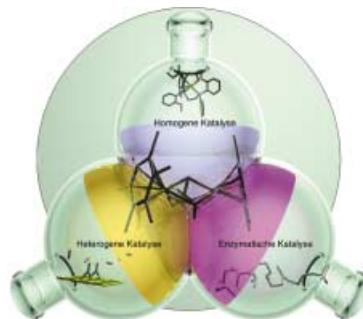


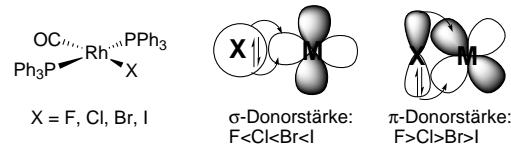
Das Titelbild zeigt eine schematische Darstellung der supramolekularen Clusterkatalyse, die normalerweise als Schnittstelle von homogener und heterogener Katalyse betrachtet wird. Die homogene Katalyse wird durch einen Rhodium-Diphosphan-Komplex verkörpert, der die enantioselektive Hydrierung von prochiralen Olefinen ermöglicht (oberer Kolben). Der Dreiwegekatalysator ist der Inbegriff der heterogenen Katalyse (linker Kolben). Die Struktur im Zentrum stellt einen Cluster dar, der aromatische Substrate unter milden Zweiphasenbedingungen hydriert. Bemerkenswerterweise beruht der Mechanismus ausschließlich auf hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und dem Substrat. Solche schwachen Kontakte erinnern an enzymatisch katalysierte Reaktionen wie die Überführung von Squalen (rechter Kolben) in Steroidvorstufen durch Triterpen-Cyclasen. Das vorgestellte System liegt somit an der Schnittstelle von homogener, heterogener und enzymatischer Katalyse. Einzelheiten dazu erfahren Sie in der Zuschrift von Süss-Fink et al. auf S. 105 ff.



AUFSÄTZE

Inhalt

Die Reaktivität und die Selektivität von Halogenidmetallkomplexen kann, wie man in den letzten Jahren immer wieder feststellte, durch Variation des Halogenidliganden gezielt eingestellt werden. Die beobachteten Unterschiede sind das Ergebnis der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Halogenidliganden, der auf vorhersagbare Weise Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen kann (siehe Bild). In diesem Beitrag werden die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Halogenidmetallkomplexe und der Effekt des Wechsels des Halogenidliganden in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Prozessen diskutiert. Diese Erkenntnisse machen deutlich, dass die Halogenidmetallgruppe als *einstellbare Funktionalität* beim Design effizienterer Übergangsmetall-katalysierter Reaktionen genutzt werden kann.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 26–47

K. Fagnou, M. Lautens* 26–49

Der Einfluss von Halogenidionen in der Übergangsmetallkatalyse

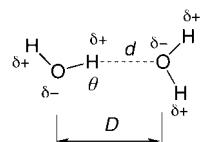
Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Halogenide · Homogene Katalyse · Ligandeneffekte · Übergangsmetalle

Abgrenzung schwierig: Die Wasserstoffbrücke ist die wichtigste aller gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen (siehe Bild). In modernen Bindungskonzepten wird sie als sehr breit gefächertes Phänomen aufgefasst, mit offenen Grenzen zu anderen Wechselwirkungsarten wie der kovalenten Bindung, der ionischen, der Kation-π- und der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Es gibt Dutzende unterschiedlicher Typen von X–H···A-Wasserstoffbrücken (A=Acceptor), deren Dissoziationsenergien sich um bis zu zwei Größenordnungen unterscheiden. Dieser Aufsatz fasst die Forschung der vergangenen zehn Jahre zu Wasserstoffbrücken, insbesondere im Festkörper, zusammen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48–76

T. Steiner* 50–80

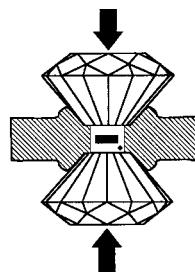
Die Wasserstoffbrücke im Festkörper



Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme · Elektrostatische Wechselwirkungen · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Protonentransfer · Wasserstoffbrücken

Stickstoff unter Druck gesetzt: Mithilfe spezieller Hochdrucktechniken (stellvertretend hierfür gezeigt ist eine Diamantstempelzelle) kann eine Vielzahl neuer Materialien mit nützlichen Eigenschaften synthetisiert werden. Jüngere Beispiele umfassen Diazenide, welche das N_2^{2-} -Ion enthalten (Autoklaven-Technik), γ - P_3N_5 , die erste Verbindung mit tetragonalen PN_5 -Pyramiden (Multianvil-Pressen), sowie Spinell- Si_3N_4 , einen viel versprechenden keramischen Hartwerkstoff (Stoßwellen-Methode).

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 77–82



E. Kroke* 81–86

Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthesen

Stichwörter: Hauptgruppenelemente · Hochdruckchemie · Nitride · Phasenumwandlungen · Stickstoff

ESSAY

Chemie kann uns in der Küche helfen! Dies zu zeigen ist erklärtes Ziel der Molekularen Gastronomie, dem Teil der Nahrungskunde, der sich mit Kochvorgängen befasst, z.B. den Aufgehen der beiden gezeigten Soufflés. Es handelt sich um einen multidisziplinären Ansatz, an dem vor allem die Chemie und die Physik beteiligt sind. Die fünf Hauptziele der Molekularen Gastronomie und neuere Ergebnisse werden vorgestellt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 83–88

H. This* 87–92

Molekulare Gastronomie

Stichwörter: Chemie im Alltag · Kochen · Molekulare Gastronomie · Nahrungskunde

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft). Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „<http://www.angewandte.de>“ abgerufen werden.

Expanding Divalent Organolanthanide Chemistry: The First Organo-thulium(II) Complex and the In Situ Organodysprosium(II) Reduction of Dinitrogen

W. J. Evans,* N. T. Allen,
J. W. Ziller

Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks

M. R. Diehl, S. N. Yaliraki,
R. A. Beckman, M. Barahona,
J. R. Heath*

Gold-Xenon-Komplexe

T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt*
G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen,
V. C. Gibson,* P. J. Maddox,
M. van Meurs*

Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution

L. A. Carpino,* H. Imazumi,
A. El-Faham, F. J. Ferrer,
C. Zhang, Y. Lee, B. M. Foxman,
P. Henklein, C. Hanay, C. Mügge,
H. Wenschuh, J. Klose,
M. Beyermann, M. Bienert

The Uronium/Guanidinium Peptide Reagents: Finally the True Uronium Salts

G. Cerveau, R. J. P. Corriu,*
E. Framery, S. Ghosh, M. Nobili

Nonrelaxable Anisotropic Organization of Organic-Inorganic Hybrid Materials Induced by an Electric Field

Nucleinsäuren steuern chemische Reaktionen. Neueste Beispiele von Synthesen mit DNA-Templaten weisen darauf hin, dass DNA zahlreiche chemische Reaktionen sequenzspezifisch und distanzunabhängig steuern kann.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 89–90

D. Summerer, A. Marx * 93–95

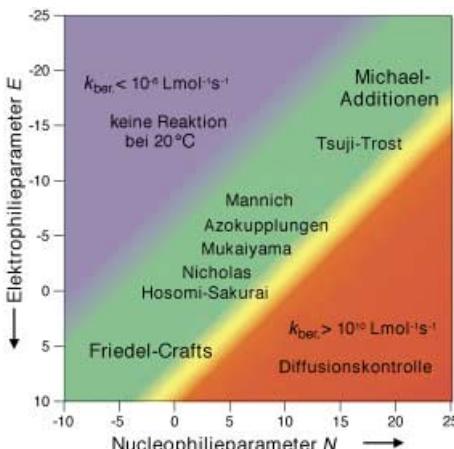
Synthesesteuerung mit DNA-Templaten: vielseitiger als erwartet

Stichwörter: Chemische Ligation · DNA · Oligonucleotide · Supramolekulare Chemie · Templatssynthesen

ZUSCHRIFTEN



Eine Nucleophilieeskala wird vorgestellt, die 30 Größenordnungen von einfachen Arenen bis zu stabilisierten Carbanionen abdeckt (siehe Bild). Erstaunlicherweise genügt die Addition eines Elektrophilieparameters E und eines Nucleophilieparameters N , um die Geschwindigkeitskonstanten einer Vielzahl organischer Reaktionen semiquantitativ vorherzusagen.



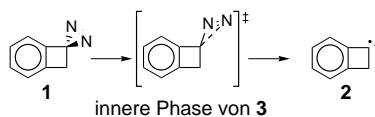
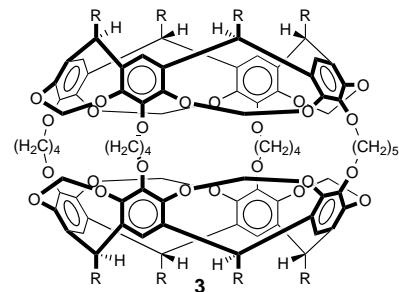
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 91–95

R. Lucius, R. Loos, H. Mayr * ... 97–102

Kinetische Untersuchungen von Carbokation-Carbanion-Kombinationen: Schlüssel zu einem allgemeinen Modell polarer organischer Reaktivität



„Incarcerierung“ führt zur Beschleunigung der thermischen Zersetzung des Diazirins **1** zum Carben **2**. Die Erhöhung der Geschwindigkeit der Innerphasenreaktion lässt sich mit einer Stabilisierung des Übergangszustands aufgrund von Dispersionswechselwirkungen zwischen den brechenden C-N-Bindungen und einem der hoch polarisierbaren Arenringen des umgebenden Wirts **3** erklären.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 96–99

R. Warmuth,* J.-L. Kerdelhué,

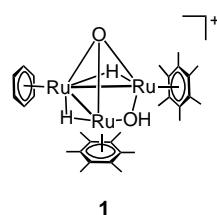
S. Sánchez Carrera, K. J. Langenwalter,
N. Brown 102–105

Geschwindigkeitserhöhung durch
Dispersionswechselwirkungen: Einfluss
eines Hemicarceranden auf den
Übergangszustand von
Innerphasenzersetzung von Diazirinen

An der Schnittstelle von homogener, heterogener und enzymatischer Katalyse liegt die durch den Trirutheniumcluster **1** katalysierte Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. Experimentelle Befunde und Molecular-Modeling-Studien weisen auf einen Katalysemechanismus hin, bei dem das Substrat nicht an ein Ru-Zentrum koordiniert, sondern in der von den drei η^6 -koordinierten Liganden aufgespannten hydrophoben Tasche hydriert wird.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 99–101

Stichwörter: Dispersionswechselwirkungen · Hemicarceranden · Molekulare Container · Übergangszustände · Wirt-Gast-Systeme

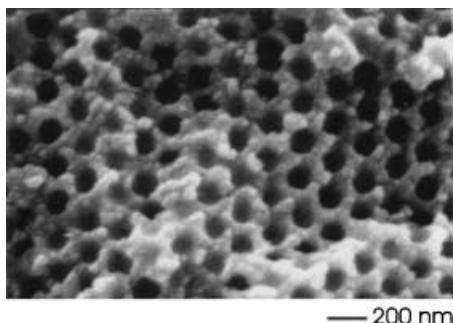


G. Süss-Fink,* M. Faure,
T. R. Ward 105–108

Supramolekulare Clusterkatalyse:
Hydrierung von Benzol an einem
kationischen Trirutheniumcluster unter
Zweiphasenbedingungen

Stichwörter: Clusterverbindungen ·
Hydrierungen · Supramolekulare
Chemie · Wirt-Gast-Systeme ·
Zweiphasenkatalyse

Dreidimensional mesoskalig geordnetes Silber wurde elektrochemisch hergestellt (siehe Bild). Dazu wurden in einem Hydrogel immobilisierte Kolloidkristalle verwendet. Das Besondere an diesem neuen Verfahren ist, dass man sowohl die Größe der Einschlüsse, als auch die Dicke der Wände unabhängig voneinander einstellen kann.



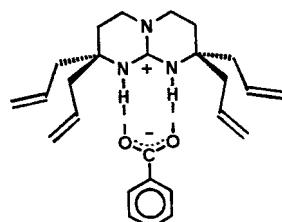
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 102–104

C. Lellig, W. Härtl, J. Wagner,
R. Hempelmann* 108–110

Immobilisierte, hochgeladene
Kolloidkristalle: ein neuer Weg zu
dreidimensional mesoskalig
strukturierten Materialien

Stichwörter: Gele • Kolloide •
Mesoporöse Materialien •
Nanostrukturen • Selbstorganisation

„Schlüssel-Schloss-Bindung“ ist eine unzutreffende Beschreibung der molekularen Erkennung bei der Assoziationsbildung von Guanidinium-Kationen mit Carboxylat-Anionen in Acetonitril (siehe Bild). Dies zeigen kalorimetrische Messungen an einer maßgeschneiderten Serie von Wirt-Gast-Paaren.



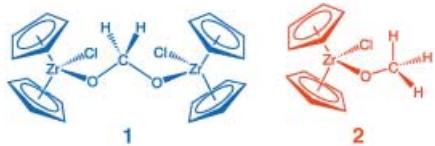
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 104–107

M. Haj-Zaroubi, N. W. Mitzel,
F. P. Schmidtchen* 111–114

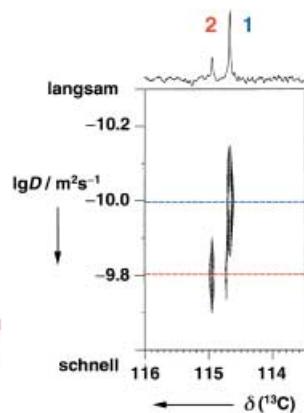
Rationales Design molekularer Wirte für
Anionen durch Feinabstimmung
energetischer Einflüsse

Stichwörter: Bildungsenthalpie •
Kalorimetrie • Molekulare Erkennung •
Stickstoffheterocyclen •
Wirt-Gast-Systeme

Ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung von Reaktionsintermediaten: Durch die DOSY-NMR-Spektroskopie konnte für die Titelreaktion erstmals die Gegenwart eines zweikernigen Komplexes **1** als zentrale Zwischenstufe auf dem Weg zu **2** nachgewiesen werden (siehe Spektrum).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 107–109

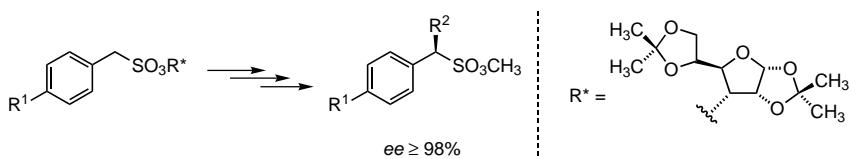


N. E. Schlörer, E. J. Cabrita,
S. Berger* 114–116

Charakterisierung reaktiver
Zwischenstufen durch diffusions-
aufgelöste NMR-Spektroskopie (DOSY):
eine Momentaufnahme der Reaktion von
¹³CO₂ mit [Cp₂Zr(Cl)H]

Stichwörter: Diffusion •
Metallorganische Verbindungen • NMR-
Spektroskopie • Zwischenstufen

Die richtige Wahl eines Zucker-Auxiliars brachte den Durchbruch bei der ersten asymmetrischen α-Alkylierung von Sulfonsäureestern (siehe Schema). Die hohen asymmetrischen Induktionen wurden mit 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose als Hilfsgruppe erreicht, die unter milden Bedingungen wieder abgespalten werden kann. Enantiomerereine α-substituierte Methylsulfonate sind wichtige Synthesebausteine und Vorstufen für bioaktive Verbindungen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 109–111

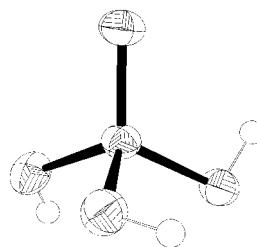
D. Enders,* N. Vignola, O. M. Berner,
J. W. Barts 116–119

Erste hoch effiziente asymmetrische
Synthese von α-substituierten
Methylsulfonaten

Stichwörter: Alkylierungen •
Asymmetrische Synthesen • Chirale
Auxiliare • Kohlenhydrate •
Metallierungen • Sulfonate

Die vollständige Protonierung von Schwefelsäure, einer der stärksten Säuren, gelingt mit der Supersäure HF/SbF₅. Aus der Reaktion der Supersäure mit Bis(trimethylsilyl)sulfat wird bei -78°C das Salz H₃SO₄⁺SbF₆⁻ isoliert (im Bild ist die Struktur des D₃SO₄⁺-Ions im Kristall der analogen Deuteriumverbindung gezeigt).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 111–114



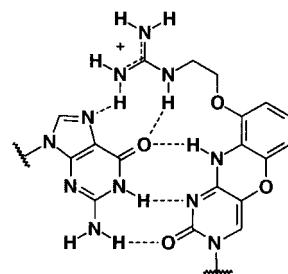
R. Minkwitz,* R. Seelbinder,
R. Schöbel 119–121

Protonierte Schwefelsäure: Herstellung von Trihydroxyoxosulfonium-hexafluoroantimonat H₃SO₄⁺SbF₆⁻

Stichwörter: IR-Spektroskopie • Protonierungen • Schwefelsäure • Supersaure Systeme

 **Gebunden und geklammert:** Eine neuartige, als Guanido-G-Clamp bezeichnete heterocyclische Basenmodifikation wurde entwickelt, die zwei Hoogsteen-artige Wasserstoffbrücken zwischen den Amin- und Imin-Stickstoffatomen einer Guanidiniumgruppe und dem O6- und N7-Atom von Guanosin bildet, wodurch insgesamt fünf Wasserstoffbrücken resultieren (gestrichelte Linien, siehe Bild). Die Kristallstruktur (1 Å Auflösung) eines modifizierten DNA-Decamers, das dieses Guanido-G-Clamp-Analogon enthält, belegt zweifelsfrei diesen Bindungsmechanismus.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 115–117



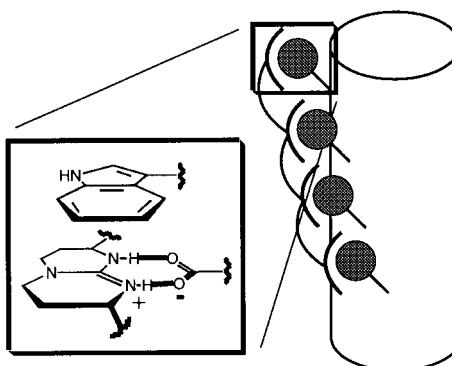
C. J. Wilds, M. A. Maier, V. Tereshko,
M. Manoharan,* M. Egli* 123–125

Direct Observation of a Cytosine Analogue that Forms Five Hydrogen Bonds to Guanosine: Guanido G-Clamp

Stichwörter: Antisense-Wirkstoffe • DNA-Strukturen • Molekulare Erkennung • Röntgenbeugung • Wasserstoffbrücken

 **Die relative Position der Asp- und Trp-Reste in einer Peptidkette ist wichtig für die Erkennung eines Tetraguanidinium-Rezeptors über Wasserstoffbrücken- und Kation-π-Wechselwirkungen.** Wie NMR- und CD-spektroskopisch gezeigt wurde, bindet das Molekül nicht nur mit hoher Affinität ($K_a = 1.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$), sondern stabilisiert darüber hinaus die helicale Konformation des Peptids (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 117–119



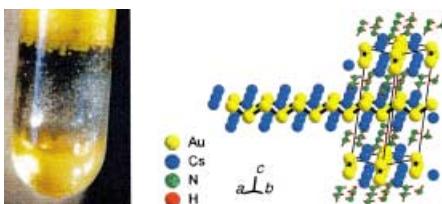
B. P. Orner, X. Salvatella,
J. Sánchez Quesada, J. de Mendoza,
E. Giralt, A. D. Hamilton* 125–127

De Novo Protein Surface Design: Use of Cation – π Interactions to Enhance Binding between an α -Helical Peptide and a Cationic Molecule in 50% Aqueous Solution

Stichwörter: Helicale Strukturen • Molekulare Erkennung • Nichtkovalente Wechselwirkungen • NMR-Spektroskopie • Wirt-Gast-Systeme

Die Reaktion von CsAu mit flüssigem NH₃ liefert dunkelblaues CsAu·NH₃ (siehe Bild und Struktur). Die ungewöhnliche Elektronenstruktur und übrigen Eigenschaften der Verbindung, die sich wie ein in Ammoniak gelöstes Alkalimetall verhält, könnten zu einem besseren Verständnis solvatisierter Elektronen beitragen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 120–124

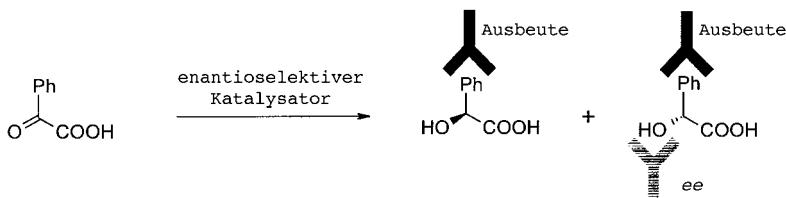


A.-V. Mudring, M. Jansen,* J. Daniels,
S. Krämer, M. Mehrling,
J. P. Prates Ramalho, A. H. Romero,
M. Parrinello 128–132

Cesiumauride Ammonia (1/1), CsAu · NH₃: A Crystalline Analogue to Alkali Metals Dissolved in Ammonia?

Stichwörter: Ammoniak • Caesium • Gold • Solvatisierte Elektronen

Mehr als 1000 Ausbeute- und ee-Bestimmungen an einem Tag sind mit einem Immunoassay möglich. Diese hoch effiziente Screening-Methode basiert auf der außergewöhnlichen Bindungsspezifität von Antikörpern. Sie wurde eingesetzt bei der Entwicklung von einfachen Methoden zur Umwandlung von α -Ketosäuren zu chiralen α -Hydroxysäuren, wobei die enantioselektive Reduktion von Benzoylameisensäure zu Mandelsäure als Modellreaktion diente (siehe Schema).



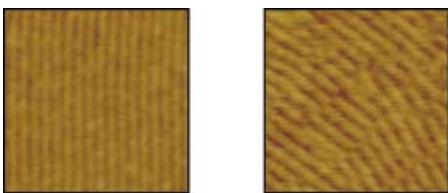
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 124–127

F. Taran, C. Gauchet, B. Mohar,
S. Meunier, A. Valleix, P. Y. Renard,
C. Crémion, J. Grassi, A. Wagner,*
C. Mioskowski* 132–135

High-Throughput Screening of
Enantioselective Catalysts by
Immunoassay

Stichwörter: Antikörper ·
Asymmetrische Katalyse ·
Hochdurchsatz-Screening ·
Kombinatorische Chemie ·
Reduktionen

Die Peptidlänge beeinflusst die Form der mit Kraftmikroskopie (AFM) aufgenommenen Grate der Langmuir-Blodgett-Filme aus amphiphilen Peptiden: Wohlgeordnete LB-Filme (links) können aus einem 14-gliedrigen amphiphilen Peptid, weniger geordnete LB-Filme mit einem breiteren Gitter (rechts) aus einem 18-gliedrigen Peptid hergestellt werden. Die gezeigten Bilder mit einer Auflösung von 100×100 nm wurden mit AFM unter Verwendung von Spitzen aus Kohlenstoff-Nanoröhren erhalten.



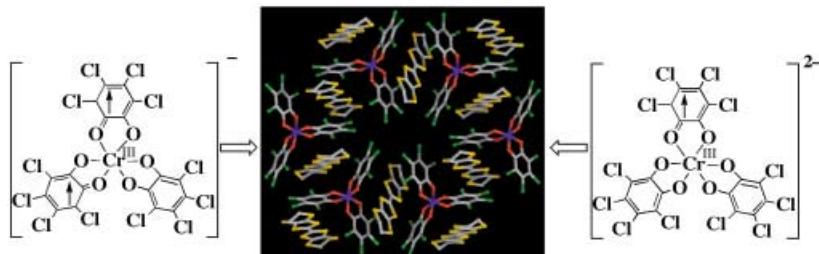
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 127–130

E. T. Powers, S. I. Yang, C. M. Lieber,*
J. W. Kelly* 135–138

Ordered Langmuir–Blodgett Films of
Amphiphilic β -Hairpin Peptides Imaged
by Atomic Force Microscopy

Stichwörter: Dünne Filme ·
Nanostrukturen · Peptide ·
Rastersondenverfahren ·
Selbstorganisation

Die Koexistenz zweier Isomere mit ligandenbasiertem Gemischvalenz wurde erstmals bei der Titelverbindung beobachtet (siehe Schema). Die auftretende intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkung wird der Assoziation von fünf paramagnetischen Komponenten in der Kristallphase zugeschrieben. Die Verbindung zeigt darüber hinaus Halbleitereigenschaften.



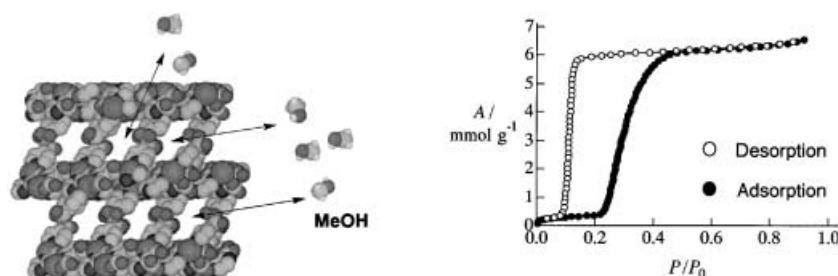
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 130–133

H.-C. Chang, S. Kitagawa* 138–141

An Unprecedented Mixed-Charged State
in a Supramolecular Assembly of
Ligand-Based Mixed-Valence Redox
Isomers ($\text{ET}^{+ +}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Cl}_4\text{SO})_2^-$
 $(\text{Cl}_4\text{Cat})^-[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Cl}_4\text{SQ})(\text{Cl}_4\text{Cat})_2]^{2-}$

Stichwörter: Chrom · Donor-Acceptor-
Systeme · Gemischvalente
Verbindungen · Magnetische
Eigenschaften · O-Liganden

Ein hystereseformiges Adsorptions-/Desorptionsprofil (rechts) und die Umwandlung der Kristallstruktur bei Einwirkung von H_2O - oder MeOH -Dampf unter Druck wird bei der Titelverbindung beobachtet, die aus übereinander gestapelten Säulen aufgebaut ist (links).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 133–135

R. Kitaura, K. Fujimoto, S.-i. Noro,
M. Kondo, S. Kitagawa* 141–143

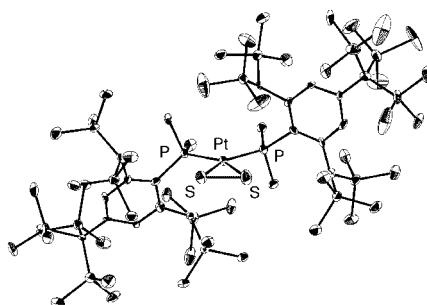
A Pillared-Layer Coordination Polymer
Network Displaying Hysteretic Sorption:
[$\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpdg})_n$] (pzdc = Pyrazine-
2,3-dicarboxylate; dpdg = 1,2-Di-(4-pyridyl)glycol)

Stichwörter: Einschlusverbindungen ·
Kristall-Engineering · Kupfer ·
Mikroporosität · Wasserstoffbrücken ·
Wirt-Gast-Systeme



Ein kleiner Ring mit Platin: Die ersten Dischwertel- und Diseleno-Platin-Komplexe wurden mithilfe neuer Phosphanliganden mit sterisch extrem anspruchsvollen Substituenten synthetisiert (siehe Struktur). Die sehr ähnlich aufgebauten Komplexe sind, ebenso wie der analoge Disauerstoffkomplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtO}_2]$, quadratisch-planar und enthalten einen dreigliedrigen PtE_2 -Ring ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 136–138

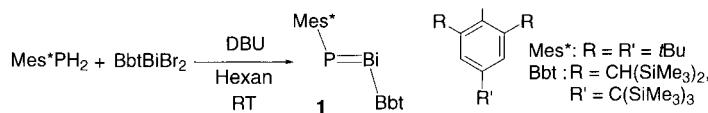


K. Nagata, N. Takeda,
N. Tokitoh* 144–146

The First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum: Syntheses and Crystal Structures

Stichwörter: Metallacylen · Platin · P-Liganden · Schwefel · Selen

Das Problem unterschiedlich großer p-Orbitale wird von dem neuartigen Doppelbindungssystem aus Phosphor und Bismuth bewältigt, das in dem ersten stabilen Phosphabismuthen **1** auftritt. **1** wurde durch Kondensation von Mes^*PH_2 mit einem sterisch überladenen Dibrombismuthan unter Verwendung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base erhalten.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 139–141

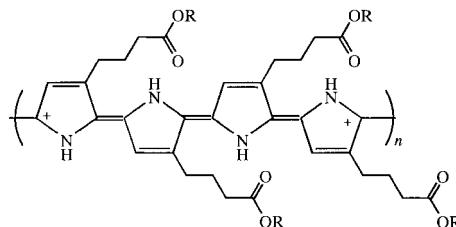
T. Sasamori, N. Takeda, M. Fujio,
M. Kimura, S. Nagase,
N. Tokitoh* 147–149

Synthesis and Structure of the First Stable Phosphabismuthene

Stichwörter: Mehrfachbindungen · Phosphor

Leitfähige Filme und Kugelchen aus β -substituierten Polypyrrolen (siehe Bild; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) zersetzen sich in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert; die Abbaugeschwindigkeit lässt sich durch strukturelle Unterschiede in den Polymerseitenketten beeinflussen. Diese leitfähigen Materialien unterstützen die Anheftung, Proliferation und Differenzierung von humanen Primärzellen, was für biomedizinische Anwendungen von Interesse sein könnte.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 141–144



A. N. Zelikin, D. M. Lynn, J. Farhadi,
I. Martin, V. Shastri,*
R. Langer* 149–152

Erodible Conducting Polymers for Potential Biomedical Applications

Stichwörter: Biomaterialien · Leitfähige Materialien · Polymere · Polypyrrole · Zelldifferenzierung

Oberflächengebundene Methylidin-Spezies, Vinyliden-Spezies und Ethylidin-Spezies, die während des Zerfalls von Methan auf Ru/ Al_2O_3 - und Ni/ SiO_2 -Katalysatoren intermediär gebildet werden, wurden mit inelastischer Neutronenstreuung (INS) untersucht. Die Ergebnisse werden denen früherer Arbeiten über idealisierte Einkristall-Modellkatalysatoren gegenübergestellt; damit wird, was das verwendete Material und die Temperatur betrifft, eine Brücke geschlagen zwischen „Labor“- und „echten“ Katalysatoren.

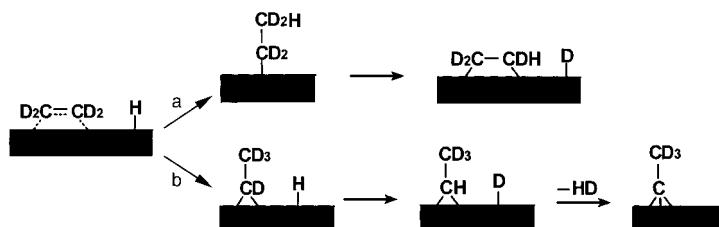
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 144–146

S. Chinta, T. V. Choudhary,
L. L. Daemen, J. Eckert,
D. W. Goodman* 152–154

Characterization of C_2 (C_xH_y) Intermediates from Adsorption and Decomposition of Methane on Supported Metal Catalysts by *in situ* INS Vibrational Spectroscopy

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Methan · Nickel · Oberflächenanalyse · Reaktionsmechanismen · Ruthenium

Ethylen auf einer Oberfläche: Die auf einer Pt(111)-Oberfläche durch H/D-Austausch gebildete $C_2D_{4-x}H_x$ -Spezies ($x=0-4$) wurde durch Cs^+ -Reaktivionenstreuung quantitativ bestimmt. Abhängig von der Temperatur konnten zwei Reaktionspfade für den Austauschprozess identifiziert werden (siehe Schema; a) $< 265\text{ K}$; b) $> 265\text{ K}$).



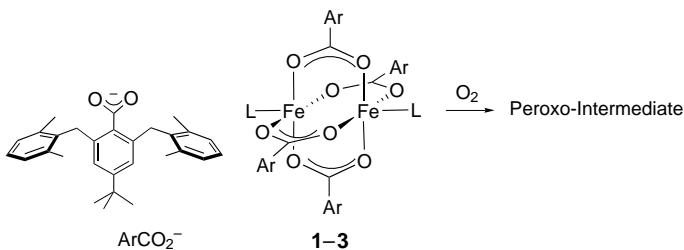
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 146–148

C. M. Kim,* C.-H. Hwang, C.-W. Lee,
H. Kang* 154–156

Real-time Observation of the H/D Exchange Reaction between Ethylene and Hydrogen on Pt(111)

Stichwörter: H/D-Austausch ·
Heterogene Katalyse ·
Oberflächenanalyse · Platin ·
Reaktionsmechanismen

Die strukturellen Einflüsse des Carboxylatliganden auf die biologisch relevante Fe/O₂-Chemie werden durch die ungewöhnlichen Raman- und Mößbauer-Spektroskopischen Eigenschaften der von **1** abgeleiteten Intermediate unterstrichen, die enorme Unterschiede zu denen bekannter Peroxo-Dieisen-Spezies aufweisen. Diese Intermediate wurden aus den Schaufelrad-Komplexen **1–3** ($L = \text{py, MeIm bzw. thf}$) der neuartigen Carboxylatliganden ArCO_2^- durch Reaktion mit O₂ erzeugt. MeIm = 1-Methylimidazol, py = Pyridin.



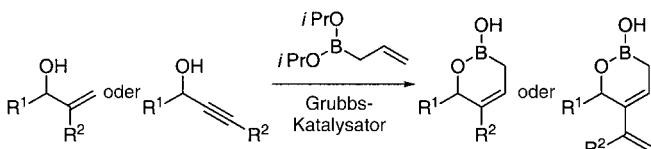
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 149–152

F. A. Chavez, R. Y. N. Ho, M. Pink,
V. G. Young, Jr., S. V. Kryatov,
E. V. Rybak-Akimova,* H. Andres,
E. Münc,* L. Que, Jr.,*
W. B. Tolman* 157–160

Unusual Peroxo Intermediates in the Reaction of Dioxygen with Carboxylate-Bridged Diiron(II,III) Paddlewheel Complexes

Stichwörter: Bioanorganische Chemie ·
Carboxylatliganden · Eisen · Sauerstoff

In nur ein bis vier Schritten lassen sich komplexe Strukturen mit Ringen, Stereozentren und ungesättigten Einheiten aufbauen. Dies gelingt durch eine neue Anellierung ungesättigter Boronsäuremonoester mit Allyl- oder Propargylalkoholen (siehe Schema).



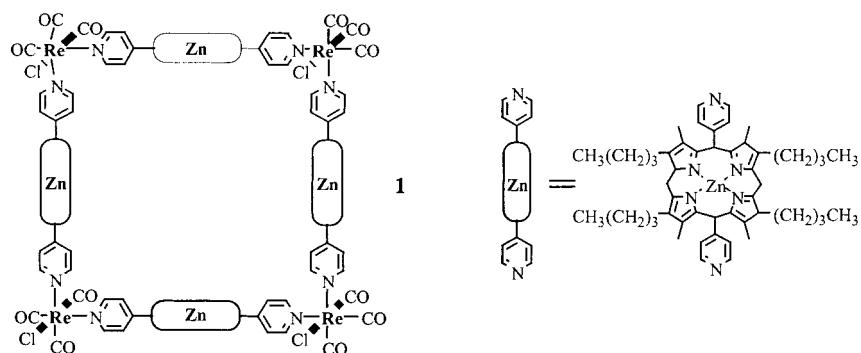
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 152–154

G. C. Micalizio,
S. L. Schreiber* 160–162

A Boronic Ester Annulation Strategy for Diversity-Oriented Organic Synthesis

Stichwörter: Anellierungen ·
Boronsäureester · Diversitätsorientierte
Synthesen · Dominoreaktionen ·
Metathese

Nanohohlräume einheitlicher Größe weisen in Mikromustern angeordnete dünne Filme auf, die durch Softlithographie aus Verbindungen wie **1** erhalten wurden. Die Lichtbrechung dieser Materialien wird empfindlich durch die Aufnahme von Gastmolekülen beeinflusst, was sie für Sensoranwendungen interessant macht.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 154–157

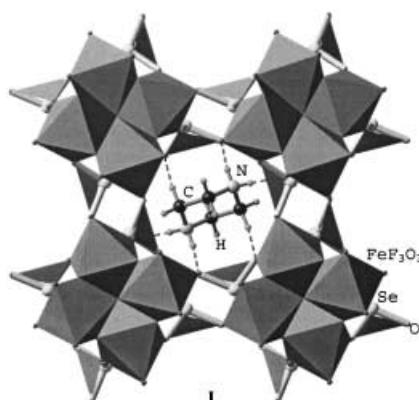
G. A. Mines, B.-C. Tzeng,
K. J. Stevenson, J. Li,
J. T. Hupp* 162–165

Microporous Supramolecular Coordination Compounds as Chemosensory Photonic Lattices

Stichwörter: Dünne Filme ·
Mikroporöse Materialien ·
Musterbildung · Sensoren ·
Supramolekulare Chemie



Eindimensionale Kanäle bilden sich in dem dreidimensionalen Eisen-selenit $[C_4N_2H_{12}]_{0.5}[Fe_2F_3(SeO_3)_2]$ **I** (siehe Bild), das aus $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, HF und SeO_2 in Gegenwart von Piperazin durch Hydrothermalsynthese hergestellt wurde. Die gleiche offene Gerüststruktur wurde auch mit den Aminen Diethylentetramin, 1,3-Diaminopropan und Ethylen-diamin erhalten. Verbindung **I** zeigt eine ungewöhnliche magnetische Frustration, die der Tetraedergeometrie zugeschrieben wird.



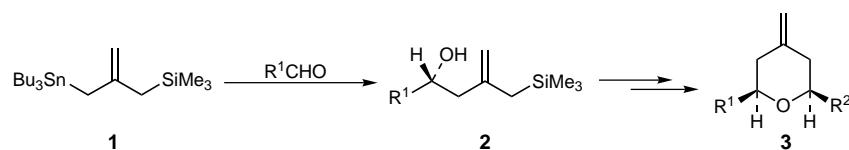
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 158–161

A. Choudhury, U. Kumar D,
C. N. R. Rao* 166–169

Three-Dimensional Organically
Templated Open-Framework Transition
Metal Selenites

Stichwörter: Eisen · Kristallwachstum ·
Magnetische Eigenschaften ·
Mesoporöse Materialien · Selen

Nützliche Tetrahydropyran-Einheiten wie **3** können mit hohen Diastereoselektivitäten (d.r. > 30:1) hergestellt werden. Ein Schlüsselschritt ist der $\{[(R)\text{-binol}]\text{Ti}^{IV}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2\}$ -katalysierte asymmetrische Allyl-Transfer von **1** auf achirale Aldehyde unter Bildung von **2** (90–97% ee). Ein zweiter Allyl-Transfer von **2** auf eine Carbonylverbindung führt zu **3**. binol = 2,2'-Binaphthol.



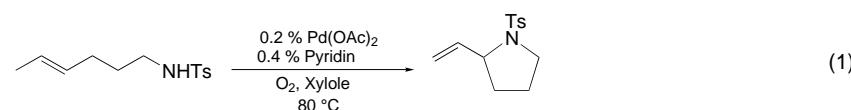
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 161–163

C.-M. Yu,* J.-Y. Lee, B. So,
J. Hong 169–171

Sequential Catalytic Asymmetric Allylic Transfer Reaction: Enantioselective and Diastereoselective Construction of Tetrahydropyran Units

Stichwörter: Aldehyde · Asymmetrische
Katalyse · Chiralität · Lewis-Säuren ·
Titan

Einfach und effizient: eine Palladium-katalysierte intramolekulare oxidative Aminierung [Gl. (1)] mit molekularem Sauerstoff als stöchiometrischem Oxidationsmittel. Reaktionen dieses Typs kommen ohne Cokatalysator zur Reoxidation des Palladiums aus, sie können in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln (von Heptan bis Dimethylsulfoxid) durchgeführt werden, und es lassen sich bis zu 250 Turnovers bei Geschwindigkeiten von 70 TOh^{-1} erreichen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 164–166

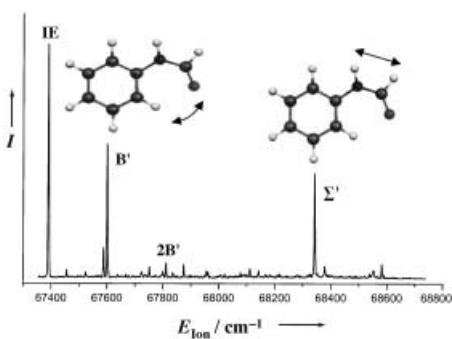
S. R. Fix, J. L. Brice,
S. S. Stahl* 172–174

Efficient Intramolecular Oxidative
Amination of Olefins through Direct
Dioxygen-Coupled Palladium Catalysis

Stichwörter: Aminierungen ·
Homogene Katalyse · Oxidationen ·
Palladium · Synthesemethoden

Spektroskopische Charakterisierung kationischer Amide: Durch Untersuchung der kationischen Isomere von Formanilid mit ZEKE-Photoelektronenspektroskopie wurde festgestellt, dass eine deutliche Ladungsdelokalisierung vom aromatischen Ring zur Seitenkette erfolgt. Das Bild zeigt das Spektrum des *trans*-Isomers sowie eine schematische Darstellung der In-Plane-Biegeschwingung der Seitenkette und Strettschwingung der Amidgruppe, denen die B' - bzw. Σ' -Bande zugeordnet werden. IE = Ionisierungsenergie.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 166–168

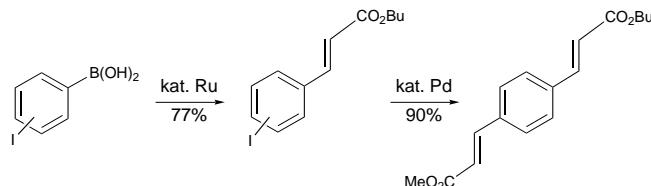


S. Ullrich, G. Tarczay, X. Tong,
C. E. H. Dessen,
K. Müller-Dethlefs* 174–176

ZEKE Photoelectron Spectroscopy of the *cis* and *trans* Isomers of Formanilide

Stichwörter: Amide · Kationen · Laserspektroskopie · Photoelektronenspektroskopie · ZEKE-Spektroskopie

Arylboronsäuren können eine Heck-artige Reaktion eingehen, die durch Ru^{II} in Gegenwart von Cu^{II}, das als Reoxidationsmittel dient, katalysiert wird (siehe Schema, Reaktionsschritt 1). Da Halogensubstituenten an verschiedenen Positionen toleriert werden, hat die Reaktion ein beachtliches präparatives Potential (für ein Beispiel siehe Reaktionsschritt 2).



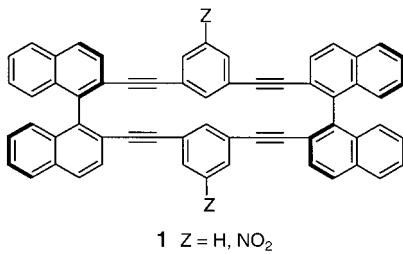
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 169–171

E. J. Farrington, J. M. Brown,*
C. F. J. Barnard, E. Rowsell ... 177–179

Ruthenium-Catalyzed Oxidative Heck Reactions

Die „kommerziell erhältliche Chiralität“ der Binaphthyleinheiten und die Effizienz der Kupplungsreaktionen waren für die Synthese der doppelhelicalen Alkinylcyclophane **1** in enantiomerenreiner Form entscheidend. Die einzigartigen Eigenschaften dieser Moleküle wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und CD-Spektroskopie zweifelsfrei belegt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 171–173



Stichwörter: Boronsäuren · Heck-Reaktion · Palladium · Ruthenium · Synthesemethoden

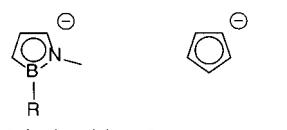
D. L. An, T. Nakano, A. Orita,
J. Otera* 179–181

Enantiopure Double-Helical Alkynyl Cyclophanes

Stichwörter: Alkine · Chiralität · Circular dichroismus · Cyclophane · Helicale Strukturen

Der Substituent am Bor ermöglicht die feine Abstimmung der elektronischen Natur des Heterocyclus in *B*-Heteroatom-substituierten 1,2-Azaborolykomplexen ($R = \text{H}, \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}$ und F). Da 1,2-Azaborolyl isoelektronisch mit Cyclopentadienyl ist, kann man davon ausgehen, dass mit den hier synthetisierten Verbindungen Anwendungen von η^5 -(1,2-Azaborolyl)-Liganden in metallkatalysierten Prozessen angeregt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 174–176



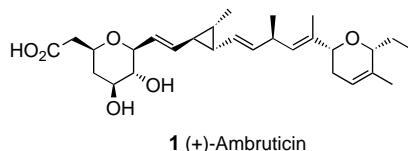
S.-Y. Liu, M. M.-C. Lo,
G. C. Fu* 182–184

1,2-Azaborolyls, Isoelectronic Analogues of the Ubiquitous Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis of *B*-Heteroatom-Substituted 1,2-Azaborolyl Complexes and an Assessment of Their Electronic Features

Stichwörter: Bor · Cyclopentadienylliganden · Heterocyclen · N-Liganden

Radikalcyclisierung und Ringschlussmetathese wurden als Schlüsselelemente einer konvergenten Totalsynthese des oral wirksamen Antimykotikums Ambruticin **1** für den Aufbau der beiden Oxacylen genutzt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 176–178



1 (+)-Ambruticin

E. Lee,* S. J. Choi, H. Kim, H. O. Han, Y. K. Kim, S. J. Min, S. H. Son, S. M. Lim, W. S. Jang 184–186

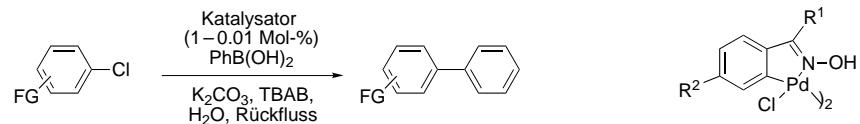
Total Synthesis of Ambruticin

Stichwörter: Antimykotika • Metathese • Naturstoffe • Radikalreaktionen • Totalsynthesen

L. Botella, C. Nájera * 187–189

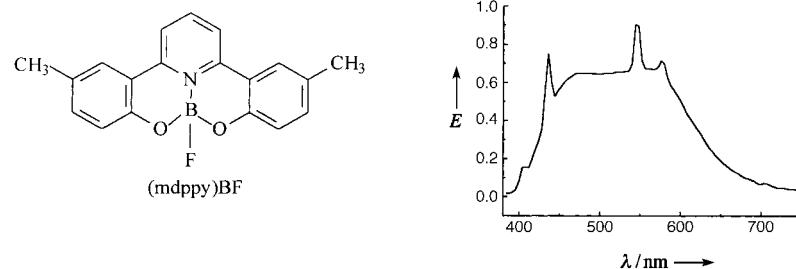
A Convenient Oxime-Carbapalladacycle-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides in Water

Siedendes Wasser ist ein gutes Solvens für Kupplungen von Aryl- und Heteroarylchloriden mit Phenylboronsäuren (siehe Schema). Durchgeführt werden die Reaktionen mit thermisch stabilen Oxim-Palladacyclen **1** als Katalysatoren und in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) – Luftausschluss ist dabei nicht nötig. FG = Funktionelle Gruppe.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 179–181

Elektrolumineszenz von 400 bis 700 nm (siehe Spektrum) zeigt ein System aus (mdppy)BF als „Emitter“ und einem 1,1'-Biphenyl-4,4'-diamin-Derivat für den Lochtransport. Dieses System emittiert weißes Licht mit hoher Effizienz und guter Farbreinheit.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 182–184

Stichwörter: Biaryle • C-C-Kupplungen • Kreuzkupplungen • Palladium • Phasentransferkatalyse

Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang* 190–192

Highly Efficient White Organic Electroluminescence from a Double-Layer Device Based on a Boron Hydroxyphenylpyridine Complex

Stichwörter: Bor • Dünne Filme • Elektrolumineszenz



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).

* Korrespondenzautor

Das Titelbild wurde von Thomas Ward und Christophe Thomas mit POV-Ray erstellt.



BÜCHER

This Man's Pill – Sex, die Kunst und Unsterblichkeit

Carl Djerassi

G. Quinkert 193

Sexual Chemistry

Lara V. Marks

S. Köstering 194

The German Chemical Industry in the Twentieth Century

John E. Lesch

G. B. Kauffman 195

Chemical Sciences in the 20th Century

Carsten Reinhardt

P. Laszlo 196

Place of Science in a World of Values and Facts

Loucas G. Christophorou

P. Laszlo 198



SERVICE

• VIPs	6	• Stellenanzeigen	A7
• Inhalt der Schwestern- Zeitschriften der Angewandten	19–21	• Stichwortregister	200
• Wer? Was? Wo?	A1–A5	• Autorenregister	201
• Veranstaltungen	A10	• Vorschau	202

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse
und alle deutschen ab 1998
finden Sie im WWW unter
<http://www.angewandte.de>

Heft 24, 2001 wurde am 18. Dezember online veröffentlicht.

BERICHTIGUNGEN

A. M. P. Koskinen und M. Nevalainen weisen darauf hin, dass nur Verbindung **1** ihrer Zuschrift (*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4184–4186), nicht jedoch **2**, ein natürlich vorkommendes Sesquiterpen ist. Unabhängig davon sollte **2** wegen der fehlenden Methylgruppe nicht als Germacrenederivat, sondern als Norgermacrenederivat bezeichnet werden.

In der Zuschrift von **Y. Tobe et al.** (*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4196–4198) fehlte in Abbildung 1 leider der Kurvenzug g, ein Fehler, für den sich die Redaktion hiermit entschuldigt. Die korrekte Abbildung ist hier wiedergegeben. Unabhängig davon möchten die Autoren an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die in Lit. [1] des Beitrags beschriebene Fullerstrukturen für C₂₀ rein spekulativ war und auch bis jetzt nicht bewiesen werden konnte.

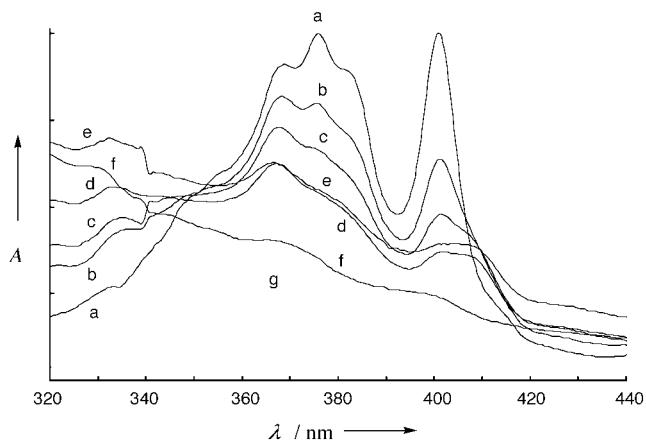
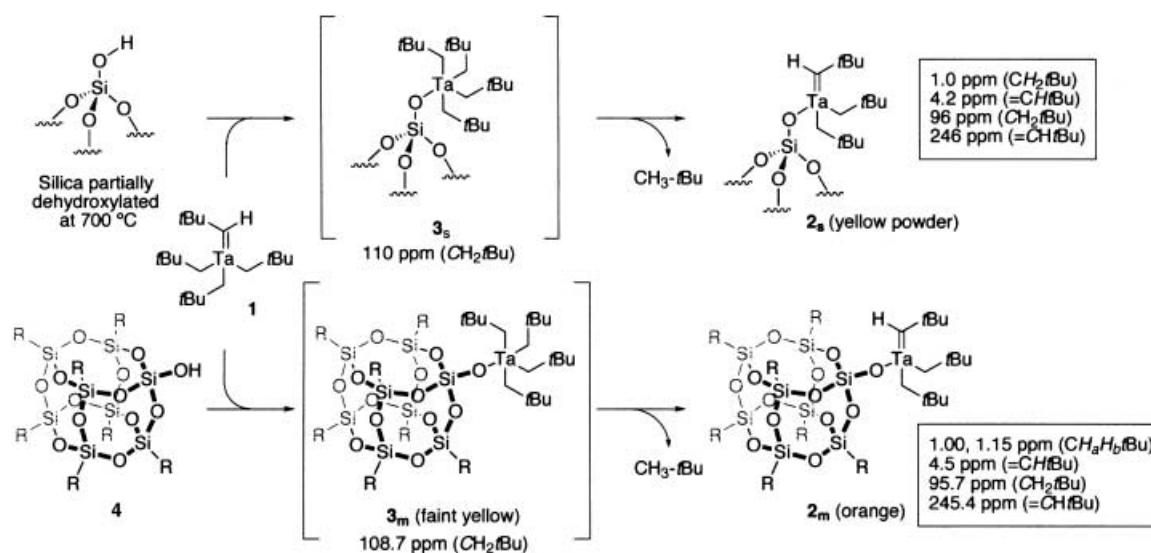


Figure 1. UV/Vis spectral changes for **1a** in a 2-methyltetrahydrofuran/ethanol (6:1) matrix at 77 K by irradiation with a low-pressure mercury lamp. a) before irradiation; b–e) after irradiation for 1, 3, 13, and 24 h, respectively; f) after irradiation for 24 h followed by thaw and refreeze; g) subtraction of line f from line e.

In der Zuschrift von **K. Hegetschweiler et al.** (*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4308–4310) wurden zwei thematisch relevante Arbeiten nicht zitiert, wofür sich die Autoren entschuldigen: a) R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2427–2430; b) R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 344–345. Insbesondere wird in (a) die Komplexbildung von Ba²⁺ mit *cis*-Benzoltrioxid, einem tripodaldreizähnigen Sauerstoffliganden, beschrieben, wobei eine zu den von K. Hegetschweiler et al. erhaltenen Verbindungen analoge, ikosaedrische Struktur mit angenäherter *T*-Symmetrie gefunden wurde. Leider sind kristallographische Daten dieses Ba-Komplexes in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre nicht enthalten. Die Autoren danken Professor Prinzbach, Freiburg, für diesen Hinweis.

In der Zuschrift von **C. Copéret, J.-M. Basset und L. Emsley et al.** (*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4625–4628) wurden infolge eines Druckfehlers Teile der Strukturen in Schema 1 unvollständig dargestellt. Das korrekte Schema ist hier wiedergegeben. Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler.



Scheme 1. Comparison of the reaction of silica partially dehydroxylated at 700 °C ($\text{SiO}_{2(700)}$) versus $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiOH}$.