

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Zuschriften sowie eine Reihe von hier nicht aufgeführten Aufsätzen, Highlights und Essays sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Early View.

J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel*:

Al₅₀C₁₂₀H₁₈₀: Eine Pseudofullerenhülle aus 60 Kohlenstoffatomen und 60 Methylgruppen schützt einen Clusterkern aus 50 Aluminiumatomen

DOI: 10.1002/ange.200453754

Online veröffentlicht: 6. Mai 2004

T. Kato, C. A. Reed*:

Putting *tert*-Butyl Cation in a Bottle

DOI: 10.1002/ange.200453931

Online veröffentlicht: 6. Mai 2004

Y. Chen, M. Wang, C. Mao*:

An Autonomous DNA Nanomotor Powered by a DNA Enzyme

DOI: 10.1002/ange.200453779

Online veröffentlicht: 6. Mai 2004

R. E. Looper, R. M. Williams*:

A Concise Asymmetric Synthesis of the Marine Hepatotoxin 7-Epicylindrospermopsin

DOI: 10.1002/ange.200454208

Online veröffentlicht: 6. Mai 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.

Nachruf

Hugh Christopher Longuet-Higgins (1923–2004) und John A. Pople (1925–2004) **2796** W. Kutzelnigg

Bücher

Organosilicon Chemistry V _____ **2800**

Norbert Auner, Johann Weis

rezensiert von G. Linti

The Role of the Solvent in Chemical Reactions _____ **2800**

Erwin Buncel, Robert Stairs, Harold Wilson

rezensiert von J. B. F. N. Engberts

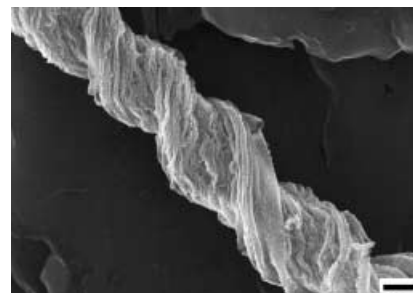
Highlights

Replikationsverfahren

R. A. Caruso* _____ **2802 – 2804**

Replikation von hierarchischen Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich durch einen Sol-Gel-Oberflächenprozess

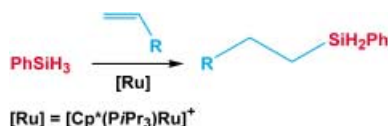
Ein Sol-Gel-Prozess repliziert Strukturen im Mikrometer- wie im Nanometerbereich mit hoher Präzision. Papier, Baumwolle und Stoff sind die Template in diesem Oberflächenprozess, bei dem selbsttragende Materialien aus miteinander verwobenen, verzweigten Röhren um Fasern mit weniger als 100 nm Durchmesser wachsen. Die Details der hierarchischen Strukturen bleiben erhalten (siehe SEM-Bild, Maßstab 2 µm).



Selektive Alkylierungen

H. Brunner* _____ **2805 – 2807**

Neuer Hydrosilylierungsmechanismus – neue präparative Möglichkeiten



Einfach selektiv: Die Monosubstitution von mehrfach funktionellen Molekülen ist ein generelles Problem in der Synthese-

chemie. Mit dem Katalysator [Cp*(P/Pr₃)(H)₂Ru=Si(H)Ph·Et₂O]·[B(C₆F₅)₄] (Cp* = η⁵-C₅Me₅) kann die Alkylierung von Phenylsilanen PhSiH₃ mit einfachen Olefinen auf der Stufe des Monoalkylierungsprodukts PhSi(Alk)H₂ angehalten werden (siehe Schema, R = H, C₆H₅, C₄H₉).

Aufsätze



Chirale Cyanhydrine (siehe Formeln) sind vielseitige Zwischenstufen, die unter Steuerung der absoluten Konfiguration

leicht in hochfunktionalisierte Verbindungen überführt werden können. Neuere Ergebnisse aus chemisch katalysierten asymmetrischen Cyanierungen von Aldehyden und Ketonen zu Cyanhydrinen werden zusammengefasst und verglichen.

Katalytische Cyanierungen

J.-M. Brunel, I. P. Holmes* 2810–2837

Chemisch katalysierte asymmetrische Cyanhydrinsynthesen

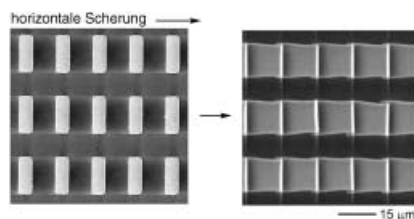
Zuschriften

Nanotechnologie

B. D. Gates, Q. Xu, V. R. Thalladi, T. Cao, T. Knickerbocker, G. M. Whitesides* 2840–2843

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

Mit einfachen Mitteln werden komplexe, regelmäßig angeordnete 3D-Mikrostrukturen erzeugt, die mit anderen Methoden nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind (siehe Bild). Das Besondere an der neuen Technik ist die Nutzung von Scherkräften. Als Anwendungsbeispiel ist die Erzeugung von nanoskaligen flachen Mustern beschrieben.

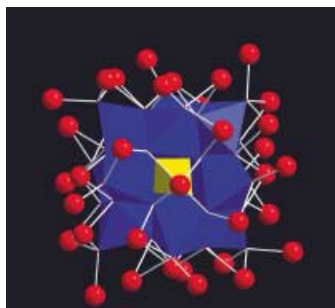
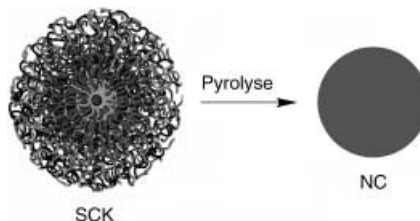


Nanostrukturen

C. Tang, K. Qi, K. L. Wooley, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski* 2843–2847

Well-Defined Carbon Nanoparticles Prepared from Water-Soluble Shell Cross-linked Micelles that Contain Polyacrylonitrile Cores

Ein alternativer Ansatz zur Synthese von nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien (NCs) beruht auf der Verwendung von kovalent stabilisierten micellaren Vorstufen in wässriger Lösung (siehe Schema). Diese Vorstufen gehören zu einer Klasse schalenverbundener Nanopartikel (SCKs), die durch Selbstorganisation und Stabilisierung von amphiphilen Blockcopolymeren entstehen.



Kecke Ionen: Durch Hydrothermalsynthesen werden die α -Keggin-Ionen $[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$) in Form ihrer wasserlöslichen Natriumsalze synthetisiert. Im Festkörper bestehen Bindungen zwischen den hoch geladenen Clusteranionen und den Natrium-Gegenionen (siehe Bild). NMR-spektroskopische Daten belegen, dass die Natriumionen auch in Lösung stark mit den Clustern assoziiert sind.

Keggin-Ionen

M. Nyman,* F. Bonhomme, T. M. Alam, J. B. Parise, G. M. B. Vaughan 2847–2852

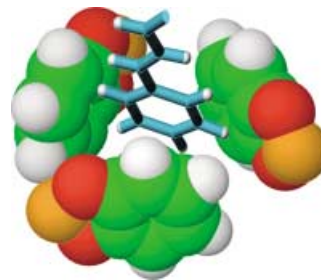
$[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ and $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$: Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces

Supramolekulare Chemie

P. Sozzani,* A. Comotti, S. Bracco,
R. Simonutti — 2852 – 2857

A Family of Supramolecular Frameworks of Polyconjugated Molecules Hosted in Aromatic Nanochannels

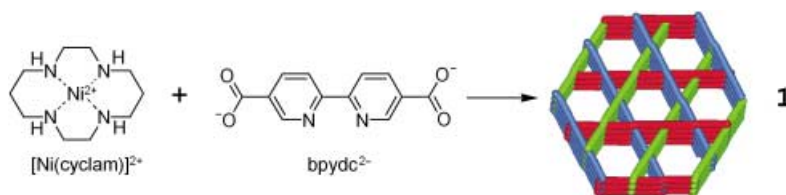
Aromatische Nanokanäle umschließen lineare Gastmoleküle mit konjugierten π -Systemen. Die supramolekularen Architekturen sind durch schwache Wechselwirkungen stabilisiert und schmelzen daher erst bei deutlich höheren Temperaturen als ihre Komponenten. Kurze Kontakte von 2.5 Å zwischen Wasserstoffatomen der Gastmoleküle und den umgebenden aromatischen Gruppen spiegeln die perfekte Einbettung der Gäste in dieser ungewöhnlichen Umgebung wider (siehe Bild).



Metallo-organische Netzwerke

E. Y. Lee, M. P. Suh* — 2858 – 2861

A Robust Porous Material Constructed of Linear Coordination Polymer Chains: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations upon Dehydration and Rehydration



Löchrige Sache: Eine metallo-organische Architektur mit stabilen Mikroporen wurde aus eindimensionalen Koordinationspolymeren, bestehend aus $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten und bpydc^{2-} -Liganden, aufgebaut. Im Netzwerk 1 sind in drei

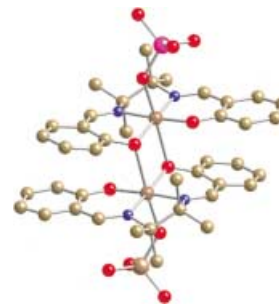
Richtungen verlaufende Ketten (rot, grün und blau, siehe Bild) zu Kanälen gestapelt. Wassermoleküle, die in diesen Kanälen adsorbiert sind, können unter Aufrechterhaltung der Einkristallinität entfernt und reabsorbiert werden.

Einzelmolekülmagnete

H. Miyasaka,* R. Clérac,*
W. Wernsdorfer,* L. Lecren, C. Bonhomme,
K.-i. Sugiura, M. Yamashita — 2861 – 2865

A Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff Base Complex as a Single-Molecule Magnet

Die langsame Relaxation der Magnetisierung belegt, dass $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ ($\text{saltmen}^{2-} = N,N'-(1,1,2,2\text{-Tetramethylethylen})\text{bis}(\text{salicylideneiminat})$), ein einfacher, dimerer Out-of-plane- Mn^{III} -Komplex mit einem $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{III}}]$ -Kern (siehe Bild, Mn braun, O rot, N blau, Re pink), ein Einzelmolekülmagnet ist. Die beiden anisotropen Mn^{III} -Ionen sind ferromagnetisch gekoppelt, was einen $S_T = 4$ -Grundzustand zur Folge hat.

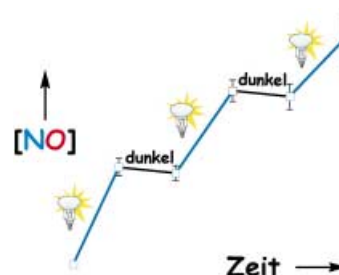


Gezielter NO-Transfer

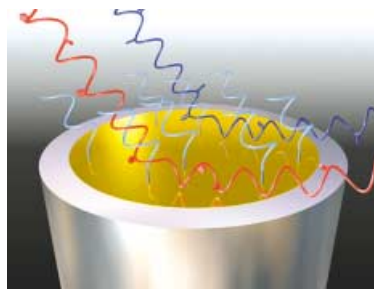
J. T. Mitchell-Koch, T. M. Reed,
A. S. Borovik* — 2866 – 2869

Light-Activated Transfer of Nitric Oxide from a Porous Material

Mithilfe einer Hell-dunkel-hell-dunkel-Sequenz wurde gezeigt, dass von einem neuen mesoporösen Material, das immobilisierte $\text{Ru}(\text{NO})$ -Zentren enthält, nur NO freigesetzt wird. In den Dunkelphasen wird kein NO abgegeben (schematisch gezeigt). Da die Freisetzung lichtgesteuert ist, ist die gezielte Übertragung von NO auf Cobalt(II)-tetraphenylporphyrin und Pferdeskelettmuskel-Myoglobin möglich.



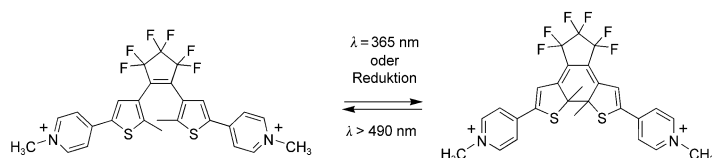
Ferrocen und Anthrachinon wurden genutzt, um RNA zu markieren (rot bzw. dunkelblau), die sich anschließend an einer Elektrodenoberfläche detektieren ließ, auf der sich komplementäre DNA-Oligonucleotide (hellblau) befanden. Dieser Ansatz lässt sich als elektrochemisches Analogon der beliebten Fluoreszenzmethoden zur Analyse der Genexpression auffassen.



RNA-Nachweis

D. A. Di Giusto, W. A. Wlassoff,
S. Giesebrecht, J. J. Gooding,
G. C. King* — 2869 – 2872

Enzymatic Synthesis of Redox-Labeled
RNA and Dual-Potential Detection at
DNA-Modified Electrodes



Farbe bekennen! In einer Ringschlussreaktion ändert ein photochromes Bis(pyridinium)-Dikation mit zentraler Dithienylethen-Einheit seine Farbe von schwach Gelb (offenkettiges Isomer) nach Blau (cyclisches Isomer). Dieser Prozess kann

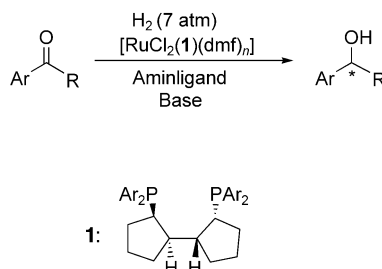
durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch elektrochemische Reduktion induziert werden (siehe Schema). Der elektrochemische Ringschluss liefert noch ein weiteres Produkt, das auf dem photochemischen Weg nicht entsteht.

Photochromie

B. Gorodetsky, H. D. Samachetty,
R. L. Donkers, M. S. Workentin,
N. R. Branda* — 2872 – 2875

Reductive Electrochemical Cyclization of a
Photochromic 1,2-Dithienylcyclopentene
Dication

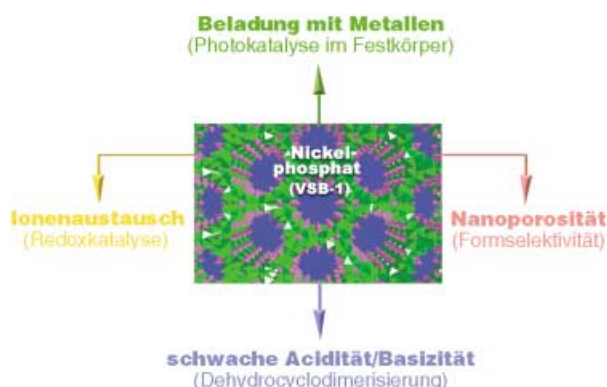
Variationen über ein Thema: Ein Ru^{II}-bicp-Komplex in Kombination mit einem achiralen 2-(Alkylthio)aminliganden (oder achiralen 1,2-Diaminliganden) katalysiert sehr effektiv die hoch enantioselektive Hydrierung einer Vielzahl von Ketonen (siehe Schema). In einigen Fällen resultiert die umgekehrte Enantioselektivität, wenn nur der Aminligand und/oder das Lösungsmittel geändert wird.



Stereoselektive Reduktion

D. G. Genov,* D. J. Ager — 2876 – 2879

Asymmetric Hydrogenation of Ketones
Catalyzed by Ru^{II}-bicp Complexes



Zeolith-Ersatz: Das nanoporöse Nickelphosphat VSB-1 zeigt Zeolith-artiges Verhalten bei sehr schwacher Acidität und Basizität (siehe Bild). Durch Austausch von Metallionen oder Beladen der VSB-1-

Struktur mit Metallen erhält man Feststoffe mit viel versprechenden Eigenschaften, z. B. Formselektivität oder Aktivität bei Redox- und Photokatalyse.

Poröse Materialien

J.-S. Chang,* J.-S. Hwang, S. H. Jhung,
S.-E. Park,* G. Férey,
A. K. Cheetham* — 2879 – 2882

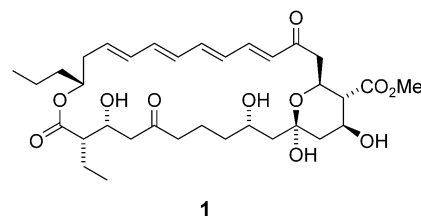
Nanoporous Metal-Containing Nickel
Phosphates: A Class of Shape-Selective
Catalyst

Naturstoffsynthesen

G. K. Packard, Y. Hu, A. Vescovi,
S. D. Rychnovsky* — 2882–2886

Synthesis of Rimocidinolide Methyl Ester,
the Aglycone of (+)-Rimocidin

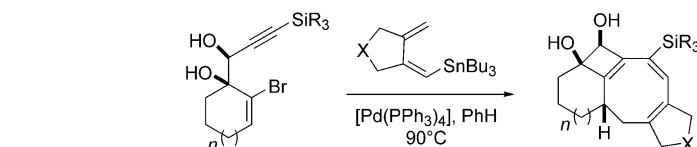
Eine effiziente, konvergente Route mit Cyanhydrinacetoneid-Kupplungen vereinfachte die Synthese des Rimocidinolide-methylesters (**1**), des Aglykons von Rimocidin. Die Cyanhydrinacetoneide dienten als β -Hydroxyketon-Synthese-äquivalente beim Aufbau der Polyolkette.



Dominoreaktionen

B. Salem, J. Suffert* — 2886–2890

A 4-*exo*-dig Cyclocarbopalladation/ 8π Electrocyclization Cascade: Expeditious Access to the Tricyclic Core Structures of the Ophiobolins and Aleurodiscal



Perspektiven für eine ungewöhnliche Reaktion? Eine 8π -Elektrocyclisierung schließt den achtegliedrigen Ring im letzten Schritt einer Eintopf-Reaktionssequenz aus 4-*exo*-dig-Cyclocarbopalladi-

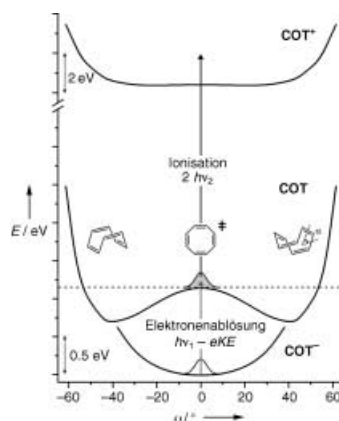
erung, Stille-Kupplung und Elektrocyclisierung (siehe Schema). Die erhaltenen Polycylen haben die Gerüststruktur biologisch wichtiger Verbindungen wie der Ophioboline. R = Et, Me; $n = 0, 1$.



Femtochemie

D. H. Paik, D.-S. Yang, I.-R. Lee,
A. H. Zewail* — 2890–2894

The Transition State of Thermal Organic Reactions: Direct Observation in Real Time

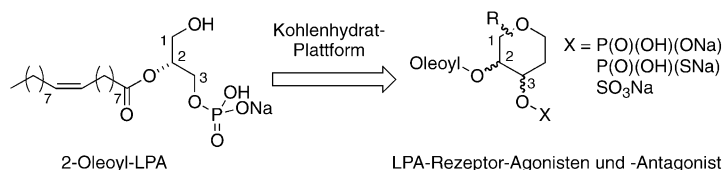


Ein Klassiker der physikalisch-organischen Chemie, die Inversion von Cyclooctatetraen (COT), wurde mit Femtosekundauflösung durch Negativionenstrahl-Techniken untersucht. Der Übergangszustand der thermischen Inversion wurde durch Ablösung des Elektrons vom planaren COT⁺-Ion direkt erreicht (siehe Diagramm).

Molekulare Erkennung

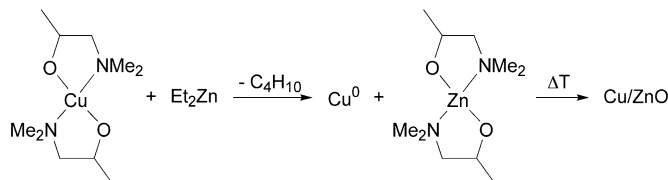
Y. Tamaruya, M. Suzuki, G. Kamura,
M. Kanai,* K. Hama, K. Shimizu, J. Aoki,
H. Arai, M. Shibasaki* — 2894–2897

Identifying Specific Conformations by Using a Carbohydrate Scaffold: Discovery of Subtype-Selective LPA-Receptor Agonists and an Antagonist



Stabile und potente Untertyp-selektive Analoga (Agonisten und ein Antagonist) der Lysophosphatidsäure (LPA) wurden unter Verwendung von Kohlenhydraten als Kernstruktur entwickelt (siehe Schema, R = Alkyl). Eine Reihe von Molekülen, in denen die LPA-Erkennungsmotive (ein

Phosphation, eine Oleoylgruppe und ein Wasserstoffbrückenacceptor) an Kohlenhydratisomeren in unterschiedlichen räumlichen Anordnungen gebunden sind, wurde auf Aktivierung oder Inhibierung von LPA-Rezeptoren geprüft.



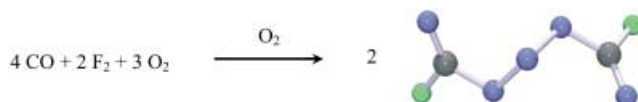
Konsequente Bedampfungszyklen zur Herstellung heterogener Katalysatoren: Aktive Cu- und ZnO-haltige Methanolsynthesekatalysatoren wurden durch die Bedampfung mesoporöser Silicate mit metallorganischen Vorstufen und thermi-

sche Nachbehandlung erhalten (siehe Schema). Im Zielmaterial liegen die aktiven Komponenten in nanoskopischer Dimension vor. Die Syntheseleistung der Katalysatoren ähnelt der klassisch hergestellter Systeme.

Methanolsynthese

R. Becker, H. Parala, F. Hipler, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, A. Birkner, C. Wöll, S. Schäfer, R. A. Fischer* _____ **2899–2903**

MOCVD-Beladung mesoporöser Silicatmatrizen mit Cu/ZnO: neuartige Trägerkatalysatoren für die Methanolsynthese



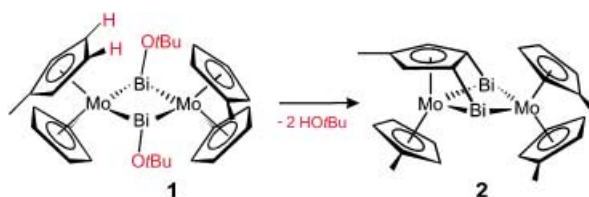
Das offenkettige Trioxid Bis(fluorformyl)trioxid, FC(O)OOOC(O)F, wurde durch Umsetzung von CO mit F₂ in Sauerstoffatmosphäre erstmalig im präparativen Maßstab hergestellt (siehe Schema; F grün, O blau, C grau). Die instabile

Verbindung wurde umfassend, auch strukturell, charakterisiert. Im Kristall liegt das energetisch günstigste Rotamer (*trans-syn-syn*) in nur einer der beiden möglichen chiralen Schrauben vor.

Sauerstofffreie Verbindungen

H. Pernice, M. Berkei, G. Henkel, H. Willner,* G. A. Argüello, M. L. McKee, T. R. Webb _____ **2903–2906**

Bis(fluorformyl)trioxid, FC(O)OOOC(O)F



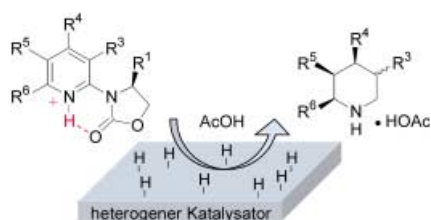
„**Bananenbindungen**“ zwischen Bi- und C-Atomen kennzeichnen **2**, das sich durch intramolekulare Alkoholeliminierung aus **1** bildet. C-H-Aktivierungen, „complex

induced proximity effects“, sind entscheidend für diese ungewöhnlichen Eliminierungen.

Bismutverbindungen

S. Roggan, C. Limberg,* B. Ziemer, M. Brandt _____ **2906–2910**

Intramolekulare C-H-Aktivierung in Komplexen mit Mo-Bi-Metallbindungen



Bis zu vier Stereozentren können durch die asymmetrische Hydrierung oxazolidinonsubstituierter Pyridine in einem Schritt effizient aufgebaut werden (siehe Bild). Der selektive Chiralitätstransfer und die Abspaltung des unzersetzten Auxiliars laufen unter den gleichen Reaktionsbedingungen ab und erübrigen daher einen zusätzlichen Abspaltungsschritt.

Asymmetrische Synthese

F. Glorius,* N. Spielkamp, S. Holle, R. Goddard, C. W. Lehmann _____ **2910–2913**

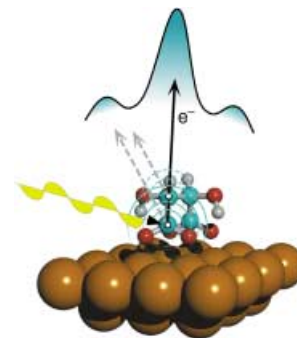
Effiziente asymmetrische Hydrierung von Pyridinen

Chiralität

R. Fasel,* J. Wider, C. Quitmann,
K.-H. Ernst,* T. Greber — 2913–2917

Bestimmung der absoluten Konfiguration
adsorbierter Moleküle

Durch Photoelektronenbeugung lässt sich die absolute Konfiguration adsorbierter Moleküle direkt ermitteln. Bei der Bestrahlung adsorbierter Moleküle mit Röntgen-Strahlung werden aus den Atomen Photoelektronen emittiert. Durch Vorwärtsstreuung an benachbarten Atomen werden im winkelgerasterten Beugungsbild Intensitätsmaxima erzeugt (schematisch im Bild gezeigt). Aus ihnen lassen sich die Positionen der Atome im Molekül ohne komplizierte Rechnungen bestimmen.



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

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 — 2920

Autorenregister — 2921

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten — 2918–2919

Vorschau — 2923