



**Die ionische Flüssigkeit** (1,1,3,3-Tetramethylguanidinium)lactat absorbiert unter Normalbedingungen effizient SO<sub>2</sub> aus Abgas (siehe Reaktionsgleichung). Das SO<sub>2</sub> wird durch Anlegen von Vakuum oder

durch Erhitzen desorbiert, und die ionische Flüssigkeit kann wiederverwendet werden. Diese Methode könnte sich zur Reinigung SO<sub>2</sub>-haltiger Gasgemische eignen.

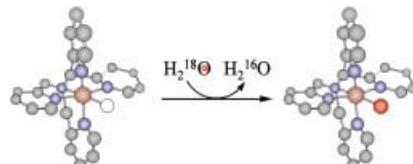


## Nichthäm-Eisenkomplexe

M. S. Seo, J.-H. In, S. O. Kim, N. Y. Oh,  
J. Hong, J. Kim,\* L. Que, Jr.,\*  
W. Nam\* ————— 2471–2474

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

Beweise dafür, dass Nichthäm-Oxo-eisen(IV)-Komplexe ihre Sauerstoffatome mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O austauschen, wurden erstmals aus den Elektrospray-Ionisations-Massenspektren von Oxo-eisen(IV)-Spezies erhalten. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffatom-Austauschs hängt deutlich von der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Konzentration und der Reaktionstemperatur ab, nicht aber von der

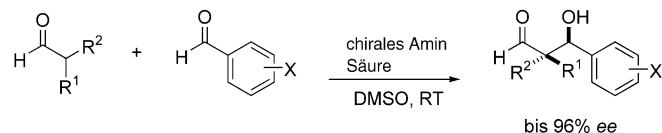


Gegenwart eines *trans*-ständigen axialen Liganden (siehe Schema).

## Organokatalyse

N. Mase, F. Tanaka,\*  
C. F. Barbas III\* ————— 2474–2477

Synthesis of β-Hydroxyaldehydes with Stereogenic Quaternary Carbon Centers by Direct Organocatalytic Asymmetric Aldol Reactions



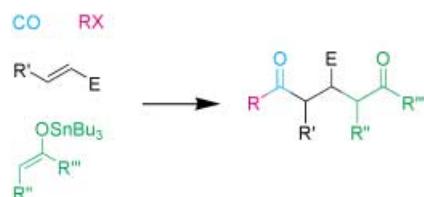
Mit einem Fluoreszenzdetektor wurden Katalysatorsysteme aus chiralen Aminen und Säuren für asymmetrische direkte Aldolreaktionen von α,α-Dialkylaldehyden mit Arylaldehyden identifiziert (siehe

Schema). Der optimierte Katalysator lieferte das α,α-Dimethyl-Aldolprodukt aus Isobutyraldehyd und *p*-Nitrobenzaldehyd mit 92 % Ausbeute und 96 % ee. (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl; X = NO<sub>2</sub>, CN, Br, Cl, OMe, H)

## Synthese von Diketonen

K. Miura, M. Tojino, N. Fujisawa,  
A. Hosomi,\* I. Ryu\* ————— 2477–2479

Cascade Carbonylation Methods Leading to β-Diketones and β-Functionalized δ-Diketones

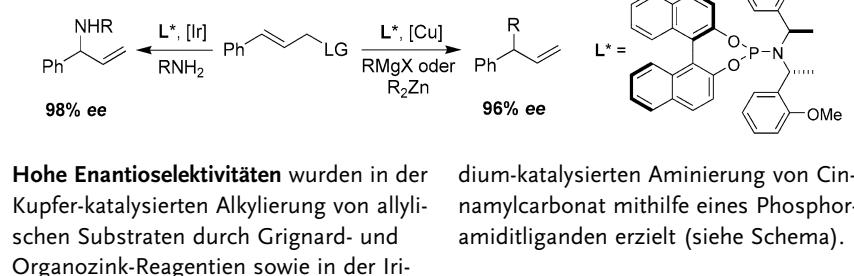


Nach einem Radikalketten-Mechanismus verläuft eine intermolekulare Reaktionskaskade, in der sich Alkylhalogenide, CO, elektronenarme Alkene und Stannylenolate in hohen Ausbeuten zu den Vierkomponenten-Kupplungsprodukten zusammenlagern (siehe Schema). Mehrere in 3-Stellung substituierte 1,5-Diketone wurden auf diese Weise hergestellt.

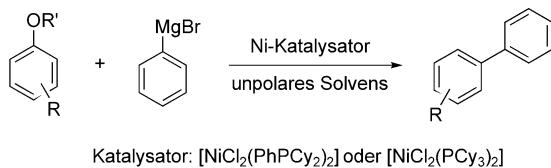
## Asymmetrische Katalyse

K. Tissot-Croset, D. Polet,  
A. Alexakis\* ————— 2480–2482

A Highly Effective Phosphoramidite Ligand for Asymmetric Allylic Substitution



diium-katalysierten Aminierung von Cinnamylcarbonat mithilfe eines Phosphoramiditliganden erzielt (siehe Schema).



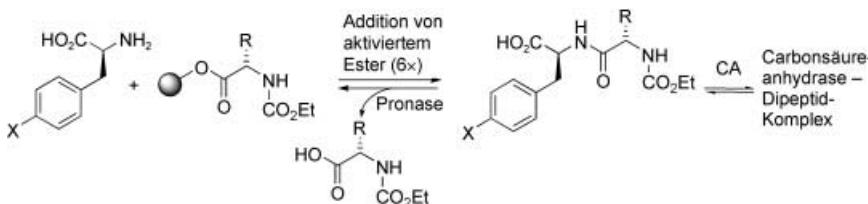
**Nachschub für die Biaryl-Synthese:**  
Aromatische Ether reagieren in einer Ni-katalysierten Kreuzkupplung mit Aryl-Grignard-Reagentien in ausgezeichneten

Ausbeuten zu unsymmetrischen Biarylen (siehe Schema). Die Wahl des Nickel-Katalysators und des Lösungsmittels ist für hohe Umsätze entscheidend.

### Biaryl-Synthese

J. W. Dankwardt\* 2482–2486

Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Grignard Reagents with Aromatic Alkyl Ethers: An Efficient Synthesis of Unsymmetrical Biaryls



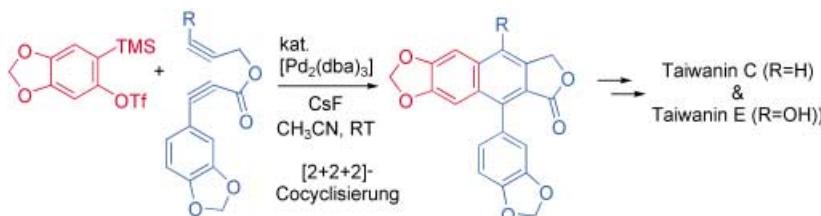
**Schutz vor Enzymen:** Eine irreversible wässrige Festphasenpeptidkupplung führte zu einer Bibliothek aus acht Dipeptiden, die durch irreversible proteasekatalysierte Hydrolyse wieder zerstört werden. Dipeptide, die einen Komplex mit

Carbonsäureanhydrase bilden, sind gegen Abbau geschützt. Durch wiederholte Addition des aktivierten Esters wurde nach sechs Zyklen ausschließlich das am stärksten koordinierende Dipeptid ( $> 100:1$ ) in 29% Ausbeute erhalten.

### Selektive Bindung

A. D. Corbett, J. D. Cheeseman,  
R. J. Kazlauskas,\*  
J. L. Gleason\* 2486–2490

Pseudodynamic Combinatorial Libraries: A Receptor-Assisted Approach for Drug Discovery



**3 in 1:** Am Aufbau des Arylnaphthalin-Gerüsts durch  $\text{Pd}^0$ -katalysierte  $[2+2+2]$ -Cocyclisierung von Diinen mit Arinen sind in einem Schritt drei C-C-Kupplungen beteiligt (siehe Schema,

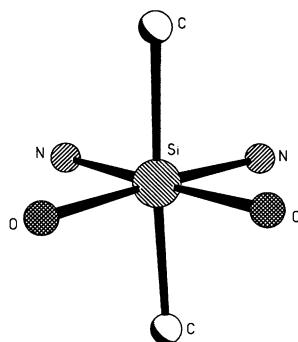
R = CON(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, dba = Dibenzylidenacetone). Diese Cocyclisierung war der Schlüsselschritt in der Totalsynthese der Arylnaphthalinlignane Taiwanin C und E.

### Biaryl-Verbindungen

Y. Sato,\* T. Tamura,  
M. Mori\* 2490–2494

Arylnaphthalene Lignans through Pd-Catalyzed  $[2+2+2]$  Cocyclization of Arynes and Diynes: Total Synthesis of Taiwanins C and E

**Silicium verschafft sich Raum:** In der Koordinationssphäre von hexakoordinierten Organosilanen mit O- und N-Donoratomen (siehe Ausschnitt) gelingt eine beachtliche Aktivierung der Si-C-Bindung in einem solchen Ausmaß, dass sich bei Bestrahlung mit UV-Licht unter Umlagerung eines Organosubstituenten penta-koordinierte Siliciumkomplexe bilden.



### Si-C-Aktivierung

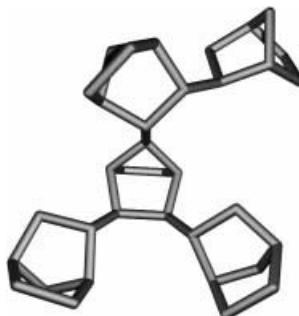
J. Wagler, T. Doert,  
G. Roewer\* 2495–2498

Synthese von Aminen aus Iminen in der Koordinationssphäre von Silicium – eine überraschende Photoumlagerung von hexakoordinierten Organosilanen

## Polymerisationsmechanismen

C. Karafolidis, H. Hermann, A. Rufińska  
B. Gabor, R. J. Mynott, G. Breitenbruch,  
C. Weidenthaler, J. Rust, W. Joppek,  
M. S. Brookhart, W. Thiel,  
G. Fink\* **2498–2500**

Metallocenkatalysierte C7-Verknüpfung  
in der Hydroooligomerisierung von  
Norbornen durch  $\sigma$ -Bindungs-Metathese:  
Einblick in die Mikrostruktur von  
Polynorbornen

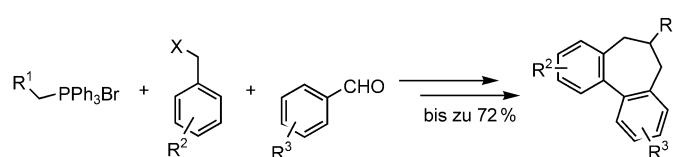


**Ungewöhnlich verknüpft:** Die Zirconocen-katalysierte Hydroooligomerisierung von Norbornen verläuft unter  $\sigma$ -Bindungs-Metathese mit 2-exo,7'-syn-Verknüpfung (siehe z. B. das Pentamer). Die Oligomere wurden durch Gaschromatographie, NMR-Spektroskopie, Röntgenkristallographie und Dichtefunktionalrechnungen charakterisiert.

## Cyclisierungen

B. Kramer, S. R. Waldvogel\* **2501–2503**

Hochmodularer Aufbau unterschiedlich substituierter Dihydrodibenzo[*a,c*]cycloheptene: ein schneller und effizienter Zugang zu Derivaten des 2,2'-Cyclo-7,8'-neolignans



Eine außergewöhnliche Variationsbreite wird durch den hochmodularen Aufbau von 1,3-Diarylpropanen in einer Eintopf-synthese erreicht. Diese reagieren anschließend in einer  $\text{MoCl}_5$ -vermittelten

oxidativen Cyclisierung in exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Dihydrodibenzo[*a,c*]cycloheptenen (siehe Schema).

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

## Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

23/2004 19. Mai      Erscheinungstermin: 7. Juni  
24/2004 26. Mai      Erscheinungstermin: 14. Juni

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung:

Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65

Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

## Service

**Stichwortregister** **2504**

**Autorenregister** **2505**

**Vorschau** **2507**

## Berichtigung

Der Titel der Zuschrift von T. Carell et al. in *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1878–1880 ist

falsch. Der richtige Titel lautet: „Excess Electron Transfer Driven DNA Repair

Does Not Depend on the Transfer Direction“.

## Entschuldigung

In der Zuschrift „Denitrogenation of Transportation Fuels by Zeolites at Ambient Temperature and Pressure“ von A. J. Hernández-Maldonado und R. T. Yang (*Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1022–1024) präsentierten die Autoren ein Schema im Inhaltsverzeichnis, das dem einer verwandten Veröffentlichung

weitgehend gleicht.<sup>[1]</sup> Beide Abbildungen unterscheiden sich nur in der Darstellung des Adsorbatmoleküls (Pyrrol bzw. Thiophen). In beiden Fällen findet eine  $\pi$ -Komplexierung mit dem Cu<sup>1</sup>-Y-Zeolithen statt, entsprechend einer Denitrogenierung oder Desulfurierung. Wenngleich Thematik und Ergebnisse unterschiedlich

sind, entschuldigen sich die Autoren dafür, die Veröffentlichungen nicht gegenseitig zitiert zu haben.

[1] A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 992–993.