

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.

P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent,
C. J. Hawker,* A. Scheel, B. Voit, J. Pyun,
J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless,*
V. V. Fokin*:

Efficiency and Fidelity in a Click-Chemistry Route to Triazole Dendrimers by the Copper(I)-Catalyzed Ligation of Azides and Alkynes

DOI: 10.1002/ange.200454078

Online veröffentlicht: 30. Juni 2004

K. C. Nicolaou,* S. Vyskocil, T. V. Koftis,
Y. M. A. Yamada, T. Ling, D. Y.-K. Chen,
W. Tang, G. Petrovic, M. O. Frederick, Y. Li,
M. Satake*:

Structural Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 1: Intelligence Gathering and Tentative Proposal

DOI: 10.1002/ange.200460695

Online veröffentlicht: 25. Juni 2004

K. C. Nicolaou,* T. V. Koftis, S. Vyskocil,
G. Petrovic, T. Ling, Y. M. A. Yamada,
W. Tang, M. O. Frederick:
Structural Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 2: Definition of the ABCD Domain and Total Synthesis
DOI: 10.1002/ange.200460696
Online veröffentlicht: 29. Juni 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

Chemie trifft Biologie — 3836–3837 T. Berg

Bücher

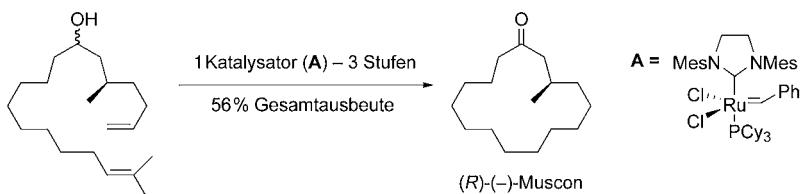
- | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Inorganic Electrochemistry — 3838 | Piero Zanello | rezensiert von D. Astruc |
| Organotin Chemistry — 3839 | Alwyn G. Davies | rezensiert von M. Weidenbruch |
| Humoristische Chemie — 3839 | Ralf A. Jakobi, Henning Hopf | rezensiert von H. tom Dieck |

Kurzaufsätze

Multifunktionelle Katalyse

A. Ajamian, J. L. Gleason* — 3842–3848

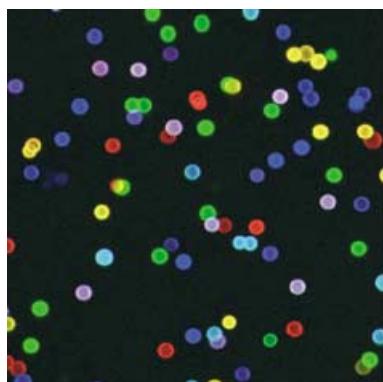
Zwei Fliegen mit einer Klappe: Katalyse völlig unterschiedlicher Transformationen im Eintopfverfahren



Multitaskingfähige Katalysatoren: Durch die Verwendung eines einzigen Katalysators für mehrere grundlegend verschiedene Transformationen in einer Eintopfreaktion (Beispiel siehe Schema) hat die metallvermittelte Katalyse einen Sprung

nach vorn gemacht. Mehrere Beispiele aus der jüngsten Literatur werden vorgestellt, unter anderem Methoden, bei denen ein einziger Katalysator zwei Reaktionen gleichzeitig vermittelt. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Cy = Cyclohexyl.

Aufsätze

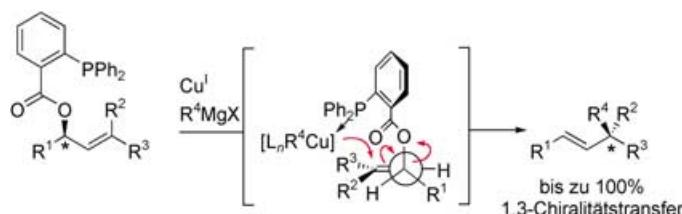


Erfolgsversprechende Perspektiven für Anwendungen in der Technik, der Biotechnologie und der Medizin haben in jüngster Zeit Polyelektrolyt-Mikrokapseln erlangt. Dieser Aufsatz fasst neuere Fortschritte auf dem Gebiet zusammen, insbesondere im Hinblick auf Permeations-eigenschaften und potenzielle Anwendungen von Kapseln als Mikroreaktoren. Das Bild zeigt eine Bibliothek von 15 farbstoffmodifizierten Kapseln aus Poly(allylamin)/Poly(styrolsulfonat).

Materialwissenschaften

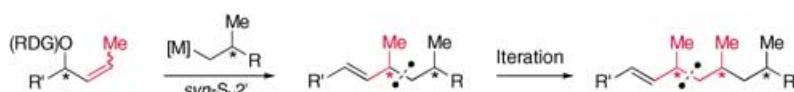
C. S. Peyratout, L. Dähne* — 3850–3872

Maßgeschneiderte Polyelektrolyt-Mikrokapseln: von Multischichten zu smarten Kapseln



Selektivität umschaltbar: Durch 1,3-Chiralitytransfer gelingt mittels einer schaltbaren dirigierten/nicht-dirigierten Substitution der regioselektive, stereospezifische und stereodivergente Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren in einer

kupfervermittelten allylischen *syn*-Substitution mit Grignard- und Organozinkreaktanten (siehe Schema; die Verwendung des entsprechenden Phospanoxids führt zur selektiven *anti*-Substitution).



Eine neue iterative Strategie basierend auf einer hochselektiven *ortho*-Diphenylphosphanylbenzoat(*o*-DPPB)-dirigierten kupfervermittelten allylischen Substitution ermöglicht den flexiblen Aufbau jedes beliebigen Oligo(desoxypropionat)-Stereoisomers (siehe Schema, RDG = Reagens-dirigierende Gruppe). Diese Strategie unterscheidet sich von der etablierten Enolatalkylierungsmethodik durch inverse Polarisierung der Reaktionspartner. So können die von der Enolatalkylierung bekannten Probleme der geringen Enolatreakтивität sowie die Entfernung des chiralen Auxiliars umgangen werden.

gie unterscheidet sich von der etablierten Enolatalkylierungsmethodik durch inverse Polarisierung der Reaktionspartner. So können die von der Enolatalkylierung bekannten Probleme der geringen Enolatreaktivität sowie die Entfernung des chiralen Auxiliars umgangen werden.

Zuschriften

Asymmetrische Synthesen

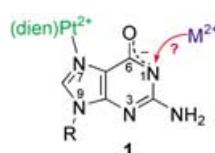
B. Breit,* P. Demel,
C. Studte — 3874–3877

Stereospezifischer und stereodivergenter Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren durch eine schaltbare dirigierte/nicht-dirigierte allylische Substitution

Polyketide

B. Breit,* C. Herber — 3878–3880

Iterative Desoxypropionat-Synthese auf der Basis einer kupfervermittelten dirigierten allylischen Substitution



Die aktiven Zentren von Ribozymen enthalten meist zwei oder mehr Metallionen. Guanin ist die am häufigsten an der Koordination von Metallionen beteiligte Nucleobase. Die Abstoßung zwischen zwei gleichzeitig an Guanin koordinierten M^{2+} -Ionen in wässriger Lösung wurde unter Verwendung von Komplex 1 (siehe Bild; dien = Diethylentriamin; R = C_2H_5) untersucht, indem die Stabilitätskonstanten für die Bindung von Mg^{2+} und Cu^{2+} ermittelt wurden.

untersucht, indem die Stabilitätskonstanten für die Bindung von Mg^{2+} und Cu^{2+} ermittelt wurden.

Stabilitätskonstanten

B. Knobloch, R. K. O. Sigel,* B. Lippert,
H. Sigel — 3881–3883

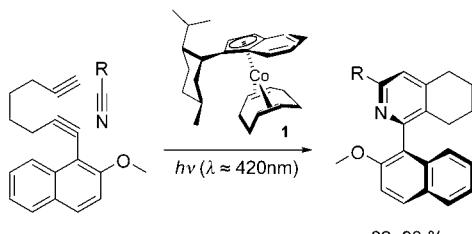
Zwei Metallionen behindern sich kaum bei der Koordination an ein Purin



Asymmetrische Katalyse

A. Gutnov,* B. Heller,* C. Fischer,
H.-J. Drexler, A. Spannenberg,
B. Sundermann,
C. Sundermann ————— 3883–3886

Die Cobalt(I)-katalysierte asymmetrische [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen: Synthese von enantiomerenanreichenerten Atropisomeren von 2-Arylpyridinen



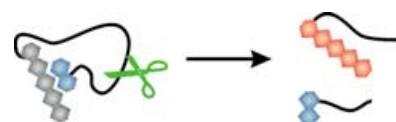
Col^I-Katalysatoren wie **1** (1 Mol-%) mit hohen Ausbeuten und bis zu 93 % ee erhalten.

Bioanalytik

N. Marmé, J.-P. Knemeyer, J. Wolfrum,
M. Sauer* ————— 3886–3890

Ein hochempfindliches Nachweisverfahren für Proteasen basierend auf Fluoreszenzlösung von Peptidsonden durch photoinduzierten Elektronentransfer

Geschnitten detektiert: Fluoreszenzfarbstoffmarkierte Peptidsonden (siehe Schema) zeigen Fluoreszenzlösung durch Elektronentransfer von einem Tryptophanrest (blau) zur Farbstoffkomponente (grau, rot). Nach spezifischer Hydrolyse durch eine Protease wird die Fluoreszenzlösung aufgehoben, und die Fluoreszenzintensität steigt. Dies

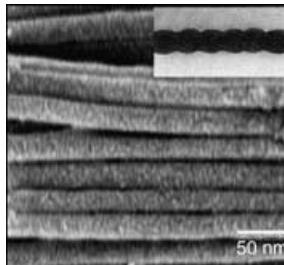


ermöglicht die Detektion von proteolytischen Enzymen mit einer Nachweisgrenze im picomolaren Bereich.

Leitfähige Materialien

J. Jang,* J. Bae ————— 3891–3894

Fabrication of Polymer Nanofibers and Carbon Nanofibers by Using a Salt-Assisted Microemulsion Polymerization

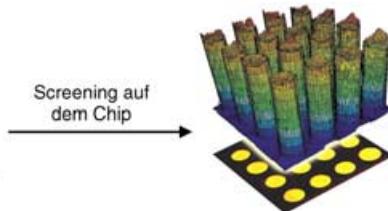
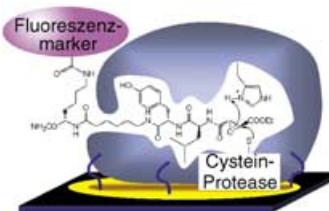


Die salzgestützte Umwandlung kugelförmiger Micellen in zylindrische ist entscheidend für die Bildung von Polyacrylnitril-Nanofasern (siehe Bild) bei der Mikroemulsionspolymerisation. FeCl₃ dient als strukturdirezierendes Agens; es wird durch Polyacrylnitril-Nanopartikel koordiniert, was für die Bildung der Nanofasern essenziell ist.

Mikroarray-Technologie

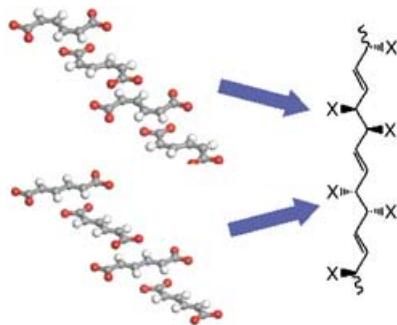
J. Eppinger,* D. P. Funeriu,* M. Miyake,
L. Denizot, J. Miyake ————— 3894–3898

Enzyme Microarrays: On-Chip Determination of Inhibition Constants Based on Affinity-Label Detection of Enzymatic Activity



Das Hochdurchsatz-Screening von Bibliotheken potenzieller Inhibitoren gelingt mit einer Enzymmikroarray-Methode, die einen geringen Probenverbrauch mit Genauigkeit und Geschwin-

digkeit kombiniert. Informationen über die Inhibierung von Enzymen lassen sich erhalten, indem ein fluoreszierender Affinitätsmarker einem Mikroarray funktionaler Enzyme zugesetzt wird (siehe Bild).



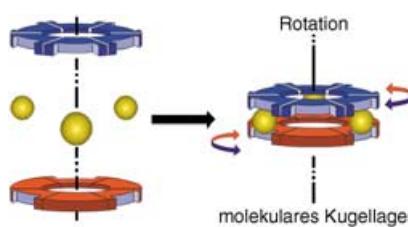
Die intermolekularen Wechselwirkungen, die für das translationale und alternierende Stapeln von 1,3-Dienmonomeren im festen Zustand ursächlich sind (siehe Beispiel, $X = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), und die Molekülsymmetrie von Muconsäurederivaten wurden genutzt, um die Stereoregularität von Polymeren einzustellen. Auf diesem Weg konnten alle vier Arten von stereoregulären Diene-Polymeren in einer Festkörperpolymerisation synthetisiert werden.

Topochemie

S. Nagahama, T. Tanaka,
A. Matsumoto* **3899–3902**

Supramolecular Control over the Stereochemistry of Diene Polymers

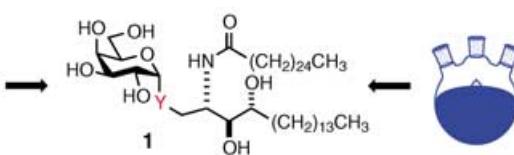
Ein Stoß in die richtige Richtung: Zwei scheibenförmige Liganden (ein tris-ein-zähniger und ein hexa-ein-zähniger) und drei Ag^+ -Ionen dienten als Lager bzw. Kugeln für den Aufbau eines molekularen Druckkugellagers (siehe schematische Darstellung). Eine Kombination aus konzertierten intramolekularen, reversiblen Liganden austauschvorgängen und Flip-bewegungen führt zur Rotation.



Molekulare Funktionseinheiten

S. Hiraoka, K. Hirata,
M. Shionoya* **3902–3906**

A Molecular Ball Bearing Mediated by Multiligand Exchange in Concert



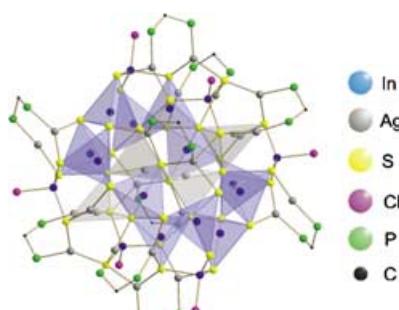
Welche Quelle liefert den besseren Wirkstoff? Das vollsynthetische C-Glycosid **1** ($Y = \text{CH}_2$) ist etwa 1000-mal wirksamer gegen Malaria bei Mäusen als das analoge O-Glycosid ($Y = \text{O}$), das sich von einem

Naturstoff ableitet und gegen eine Reihe von Krankheiten bemerkenswert gut wirkt. Die Ergebnisse biologischer Assays betonen das Potenzial von C-Glycosiden als Therapeutika.

Biologisch aktive Verbindungen

G. Yang, J. Schmieg, M. Tsuji,
R. W. Franck* **3906–3910**

The C-Glycoside Analogue of the Immunostimulant α -Galactosylceramide (KRN7000): Synthesis and Striking Enhancement of Activity



Die komplexe Molekülstruktur des ionicen Clusters $[\text{Ag}_{26}\text{In}_{18}\text{S}_{36}\text{Cl}_6(\text{dppm})_{10}^-(\text{thf})_4]^{2+}[\text{InCl}_4(\text{thf})^-]_2$ (siehe Bild) wurde sowohl mithilfe theoretischer Methoden (Dichtefunktionaltheorie) als auch experimentell (Einkristallröntgenbeugung, FT-Massenspektrometrie) bestimmt. Der Cluster entstand bei der Umsetzung von AgOOCPh und InCl_3 mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart des zweizähnigen Phosphans dppm (Bis(diphenylphosphanyl)methan).

Clusterverbindungen

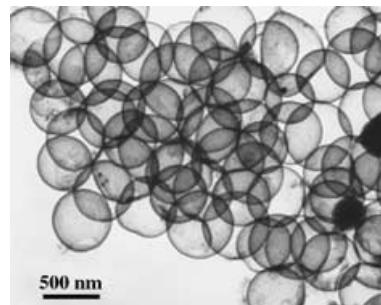
R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, D. Fenske,*
O. Hampe, M. M. Kappes, P. Nava,
J. Olkowska-Oetzel **3911–3915**

Synthesis and Structure of $[\text{Ag}_{26}\text{In}_{18}\text{S}_{36}\text{Cl}_6(\text{dppm})_{10}(\text{thf})_4][\text{InCl}_4(\text{thf})]_2$ —A Combined Approach of Theory and Experiment

Mikrokugeln

X. Sun, Y. Li* 3915–3919

Ga₂O₃ and GaN Semiconductor Hollow Spheres

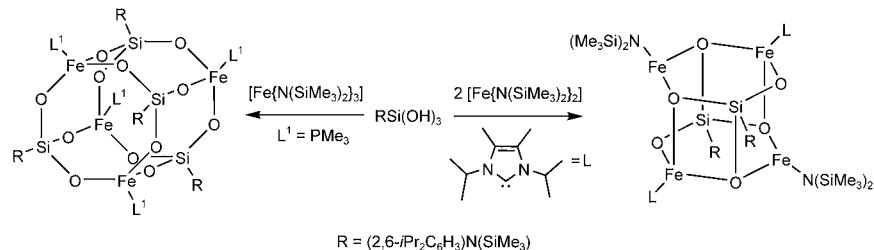


Kohlenstoffkugeln sind die **Template** für die Synthese von Halbleiterhohlkugeln aus Ga₂O₃ (abgebildet) und GaN. Dicke und Einheitlichkeit der Endprodukte werden durch die Dicke der aktiven Schicht der Kohlenstoffkugeln festgelegt. Der Kugeldurchmesser kann auf Werte zwischen 100 nm und 1.5 µm eingestellt werden, womit Bandlücken im Bereich vom UV bis zum nahen IR abgedeckt werden.

Käfigverbindungen

U. N. Nehete, G. Anantharaman
V. Chandrasekhar, R. Murugavel,
M. G. Walawalkar, H. W. Roesky,*
D. Vidovic, J. Magull, K. Samwer,
B. Sassi 3920–3923

Polyhedral Ferrous and Ferric Siloxanes



Die Herstellung, Isolierung und Bestimmung der Festkörperstruktur der ersten polyedrischen Eisen(II)- und Eisen(III)-Siloxanverbindungen (siehe Schema)

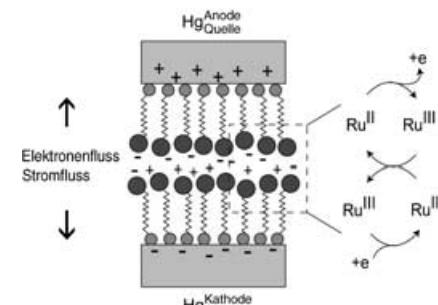
legen nahe, dass ähnliche Synthesestrategien auch andere Übergangsmetall-Siloxanderivate zugänglich machen werden.

Molekulare Elektronik

E. Tran, M. A. Rampi,*
G. M. Whitesides* 3923–3927

Electron Transfer in a Hg-SAM//SAM-Hg Junction Mediated by Redox Centers

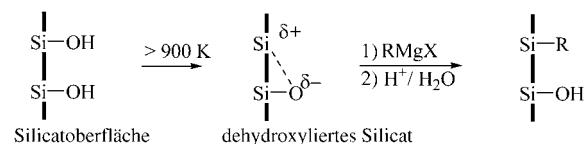
Zwei selbstorganisierte redoxaktive Monoschichten aus $[Ru(NH_3)_5(NC_5H_4-4-CH_2NHCO(CH_2)_{10}SH](PF_6)_2$ sind die Grundlage eines Metall-Molekül-Metall-Kontakts, dessen Elektronentransport-eigenschaften beschrieben werden (siehe Bild). Der Kontakt wird leitend, wenn die Elektrodenpotentiale an das formale Potential der Redoxzentren angepasst werden, und zeigt Dioden- und Transistor-artige Charakteristika ähnlich denen von Festkörpersystemen.



Mesoporöse Materialien

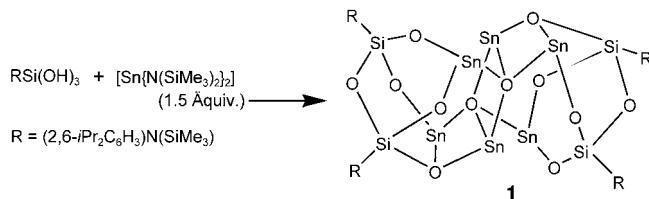
J. E. Lim, C. B. Shim, J. M. Kim,* B. Y. Lee,*
J. E. Yie 3927–3930

Dehydroxylation Route to Surface Modification of Mesoporous Silicas by Using Grignard Reagents



Siliciumatome mit Elektronmangel, die auf einer Silicatoberfläche durch Evakuieren bei über 900 K entstehen, werden von Grignard-Reagentien angegriffen (siehe Bild), was eine neuartige Modifizierung der Oberfläche mesoporöser Silicate

ermöglicht, da die organischen Gruppen über Si-C-Bindungen fest an die Oberfläche gebunden sind. Die Porenstruktur der Silicate wird durch die Modifizierung nicht zerstört.



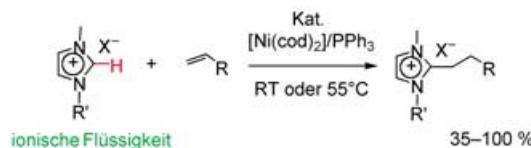
Ein Hexazinn(II)-Käfig mit Siloxanliganden entsteht bei der Zugabe von $[\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ zu einer Suspension von $\text{RSi}(\text{OH})_3$ in Hexan/THF (siehe Schema).

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1** zeigt ein zentrales $\{(\text{SnO})_6\}$ -Motiv, das von zwei äußeren $\{\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_3\}$ -Siloxanliganden umschlossen wird.

Hauptgruppenmetallcluster

U. N. Nehete, V. Chandrasekhar,
G. Anantharaman, H. W. Roesky,*
D. Vidovic, J. Magull — **3930–3932**

Molecular $\{(\text{SnO})_6\}$ Trapped by Two $\{\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_3\}$ Fragments: X-ray Single-Crystal Structure of $[(\text{SnO})_6(\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_2]$



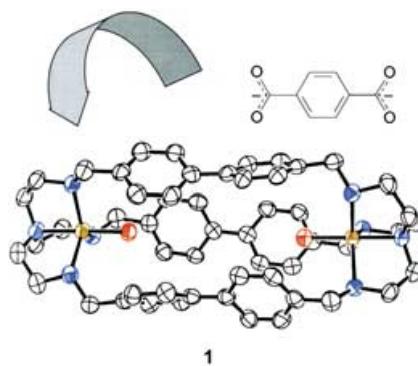
Reaktive Paare: Imidazoliumsalze liefern in Gegenwart eines Ni^0 -Katalysators mit Alkenen unter milden Bedingungen 2-Alkylimidazoliumsalze (siehe Schema, cod = 1,5-Cyclooctadien). Dabei wird eine

Imidazolium-C-H-Bindung oxidativ an M zum (Carben)M-H-Intermediat addiert und abschließend unter reduktiver Eliminierung der Carben- mit dem Alkylgruppen verknüpft.

Ionische Flüssigkeiten

N. D. Clement, K. J. Cavell* — **3933–3935**

Transition-Metal-Catalyzed Reactions Involving Imidazolium Salt/N-Heterocyclic Carbene Couples as Substrates

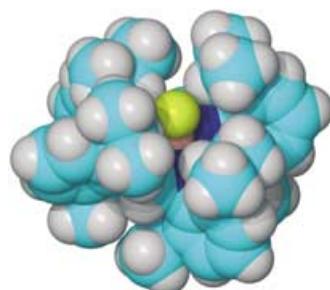


Passt wie angegossen! Der Dikupfer(II)-Komplex **1** eines Bistren-Käfigs mit Ditolyl-Abstandshaltern bindet Dicarboxylat-Ionen in wässriger Lösung. Die Wechselwirkung reagiert hoch selektiv auf den Abstand zwischen den COO^- -Gruppen. So wird beispielsweise Terephthalat (siehe Bild) von Isophthalat und Phthalat unterschieden.

Anionensensoren

M. Boiocchi, M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi,*
G. Piovani, A. Taglietti — **3935–3940**

A Dimetallic Cage with a Long Ellipsoidal Cavity for the Fluorescent Detection of Dicarboxylate Anions in Water



Hohe thermische Stabilität zeichnet den abgebildeten Amidoindiumhydrid-Komplex (In rot, Hydrid gelb) aus, der zu den ersten derartigen Komplexen zählt, die synthetisiert und charakterisiert wurden. Die Stabilität ist eine Folge der sterischen Abschirmung der In-H-Bindung, die die Bildung intermolekularer In-H-In-Brücken unterbindet.

Metallhydridkomplexe

R. J. Baker, C. Jones,* P. C. Junk,
M. Kloth — **3940–3943**

Kinetic Control over the Thermal Stability of the In–H Bond: Synthesis and Characterization of Amido Indium Hydride Complexes



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 **3944**

Autorenregister **3945**

**Inhalt der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **3946 – 3947**

Vorschau **3949**

Berichtigungen

In der Zuschrift „Continuous Glucose Sensing with a Fluorescent Thin-Film Hydrogel“ von B. Singaram et al. (*Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6037 – 6039,

DOI 10.1002/ange.200352405) heißt es auf Seite 6039 im ersten Absatz der rechten Spalte fehlerhaft „operate under physiological conditions (37°C, 0.1 μm

In der Zuschrift „The Circumambulation of a Phosphirane: Taking 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene for a ‚Walk‘“ von K. Lammertsma et al. (*Angew. Chem.* **2004**, *116*, 732 – 735, DOI 10.1002/ange.200351855) sind zwei

NMR-spektroskopische Daten für **3P** falsch wiedergegeben: Im ¹H-NMR-Spektrum soll der Wert 3.65 ppm durch 2.65 ppm ersetzt werden; die ³¹P-NMR-spektroskopische Verschiebung bei 179 ppm trägt das falsche Vorzeichen. Außer-

ionic strength, pH 7.4).“ Richtig ist „operate under physiological conditions (37°C, 0.1 M ionic strength, pH 7.4).“

dem ist ein Verweis auf die Publikation, in der die Umwandlung von **3P** in **7P** zuerst beschrieben wurde, zu ergänzen: T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3832 – 3842.

Entschuldigungen

Die Zuschrift „Diffusion-Limited, Aggregation-Based, Mesoscopic Assembly of Roughened Core-Shell Bimetallic Nanoparticles into Fractal Networks at the Air-Water Interface“ von Y. Jin und S. Dong (*Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1082 – 1086)

trägt einen falschen Titel. Der richtige Titel lautet: „Diffusion-Limited, Aggregation-Based, Mesoscopic Assembly of Surface-Roughened Shell-Type Bimetallic Nanoparticles into Fractal Networks at the Air-Water Interface“. Die hohle Struktur

der bimetallicischen Nanopartikel wurde in einer weiteren Publikation (Y. D. Jin, S. J. Dong, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12902 – 12905) eindeutig nachgewiesen. Die Autoren bitten, dieses Versehen zu entschuldigen.

In der Zuschrift „Size-dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn₃O₄ and MnO Nanoparticles“ von J. T. Park et al. (*Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1135 – 1137, DOI 10.1002/ange.200352400) fehlt ein

Verweis auf eine wichtige Veröffentlichung zur Herstellung von löslichem, monodispersem MnO und Mn₃O₄: M. Yin, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10180 – 10181 (online publiziert am

5. August 2003). Da diese Veröffentlichung während des Begutachtungsprozesses erschien, entging sie der Aufmerksamkeit der Autoren.