

# 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](http://www.angewandte.de), Early View.

C. Carbonera, A. Dei,\* J.-F. Létard,\* C. Sangregorio, L. Sorace:  
Thermally and Light-Induced Valence Tautomeric Transition in a Dinuclear Cobalt–Tetraoxolene Complex  
DOI: 10.1002/ange.200453944  
Online veröffentlicht: 19. Mai 2004

R. Haiges,\* J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe\*:  
The First Binary Group 4 Azides  $[\text{Ti}(\text{N}_3)_4]$ ,  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Ti}(\text{N}_3)_5]$ , and  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Ti}(\text{N}_3)_6]$  and on Linear Ti–N–NN Coordination  
DOI: 10.1002/ange.200454156  
Online veröffentlicht: 19. Mai 2004

S. Jäger, M. Famulok\*:  
Erzeugung und enzymatische Amplifikation hochgradig funktionalisierter DNA-Doppelstränge  
DOI: 10.1002/ange.200453926  
Online veröffentlicht: 26. Mai 2004

A. Krasovskiy, P. Knochel\*:  
Eine LiCl-vermittelte Br/Mg-Austauschreaktion zur Herstellung funktionalisierter Aryl- und Heteroaryl-magnesium-Verbindungen ausgehend von organischen Bromiden  
DOI: 10.1002/ange.200454084  
Online veröffentlicht: 26. Mai 2004

B. Breit,\* C. Herber:  
Iterative Desoxypropionat-Synthese auf der Basis einer kupfer-vermittelten dirigierten allylischen Substitution  
DOI: 10.1002/ange.200453990  
Online veröffentlicht: 26. Mai 2004

B. Breit,\* P. Demel, C. Studte:  
Stereospezifischer und stereodivergener Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren durch eine schaltbare dirigierte/nicht-dirigierte allylische Substitution  
DOI: 10.1002/ange.200453991  
Online veröffentlicht: 26. 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.

## Tagungsberichte

Stereochemie am Gipfel: Bürgenstock 2004 \_\_\_\_\_ 3048–3049 R. Breinbauer

## Bücher

Silicon Chemistry \_\_\_\_\_ 3050 Peter Jutzi, Ulrich Schubert *rezensiert von G. Linti*

Electrokinetic Phenomena \_\_\_\_\_ 3050 Anurag S. Rathore, András Guttman *rezensiert von O. J. Schmitz*

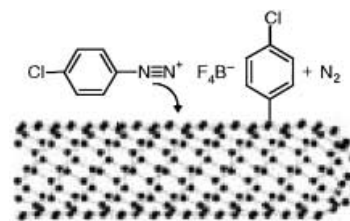
## Highlights

### Modifizierung von Nanoröhren

E. Joselevich\* \_\_\_\_\_ 3052–3054

Chemie und Elektronik von Kohlenstoff-nanoröhren gehen Hand in Hand

Ihr chemisches Verhalten unterscheidet metallische von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren. Beispielsweise können metallische Nanoröhren durch Addition einer organischen Gruppe in halbleitende umgewandelt werden. Dieses Ergebnis ist nicht nur für nanotechnologische Anwendungen außerordentlich bedeutsam, sondern gibt auch Aufschluss über das fundamentale Zusammenspiel von Elektro-



nenstruktur und chemischer Reaktivität (siehe Schema).



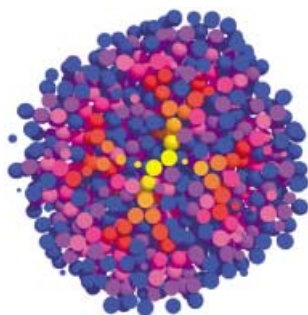
**Der Reiz einer metallfreien Reaktion:** Enantiomerenreine Dirole,  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und -ketone sind durch eine direkte, (S)-Prolin-katalysierte asymmetrische Nitroso-Aldolreaktion einer Carboxylverbindung mit Nitrosobenzol

zugänglich. Weitere Transformationen der Produkte liefern Synthesebausteine für Diversitäts-orientierte Synthesen. Ein Beispiel ist die gezeigte Reaktion von 3-Phenylpropanal zu (R)-3-Phenylpropan-1,2-diol.

## Organokatalyse

P. Merino,\* T. Tejero — 3055 – 3058

Organokatalysierte asymmetrische  $\alpha$ -Aminoxilyerung von Aldehyden und Ketonen – ein effizienter Zugang zu enantiomerenreinen  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen, Diolen und sogar Aminoalkoholen



**Dichte Schale oder dichter Kern?** Theoretische Untersuchungen haben wesentlich zum Verständnis der Struktur von Dendrimeren in Lösung beigetragen. Computersimulationen und Streuexperimente zeigen, dass Dendrimere als flexible Makromoleküle sehr viele Konformationen einnehmen können, wobei der Rückfaltung der Endgruppen ins Innere der Moleküle eine wichtige Rolle zukommt.

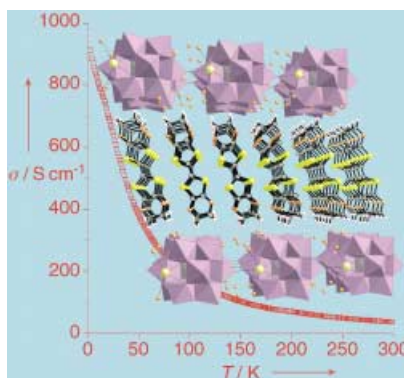
## Aufsätze

### Dendrimere

M. Ballauff,\* C. N. Likos\* — 3060 – 3082

Dendrimere in Lösung – Erkenntnisse aus Theorie und Simulation

**Leitfähige Hybride:** Der hier beschriebene Weg zu molekularen Metallen, die spergige und hoch geladene Polyoxometallate enthalten, beruht auf der Kombination des Donors Bis(ethylendioxo)tetrathiafulvalen (BEDO-TTF) (siehe Bild, Kugel-Stab-Modell) mit anorganischen Schichten aus Keggin-Polyoxometallaten (Polyederdarstellung) und  $\text{K}^+$ -Ionen. Diese Hybridverbindung zeigt bei 2 K eine Leitfähigkeit von  $910 \text{ S cm}^{-1}$ .

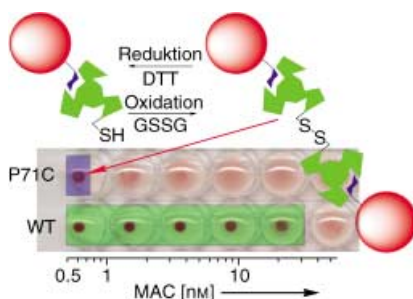


## Zuschriften

### Leitfähige Materialien

E. Coronado,\* C. Giménez-Saiz,\*  
C. J. Gómez-García,  
S. C. Capelli — 3084 – 3087

Metallic Conductivity Down to 2 K in a Polyoxometallate-Containing Radical Salt of BEDO-TTF



**Eine spezifisch entworfene Proteinkontakfläche** in einem Kohlenhydrat bindenden Modell-Lektin (GNA-P71C) bewirkt eine redoxsteuerbare Blutzellen bindende Aktivität (siehe Bild; DTT = Dithiothreit, GSSG = oxidiertes Glutathion, WT = Wildtypprotein, MAC = minimale Agglutinationskonzentration). Das für die Agglutination genutzte induzierte ausgedehnte Binden kann um Größenordnungen verändert werden, ohne dass sich die direkte Kohlenhydratbindung stark ändert.

### Protein-Engineering

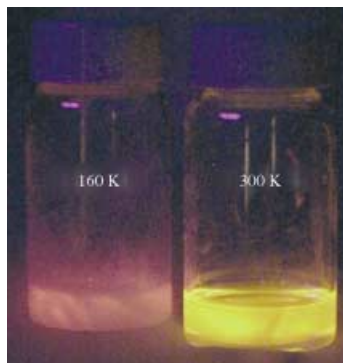
R. E. McDonald, D. J. Hughes,  
B. G. Davis\* — 3087 – 3091

Modular Control of Lectin Function: Redox-Switchable Agglutination

## Antiquenching-Lumineszenz

S. F. Wuister, A. van Houselt,  
C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh,  
A. Meijerink\* ————— 3091 – 3095

Temperature Antiquenching of the  
Luminescence from Capped CdSe  
Quantum Dots



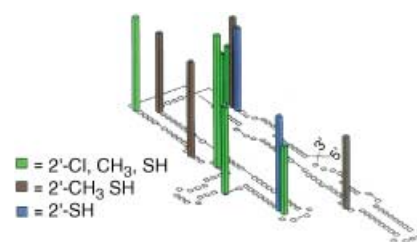
**Aktive Passivatoren:** Der überraschende Wiederanstieg der Lumineszenzintensität von CdSe-Quantenpunkten zwischen 200 und 300 K unterstreicht, wie wichtig die Wechselwirkung zwischen der Deckschicht und dem Nanokristall-Halbleiter ist. Während die Lumineszenz bei 160 K nur schwach ist (links), leuchtet die Probe bei 300 K hell (rechts). Diese Ergebnisse belegen, dass die Deckschicht nicht nur die Oberfläche passiviert, sondern aktiv an ihrer Rekonstruktion beteiligt ist.

## RNA-Faltung

J. P. Schwans, N.-S. Li,  
J. A. Piccirilli\* ————— 3095 – 3099

A Packing-Density Metric for Exploring the  
Interior of Folded RNA Molecules

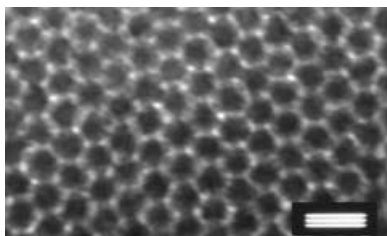
**Die komplizierten Architekturen von RNA-Molekülen** weisen häufig ausgedehnte dicht gepackte Kontaktflächen auf. Die Faltung der gut definierten P4-P6-RNA-Domäne wurde mithilfe einer Reihe von 2'-modifizierten Nucleotiden mit ähnlichen Molekylvolumina gestört. Die dabei erhaltenen Faltungsinterferenzen (siehe Bild) spiegeln die räumliche Umgebung der 2'-Hydroxygruppen wider und definieren damit ein Maß für die Packungsdichte.



## Mesoporöse Materialien

M. H. Bartl, S. P. Puls, J. Tang,  
H. C. Lichtenegger,  
G. D. Stucky\* ————— 3099 – 3102

Cubic Mesoporous Frameworks with a  
Mixed Semiconductor Nanocrystalline  
Wall Structure and Enhanced Sensitivity to  
Visible Light



**Hochgeordnete mesoporöse Filme** mit einer Mehrkomponentenwandstruktur aus nanokristallinem Anatas zusammen

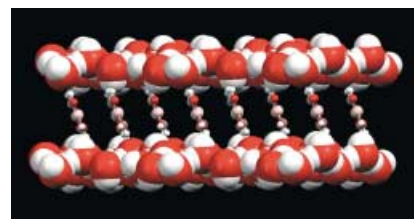
mit amorphem Titandioxid und Cadmiumchalkogenid (siehe Bild, der Balken entspricht 20 nm) sind durch ein schnelles und einfaches Reagensglas-Syntheseverfahren auf der Grundlage von Sol-Gel-Chemie und supramolekularer Strukturierung zugänglich. Die Filme zeigten in Experimenten zur Photostromerzeugung erhöhte Empfindlichkeit für sichtbares Licht.

## Wasserchemie

P. Rodríguez-Cuamatzi, G. Vargas-Díaz,  
H. Höpfel\* ————— 3103 – 3106

Modification of 2D Water That Contains  
Hexameric Units in Chair and Boat Conformations—A Contribution to the Structural Elucidation of Bulk Water

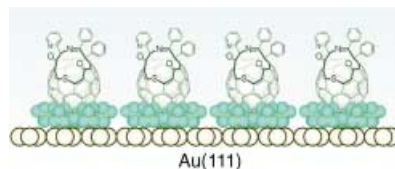
**Eine wabenförmige Wasser-Schicht** mit bislang unbekannter Struktur wird beschrieben. Das Kristallgitter von Wasser in Gegenwart von 1,4-Phenylendiborsäure (siehe Bild) enthält hexamere Ringe mit Sessel- und Bootkonformation. Das Wasserstoffbrückenmuster wurde vollständig aufgeklärt; demnach liegen drei unabhängige wasserstoffverbrückte Ringe



in jeweils zwei unterschiedlichen Strukturmotiven vor.

### Die Schichten werden ausgerichtet:

Taucht man ein Au(111)-Substrat nacheinander in Lösungen von Zink(II)-octaethylporphyrin und einem C<sub>60</sub>-Derivat mit geöffnetem Käfig in Benzol, liefert letzteres eine eindeutige elektrochemische Antwort als Folge der Bildung eines supramolekularen 1:1-Ensembles (siehe Bild). Mithilfe der STM-Technik wurden

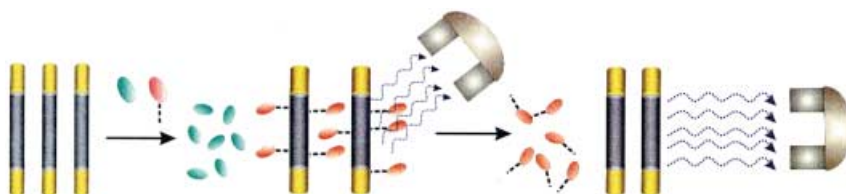


die innere Struktur, die Orientierung und die Packung der Schichten analysiert.

### Oberflächenchemie

S. Yoshimoto, E. Tsutsumi, Y. Honda, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, O. Ito, K. Itaya\* 3106–3109

Controlled Molecular Orientation in an Adlayer of a Supramolecular Assembly Consisting of an Open-Cage C<sub>60</sub> Derivative and Zn<sup>II</sup> Octaethylporphyrin on Au(111)



Gold und Nickel sind die Bestandteile von Nanostäben zur Trennung von Biomolekülen. Die Stäbe können als ein Gerüst mit großer Oberfläche für biospezifische Erkennungsvorgänge in einer Vielzahl von Biotrennverfahren fungieren. Der magne-

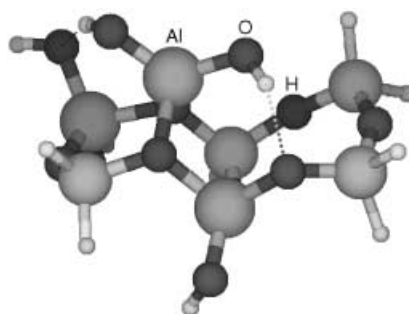
tische Ni-Block bietet nicht nur Spezifität bezüglich His-markierter Proteine, sondern ermöglicht auch ein sehr einfaches Entfernen der Stäbe aus der Lösung mithilfe eines Magnetfeldes (siehe Schema).

### Biotrennverfahren

K.-B. Lee, S. Park, C. A. Mirkin\* 3110–3112

Multicomponent Magnetic Nanorods for Biomolecular Separations

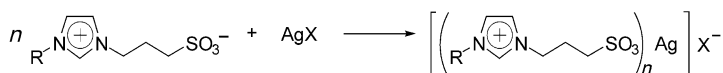
**Der Effekt von Nichtgerüst-Aluminiumspezies** (extra-framework aluminum, EFAL) auf die Acidität von HT<sub>6</sub>-Clustern (T=Si, Al) wurde durch Dichtefunktionalrechnungen untersucht. Eine höhere Säurestärke als am isolierten Reaktionszentrum wurde nur für Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> gefunden. Diese beruht auf der Stabilisierung der konjugierten Base durch Wasserstoffbrücken-Bindung mit den EFAL-Hydroxygruppen (siehe Bild).



### Zeolithe

C. J. A. Mota,\* D. L. Bhering, N. Rosenbach, Jr. 3112–3115

A DFT Study of the Acidity of Ultrastable Y Zeolite: Where Is the Brønsted/Lewis Acid Synergism?



X = NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>

n = 1 für R = Me, Bu; n = 2 für R = Ph

**Tragende Rolle:** Zwitterionische Silberkomplexe wurden aus Silbersalzen und zwitterionischen Sulfopropyl-Imidazolium-Verbindungen hergestellt (siehe

Schema) und auf ihre Eigenschaften als Transportmittel zur Trennung von Isopren und *n*-Pentan an Kompositmembranen untersucht.

### Ionische Flüssigkeiten

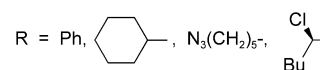
H. Lee, D. B. Kim, S.-H. Kim, H. S. Kim,\* S. J. Kim, D. K. Choi, Y. S. Kang, J. Won 3115–3118

Zwitterionic Silver Complexes as Carriers for Facilitated-Transport Composite Membranes

## Borane

B. J. Kim, D. S. Matteson\* — 3118–3120

Conversion of Alkyltrifluoroborates into Alkyldichloroboranes with Tetrachlorosilane in Coordinating Solvents



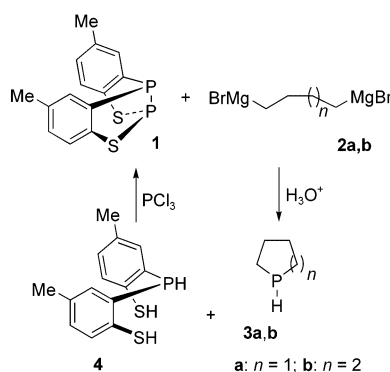
Eine unter milden Bedingungen durchführbare Sequenz, die von Alkylboronsäureestern über die Trifluoroboratsalze zu reaktiven Alkyldichlorboranen führt, ist mit der hier beschriebenen schnellen Umsetzung abgeschlossen, bei der Orga-

notrifluoroborate mit Tetrachlorsilan in nucleophilen Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril zu Lösungsmittel-kooordinierten Organodichlorboranen reagieren (siehe Schema).

## Cyclische Phosphane

G. Baccolini,\* C. Boga, M. Galeotti — 3120–3122

Efficient One-Pot Synthesis of Secondary Cyclic Phosphanes with Easy Regeneration of the Phosphorus-Donor Reagent Used

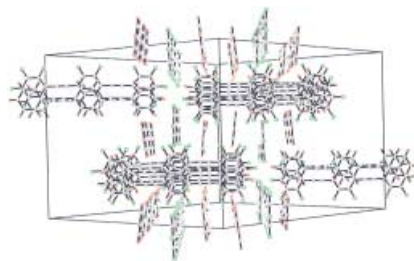


**Mehr Phosphan für Ihr Geld!** Ein regenerierbarer Phosphordonor ermöglicht die effiziente und ökonomische Eintopfsynthese fünf- oder sechsgliedriger cyclischer Phosphane. Die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent des difunktionellen Grignard-Reagens **2** bei Raumtemperatur ergibt die cyclischen Phosphane **3** in 70–80% Ausbeute. Das zweite Produkt, die Verbindung **4** (siehe Schema), wird durch PCl<sub>3</sub> quantitativ in **1** umgewandelt, das erneut eingesetzt werden kann.

## Kristall-Engineering

S. W. Watt, C. Dai, A. J. Scott, J. M. Burke, R. L. Thomas, J. C. Collings, C. Viney, W. Clegg, T. B. Marder\* — 3123–3125

Structure and Phase Behavior of a 2:1 Complex between Arene- and Fluoroarene-Based Conjugated Rigid Rods



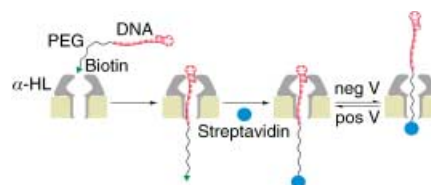
**π-Stapelung mit Pfiff:** Ein 2:1-π-Komplex aus 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol und seinem perfluorierten Analogon zeigt als erster Komplex dieser Art eine von 1:1 abweichende Stöchiometrie. Die Stapelgeometrie des Systems (siehe Bild; H rot, F grün) ist ebenso ungewöhnlich wie sein komplexer Mesomorphismus.

## Supramolekulare Chemie

J. Sánchez-Quesada, A. Saghatelian, S. Cheley, H. Bayley, M. R. Ghadiri\* — 3125–3129

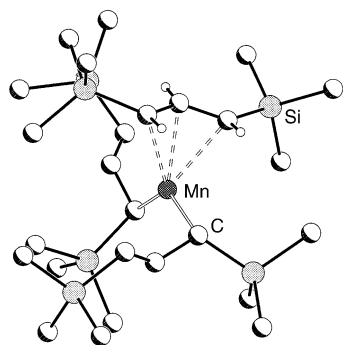
Single DNA Rotaxanes of a Transmembrane Pore Protein

**Biochemisches Nadelöhr:** DNA-Poly(ethylenglycol) (DNA-PEG)-Hybridstränge werden in einer gewünschten Orientierung in eine α-Hämolsin-Transmembranpore eingefädelt (siehe Schema). Die erhaltenen Einzelmolekül-Rotaxane sind stabil und können – abhängig vom angelegten Potential, von der Orientierung, der Synthesemethode und der Stoppergruppe



– zwischen zwei Zuständen reversibel geschaltet werden.





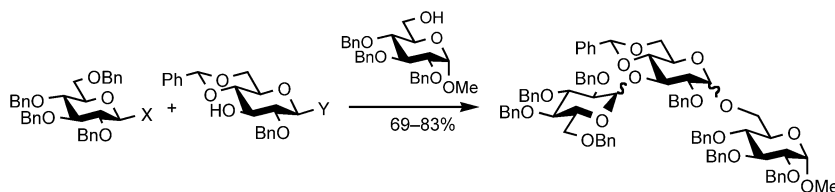
**Glückliche Dreizehn:** Der erste Mangan(II)-allyl-Komplex,  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Mn}\{\eta^3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\}\{\eta^1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\}_2]$ , enthält ein Tris(allyl)manganat-Monoanion. In der Struktur des Anions (siehe Bild) liegen sowohl  $\pi$ - als auch  $\sigma$ -Allylliganden vor, was die ungewöhnlich niedrige Valenzelektronenzahl dreizehn zur Folge hat.

## Organometallverbindungen

R. A. Layfield,\*

S. M. Humphrey ————— 3129–3131

A Manganese(II) Allyl Complex:  
Synthesis, Structure, and Magnetic  
Properties of  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Mn}\{\eta^3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\}\{\eta^1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_3\text{H}_3\}_2]$



**1,2-trans- und 1,2-cis-Glycoside** konnten mithilfe von Thiazolyl(Taz)-substituierten Thioglycosiden erhalten werden. Des Weiteren eignen sich diese Reagentien für die konvergente Oligosaccharidsynthese.

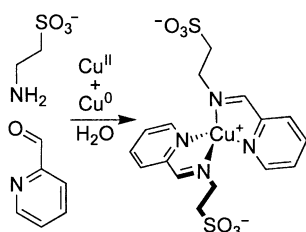
Es konnte gezeigt werden, dass STaz- und SEt-Einheiten vollständig orthogonal sind (siehe Schema, Bn = Benzyl; X = STaz, Y = SEt oder X = SEt, Y = STaz).

## Kohlenhydratsynthese

A. V. Demchenko,\* P. Pornsuriyasak,  
C. De Meo,

N. N. Malysheva ————— 3131–3134

Potent, Versatile, and Stable: Thiazolyl  
Thioglycosides as Glycosyl Donors

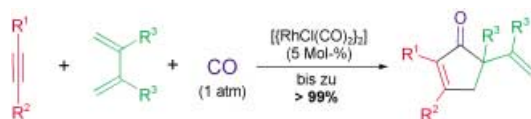


**Chemische Symbiose** ermöglicht die quantitative Bildung von Cu(I)-Imin-Komplexen aus Schiff-Base-Vorstufen und Cu<sup>II</sup> sowie Cu<sup>0</sup> in Wasser (siehe Bild), obwohl weder Cu<sup>I</sup> noch Imine normalerweise in wässriger Lösung stabil sind. Die Iminliganden tauschen selektiv mit freien Aminen aus, und der Komplex entsteht einfach in Gegenwart einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek nichtchelatisierender Aldehyde.

## Templatsynthesen

J. R. Nitschke\* ————— 3135–3137

Mutual Stabilization between Imine  
Ligands and Copper(I) Ions in Aqueous  
Solution



**Drei-Komponenten-[2+2+1]-Cycloadditionen** gelingen mit Dienen statt Alkenen in einer intermolekularen, Rh<sup>I</sup>-katalysierten Variante der Pauson-Khand-Reaktion (siehe Schema). Die höhere Reaktivität

der Diene ermöglicht einen effizienten Zugang zu Alkenylcyclopentenonen ausgehend von leicht erhältlichen Ausgangsstoffen. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, Silyl, Carbonyl; R<sup>3</sup> = Me, Bn.

## Cycloadditionen

P. A. Wender,\* N. M. Deschamps,

T. J. Williams ————— 3138–3141

Intermolecular Dienyl Pauson–Khand  
Reaction



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 ..... 3144

Autorenregister ..... 3145

Inhalt der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten ..... 3142–3143

Stellenanzeigen ..... 3047

Vorschau ..... 3147

## Entschuldigungen

In der Zuschrift „Cyclophane-Based Highly Active Late-Transition-Metal Catalysts for Ethylene Polymerization“ von D. H. Camacho, E. V. Salo, J. W. Ziller und Z. Guan (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 1857–1861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43,

1821–1825, DOI 10.1002/ange.200353226) versäumten es die Autoren bei der Korrektur der Autorenfahnen, die Literaturstelle [12] zu aktualisieren und ihre in diesem Zusammenhang relevante Kurzmitteilung in *Org. Lett.* **2004**, 6, 865–868 zu zitieren.

Dort beschrieben sie das Verfahren zur Synthese von Cyclophanen mit intra-annularen Stickstoff-Funktionalitäten. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

In der Zuschrift „Metal-Mediated Cross-Linking in the Generation of a Marine-Mussel Adhesive“ von J. J. Wilker et al. (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 454–456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 448–450, DOI 10.1002/ange.200352759) hätten drei relevante Veröffentlichungen zu kraftmikroskopischen Experimenten („Adhesion of *Mytilus edulis* Foot Protein 1 on Silica: Ionic Effects on Biofouling“: B. P. Frank, G. Belfort, *Biotechnol. Prog.* **2002**, 18, 580–586), zur Bindung von

Eisen an das Mefp-1-Protein („Ferric Ion Complexes of a DOPA-Containing Adhesive Protein from *Mytilus edulis*“: S. W. Taylor, D. B. Chase, M. H. Emptage, M. J. Nelson, J. H. Waite, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7572–7577) und an hydrolysierte Peptide dieses Proteins („Polarographic and Spectrophotometric Investigation of Iron(III) Complexation to 3,4-Dihydroxyphenylalanine-Containing Peptides and Proteins from *Mytilus edulis*“: S. W. Taylor, G. W. Luther III, J. H. Waite, *Inorg. Chem.*

**1994**, 33, 5819–5824) mit aufgenommen werden sollen. Die Autoren bitten um Entschuldigung hierfür und weisen darauf hin, dass der Neuigkeitsgehalt ihrer Arbeit im Vergleich spektroskopischer Daten von Lebendmuscheladhäsiv mit den Daten eines proteinbasierten Adhäsivfilms und von Peptidmodellen potenzieller Vernetzungsstellen besteht und dass dieser Ansatz die direkte Charakterisierung der adhäsiven Bindung ermöglicht.