

ANGEWANDTE CHEMIE

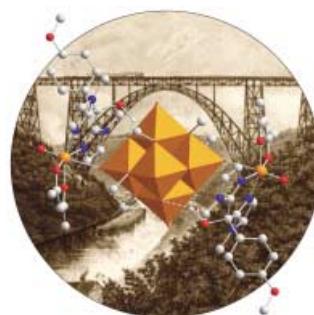
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/14

Seite 2531–2738

TITELBILD

Das **Titelbild** zeigt einen Polyoxovanadatkern $\{V_6O_{13}(OMe)_6\}^{2-}$ in Polyederdarstellung, der mit zwei Vanadyleinheiten verbunden ist. Diese sind durch das N_2O_2 -Donorset der organischen Liganden koordiniert, welche zusätzlich das Hexavanadat durch zwei Wasserstoffbrücken stabilisieren. Diese Verbindung kann als „Brückenschlag“ zwischen Polyoxometallaten und klassischen Koordinationsverbindungen gesehen werden. Deshalb ist im Hintergrund die Müngstener Brücke bei Wuppertal abgebildet, die als Eisenbahnbrücke die bergischen Städte Remscheid und Solingen verbindet. Im Jahre 1897 erbaut, gilt sie mit einer Höhe von 107 m, einer Bogenspannweite von 170 m und einer Gesamtlänge von 500 m als technisch-wissenschaftliche Pionierleistung in Europa. Mehr über die gelungene Verknüpfung zweier wichtiger Verbindungsklassen erfahren Sie in der Zuschrift von M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gorman und B. Krebs auf S. 2633 ff.

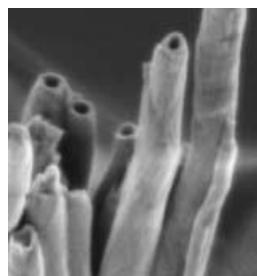


AUFSÄTZE

Inhalt

Seit der Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren im Jahr 1991 wurde intensiv nach Nanoröhren und anderen anisotropen Nanomaterialien gesucht. Die mit der außergewöhnlichen Struktur verbundenen vielversprechenden chemischen und physikalischen Eigenschaften begründen das andauern-de Forschungsinteresse. Dieser Beitrag informiert über die Fortschritte in der Synthese von oxidi-schen Nanomaterialien wie den Vanadiumoxid-Nanoröhren (siehe Bild) und zeigt die wichtigsten Synthesetrends auf.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2446–2461

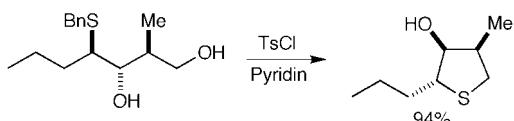


G. R. Patzke, F. Krumeich,
R. Nesper* 2554–2571

Nanoröhren und Nanostäbe auf Oxidbasis – anisotrope Bausteine für künftige Nanotechnologien

Stichwörter: Nanomaterialien ·
Nanoröhren · Nanostäbe · Oxide ·
Solvothermalsynthesen

Über Thiiranumionen und Thiolaniumionen als Zwischenstufen verlaufende Cyclisierungen führen zur Bildung hochsubstituierter, gesättigter O-, N- und S-Heterocyclen in hohen Ausbeuten und unter vollständiger Kontrolle der Konfiguration (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2462–2482

D. J. Fox, D. House,*
S. Warren* 2572–2593

Mechanismen der Sulfanylwanderung:
die Synthese von Heterocyclen

Stichwörter: Cyclisierungen ·
Heterocyclen · Sulfanylgruppen ·
Thiiranumionen · Umlagerungen

ESSAY

Die edlen Farben Blau und Purpur verdanken ihre hohe Wertschätzung in der Antike vor allem ihrer Seltenheit. Am Beispiel dreier chemisch verwandter Farbpigmente – Ägyptisch Blau (siehe Abbildung eines Amulets), Chinesisch Blau, Chinesisch Purpur –, die Erdalkalimetallsilicate mit Kupfer als Farbzentren sind, wird geschildert, wie die antiken Synthesen vermutlich entwickelt wurden. Das Verständnis der Herstellungsbedingungen und die Annahme von Wissenstransfer sind dabei essenziell.



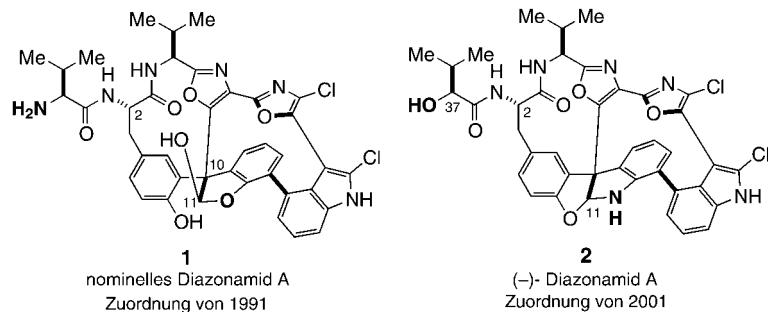
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2483–2487

H. Berke * 2595–2600

Chemie im Altertum: die Erfindung von blauen und purpurnen Farbpigmenten

HIGHLIGHTS

Noch immer unvollendet ist die Totalsynthese des antimitotisch wirksamen Naturstoffes Diazonamid A **2**, denn nach der abgeschlossenen Synthese des Polycyclus **1**, der die ursprünglich vorgeschlagene Struktur aufweist, erwies sich die Strukturzuordnung als falsch. Dennoch kann man viel aus den bisherigen Beiträgen zur Herstellung der Diazonamide lernen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2489–2495

T. Ritter, E. M. Carreira* ... 2601–2606

Die Diazonamide: immer für Überraschungen gut

Stichwörter: Atropisomerie ·
Naturstoffe · Strukturaufklärung ·
Totalsynthesen · Tumortherapie

VIPs

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

Highly Selective Transport of Organic Compounds by Using Supported Liquid Membranes Based on Ionic Liquids

L. C. Branco, J. G. Crespo,
C. A. M. Afonso*

Atom-Transfer Tandem Radical Cyclization Reactions Promoted by Lewis Acids

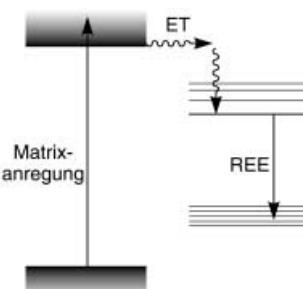
D. Yang,* S. Gu, H.-W. Zhao,
N.-Y. Zhu

Metallabenzenes and Valence Isomers: Synthesis and Characterization of a Platinabenzene

V. Jacob, T. J. R. Weakley,
M. M. Haley*

Durch Matrixanregung mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke, können Lanthanoidionen in Wirt-Gast-Systemen sensibilisiert werden (siehe Schema; ET = Energieübertragung, REE = Seltenerd-Emission). Die so verstärkte Lumineszenz der eingeschlossenen Lanthanoidionen führt zu charakteristischen linienförmigen Emissionspektronen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2495–2497



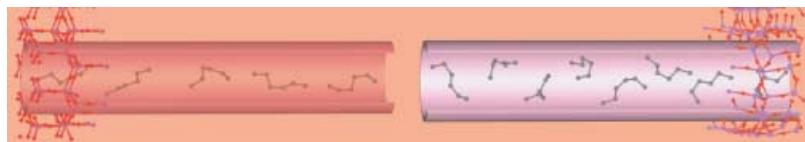
H. Maas, A. Currao,
G. Calzaferri * 2607–2608

Eingeschlossene Lanthanoide als
lumineszierende Materialien

Stichwörter: Energieübertragung ·
Gläser · Lanthanoide · Lumineszenz ·
Zeolith

ZUSCHRIFTEN

Moleküle, die am schnellsten diffundieren und am wenigsten sperrig sind, werden von Molekularsieben üblicherweise bevorzugt umgesetzt. Der Begriff „inverse Formselektivität“ wurde geprägt, als man entdeckte, dass manche Molekularsiebe selektiv Isomere mit größerem Durchmesser zu adsorbieren und stabilisieren scheinen. Computersimulationen ergaben nun, dass hierfür entropische Faktoren ausschlaggebend sind und Moleküle mit der geringsten effektiven Länge vorzugsweise umgesetzt werden. In engen Zeolithporen werden lineare Moleküle gedehnt, während in größeren Poren eher Knäuelbildung möglich ist (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2499–2502

M. Schenk, S. Calero, T. L. M. Maesen,
L. L. van Benthem, M. G. Verbeek,
B. Smit * 2609–2612

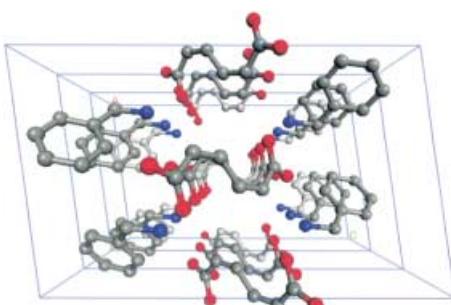
Understanding Zeolite Catalysis:
Inverse Shape Selectivity Revised

Stichwörter: Alkane · Formselektivität ·
Heterogene Katalyse · Molecular
Modeling · Zeolithe



Die columnare Anordnung von Mucon- und Sorbinsäurederivaten im kristallinen Zustand ist auf mehrere Arten schwacher intermolekularer Wechselwirkungen zurückzuführen: Zweidimensionale H-Brücken-Netze, Stapelung aromatischer Ringe und CH- π - oder Halogen-Halogen-Wechselwirkungen sind die Ursache (siehe Bild). Bei Abständen zwischen den Ebenen von ca. 5 Å und darunter gehen diese 1,3-Diene nach Bestrahlung eine topochemische Polymerisation ein.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2502–2505



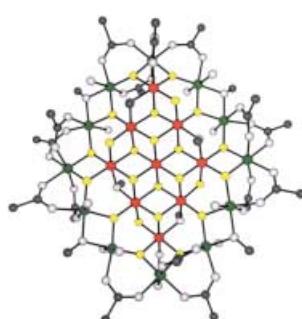
A. Matsumoto,* K. Sada,* K. Tashiro,*
M. Miyata,* T. Tsubouchi, T. Tanaka,
T. Odani, S. Nagahama, T. Tanaka,
K. Inoue, S. Saragai,
S. Nakamoto 2612–2615

Reaction Principles and Crystal Structure
Design for the Topochemical
Polymerization of 1,3-Dienes

Stichwörter: Festkörperreaktionen ·
Kristall-Engineering · Polymerisationen ·
Supramolekulare Chemie · Topochemie

Weiterhin für Überraschungen gut ist die Manganoxid/carboxylat-Cluster-Chemie mit ihren sehr vielseitigen Strukturtypen. Hier wird ein neuer Mn_{21} -Cluster beschrieben (siehe Abbildung Mn⁴⁺ (rot), Mn³⁺ (grün)), der aus 12 Mn^{III}- und 9 Mn^{IV}-Ionen besteht und einen annähernd planaren Kern aufweist.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2506–2508



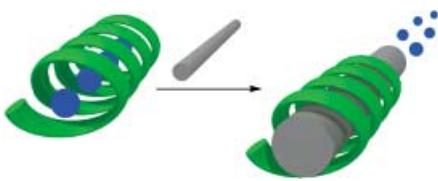
J. T. Brockman, J. C. Huffman,
G. Christou * 2616–2618

A High Nuclearity, Mixed-Valence
Manganese(III,IV) Complex:
[$Mn_{21}O_{24}(OMe)_8(O_2CCH_2tBu)_{16}(H_2O)_{10}$]

Stichwörter: Clusterverbindungen ·
Gemischvalente Verbindungen ·
Magnetische Eigenschaften · Mangan ·
Strukturaufklärung

Nicht gebügelt, aber gestärkt: Einwändige Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) können mithilfe von Stärke wasserlöslich gemacht werden. Dazu wird zunächst aus der linearen Amylose-Komponente der Stärke mit Iod eine Helix geformt. Die SWNTs verdrängen dann die Iodmoleküle aus dem Komplex in einer Weise, die an das Schießen mit einer Erbsenpistole erinnert (siehe Schema). Nach enzymatischer Hydrolyse lässt sich aus der wässrigen Lösung des Stärke-SWNT-Komplexes ein „Bucky-Papier“ gewinnen. Die enzymatische Hydrolyse kann „wissenschaftlich“ durchgeführt werden, aber es reicht auch aus, lediglich in die Lösung hineinzuspucken und ein paar Stunden zu warten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2508–2512

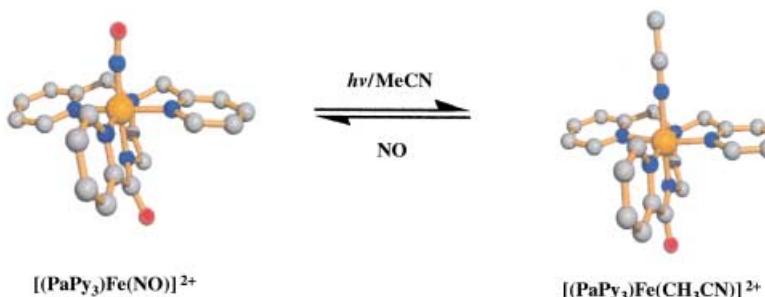


A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, J. F. Stoddart * 2618–2622

Starched Carbon Nanotubes

Stichwörter: Amylose • Hydrophobe Wechselwirkungen • Molekulare Erkennung • Nanoröhren • Selbstorganisation

Reversibel gebundenes Stickstoffmonoxid: In Acetonitril dissoziiert der NO-Ligand des Nicht-Häm-Fe^{III}-Komplexes $[\text{Fe}(\text{PaPy}_3)(\text{NO})](\text{ClO}_4)_2$ nach Bestrahlung unter sehr milden Bedingungen (siehe Schema; PaPy₃=N-[N,N-Bis(2-pyridylmethyl)aminoethyl]-2-pyridincarboxamid). Das Carboxamid-Stickstoffatom in *trans*-Stellung zum NO-Liganden scheint bei der Photolabilität eine entscheidende Rolle zu spielen.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2512–2515

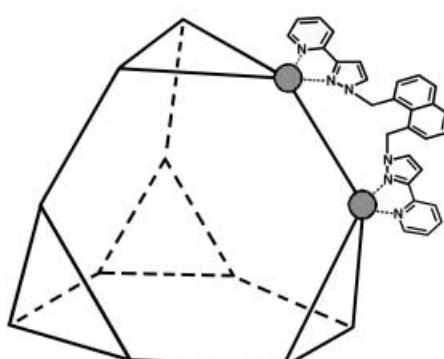
A. K. Patra, R. Afshar, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak * 2622–2625

A Non-Heme Iron(III) Complex with a Ligated Carboxamido Group That Exhibits Photolability of a Bound NO Ligand

Stichwörter: Eisen • N-Liganden • Photolabilität • Stickstoffoxide

Anstelle eines tetraedrischen M_4L_6 -Käfigs bildet sich ein wesentlich komplexerer $\text{M}_{12}\text{L}_{18}$ -Käfig, sobald der gezeigte Brückenzustand mit Co^{II}-Ionen reagiert. Der zwölfkernige Käfig hat die Topologie eines Tetraeders, bei dem alle vier Ecken abgeschnitten sind, sodass Dreiecksflächen entstehen. Ein Brückenzustand umschließt jeweils eine der insgesamt 18 Kanten des Metallkäfigs, und alle 12 Metall-Tris(chelat)-Zentren sind homochiral. $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen befinden sich im Innern des zentralen Hohlraums und in der Mitte jeder Seitenfläche.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2515–2518

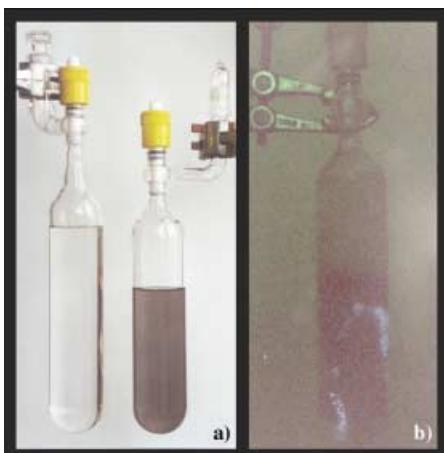


Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward * 2625–2628

Assembly of a Truncated-Tetrahedral Chiral $[\text{M}_{12}(\mu-\text{L})_{18}]^{24+}$ Cage

Stichwörter: Käfigverbindungen • N-Liganden • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Systeme

Kleine Blitze treten auf, wenn Triethylgallium in flüssigem Stickstoff eingefroren (b) oder von -196°C wieder erwärmt wird; dabei findet eine Zersetzung statt (a). Dieser Effekt zeigte sich bei Experimenten zur Bestimmung der Kristallstrukturen von GaMe_3 und GaEt_3 , die im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen zwischen ihren elektronendefizitären Ga-Atomen und den Alkylgruppen benachbarter Moleküle aufweisen.

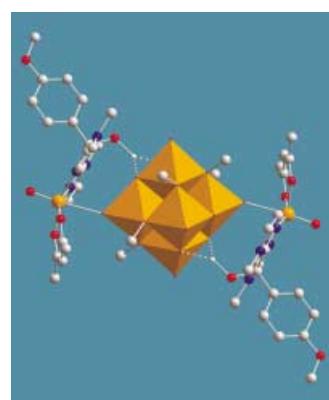


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2519–2522

N. W. Mitzel,* C. Lustig, R. J. F. Berger, N. Runeberg 2629–2633

Lumineszenzphänomene und Festkörperstrukturen von Trimethyl- und Triethylgallium

Auf der Suche nach katalytisch aktiven Systemen für gerichtete Sauerstoffübertragungen wurde ein neuartiger Typ von vanadiumhaltigen Polyoxometallaten synthetisiert. Das erste Polyoxovanadat wird vorgestellt, das aus einem Hexavanadat als molekularem Zentrum und zwei austauschbaren Vanadiumkomplexen, die zum Vanadatkern hin geneigt sind, aufgebaut ist (siehe Bild).



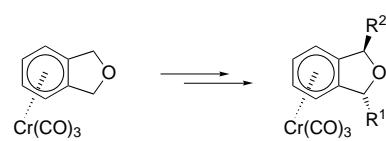
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2523–2525

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Festkörperstrukturen · Gallium · Lumineszenz · Photochemie

M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gorman, B. Krebs* 2633–2635

Der Brückenschlag von Polyoxometallaten zu klassischen Koordinationsverbindungen: ein neuartiger Hexavanadatkomplex

Eine vollständig stereoselektive Synthese von pharmakologisch relevanten *trans*-1,3-disubstituierten Dihydroisobenzofuranen ist durch die überraschende Selektivität der benzylischen Deprotonierung eines silylierten Tricarbonyl-Phthalan-Chrom-Komplexes möglich (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2525–2528

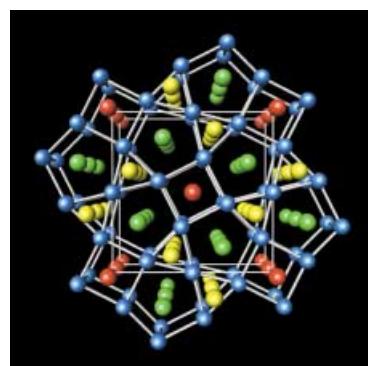
Stichwörter: Koordinationschemie · N-Liganden · Polyoxometallate · Röntgenbeugung · Vanadium

S. Zemolka, J. Lex, H.-G. Schmalz* 2635–2638

Benzylische *endo*-Alkylierung temporär silylierter Tricarbonyl-Phthalan-Chrom-Komplexe: Ein Zugang zu *trans*-1,3-disubstituierten Dihydroisobenzofuranen

Stichwörter: Alkylierungen · Arene · Chrom · Deprotonierungen · Enantioselektivität

Quaternäre Rhodiumboride der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_2\text{MRh}_5\text{B}_2$ (z.B. $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$, siehe Bild; Mg grün, Mn rot, Rh blau, B gelb) sind eine wahre Spielwiese für kombinierte synthetisch-theoretische Untersuchungen, denn der vergleichsweise robuste Strukturtyp ermöglicht es, unterschiedliche Valenzelektronenkonzentrationen auszutesten. Es wurde gezeigt, dass eine gewünschte physikalische Eigenschaft eines magnetischen Materials, wie antiferromagnetisches oder ferromagnetisches Verhalten, verstanden, vorhergesagt und letztlich auch präparativ realisiert werden kann.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2528–2532

R. Dronskowski,* K. Korczak, H. Lueken, W. Jung 2638–2642

Chemische Abstimmung von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus durch Verknüpfung von Theorie und Synthese in Eisen/Mangan-Rhodiumboriden

Stichwörter: Boride · Dichtefunktionalrechnungen · Festkörperstrukturen · Intermetallische Phasen · Magnetismus

Unterschiedlich katalytisch aktive Reaktionszentren auf getragenen Nanopartikeln konnten mithilfe von Molekülstrahltechniken und In-situ-Oberflächenschwingungsspektroskopie nachgewiesen werden. Am Beispiel der Methanolzerersetzung an einem Pd-Modellträgerkatalysator (siehe Bild) wurde gezeigt, dass die konkurrierenden Reaktionen C-O-Bindungsbruch und Dehydrierung bevorzugt an Defekten bzw. an regulären Facettenplätzen verlaufen.



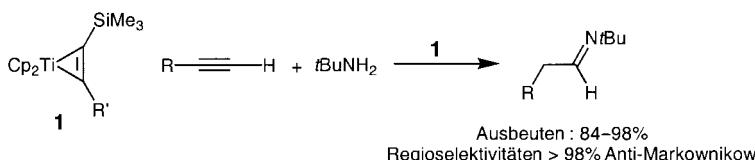
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2532–2535

S. Schauermann, J. Hoffmann,
V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda,*
H.-J. Freund 2643–2646

Katalytische Aktivität und Vergiftung spezifischer aktiver Zentren von Metall-Nanopartikeln auf Trägern

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Kinetik • Molekülstrahlen • Oberflächenchemie • Trägerkatalysatoren

Titanocene- η -Alkin-Komplexe wie **1** sind effiziente Katalysatoren für die Hydroaminierung terminaler Alkine zu Iminen (siehe Schema; R = Alkyl, R' = SiMe₃, Ph). Die Reaktionen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten und unter selektiver Bildung der Anti-Markownikow-Produkte.



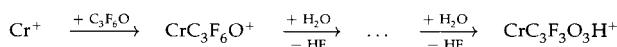
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2541–2543

A. Tillack, I. Garcia Castro,
C. G. Hartung, M. Beller* .. 2646–2648

Anti-Markownikow-Hydroaminierung terminaler Alkine

Stichwörter: Alkine • Homogene Katalyse • Hydroaminierungen • Metallocene • Titan

Obwohl gegenüber vielen Neutralteilchen selbst im Sinne der Assoziation unreaktiv, bildet Cr⁺ in der Gasphase mit Hexafluoracetone ein Monoaddukt, das in Gegenwart von Wasser eine schrittweise Hydrolyse von drei C-F-Bindungen eingeht, an die sich nach Wasseranlagerung eine vierte C-F-Bindungsspaltung anschließen kann (siehe Schema).



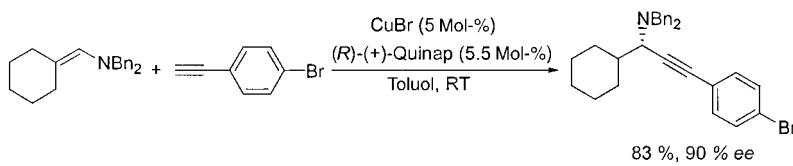
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2538–2541

U. Mazurek, D. Schröder,
H. Schwarz* 2648–2651

Hydrolytische Aktivierung von C-F-Bindungen in der Gasphase durch intrinsisch unreaktive Chrom-Kationen

Stichwörter: C-F-Aktivierung • Chrom • Gasphasenreaktionen • Hydrolysen • Massenspektrometrie

 **Enantiomerengereichert, funktionalisiert und geschützt** sind die Propargylamine, die in einer Kupfer(I)-Quinap-katalysierten Addition von Alkinen an Enamine unter sehr milden Reaktionsbedingungen entstehen (siehe Schema).



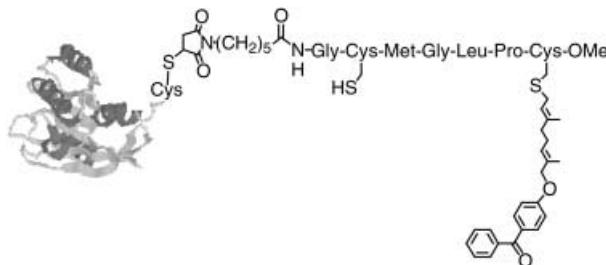
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2535–2538

C. Koradin, K. Polborn,
P. Knochel* 2651–2654

Enantioselektive Synthese von Propargylaminen durch Kupfer-katalysierte Addition von Alkinen an Enamine

Stichwörter: Alkine • Asymmetrische Synthesen • C-H-Aktivierung • Heterogene Katalyse • Propargylamine

Organische Synthese mit Zellbiologie kombiniert ermöglicht den Zugang zu semisynthetischen Ras-Proteinen, welche nach Einbau einer Benzophenongruppe in den isoprenylierten Membrananker ihre biologische Aktivität beibehalten. Das Protein (siehe Bild) und die korrespondierenden Lipopeptide sind neuartige Verbindungen, mit denen die Mechanismen der selektiven Adressierung von Ras-Proteinen an die Plasmamembran untersucht und die Identifizierung noch unbekannter Interaktionspartner vorangetrieben werden können.



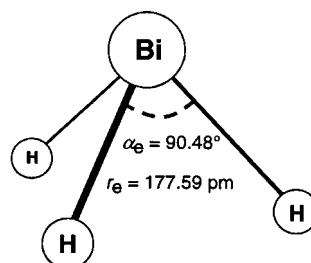
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2546–2550

J. Kuhlmann,* A. Tebbe, M. Völkert, M. Wagner, K. Uwai, H. Waldmann * 2655–2658

Photoaktivierbare, synthetische Ras-Proteine als „Köder“ für die Identifizierung Plasmamembran-assozierter Bindungspartner des Ras-Proteins

Fakt! So lautet die Antwort auf die im Titel gestellte Frage. 40 Jahre vergingen, bevor die von Amberger beschriebene Synthese von Bismutan BiH_3 (siehe Bild) reproduziert werden konnte. IR- und Millimeterwellenspektroskopie sowie Ab-initio-Rechnungen liefern nun ein detailliertes Bild von der Molekülstruktur dieser Verbindung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2550–2552

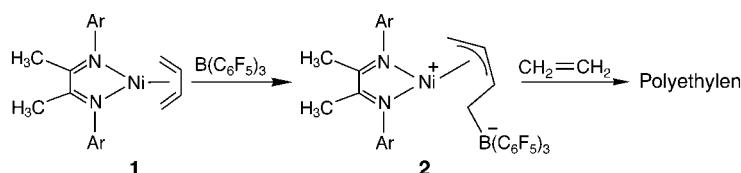


W. Jerzembeck, H. Bürger,* L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel 2659–2661

Bismutan BiH_3 : Fakt oder Fiktion? Hochauflösende Infrarot-, Millimeterwellen- und Ab-initio-Untersuchungen

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bismut · Hydride · Rotationsspektroskopie · Schwingungsspektroskopie

Addition von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ an den Butadienliganden in **1** liefert mit dem zwitterionischen Komplex **2** (charakterisiert durch Einkristall-Röntgenbeugung; Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) einen aktiven Katalysator für die Ethenpolymerisation. Die Bildung von **2** könnte Modellcharakter für einen Aktivierungsweg bei homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren später Übergangsmetalle ohne α -Alkylliganden haben.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2543–2546

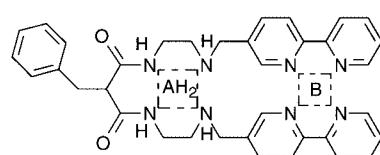
J. W. Strauch, G. Erker,* G. Kehr, R. Fröhlich 2662–2664

Bildung eines zwitterionischen Einkomponentenkatalysators für die Ethenpolymerisation auf Basis von Butadiennickelkomplexen: ein alternativer Aktivierungsweg bei homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren später Übergangsmetalle

Stichwörter: Dienliganden · Homogene Katalyse · Nickel · Polymerisationen · Ziegler-Natta-Katalyse

pH-abhängige Metaltranslokation: Die Fluoreszenz von Cumarin 343 wird „ausgeschaltet“, wenn es (in deprotonierter Form) an ein Cu^{II}-Ion, komplexiert in der Bindungsstelle B des gezeigten Liganden, bindet. Nach Erhöhung des pH-Werts von 7 auf ≥ 11 und zweifacher Deprotonierung der anderen Bindungsstelle ($\text{AH}_2 \rightarrow \text{A}$) wandert das Cu^{II}-Ion dorthin. Hier ist es quadratisch-planar koordiniert; infolgedessen dissoziiert das Cumarin-343-Anion, wodurch seine Fluoreszenz wieder „eingeschaltet“ wird. Dieser Vorgang ist reversibel und lässt sich mehrfach wiederholen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2553–2556



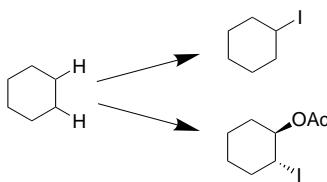
V. Amendola, L. Fabbrizzi,* C. Mangano, H. Miller, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti 2665–2668

Signal Amplification by a Fluorescent Indicator of a pH-Driven Intramolecular Translocation of a Copper(II) Ion

Stichwörter: Fluoreszenzsonden · Kupfer · Molekulare Vorrichtungen · N-Liganden · Übergangsmetalle

Mono- oder difunktionelle Iodderivate lassen sich je nach Reaktionsbedingungen mithilfe des Reagenssystems $\text{PhI(OAc)}_2/\text{I}_2$ in Gegenwart eines Alkohols aus Alkanen erhalten (siehe Schema).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2556–2558



J. Barluenga,* F. González-Bobes,
J. M. González 2668–2670

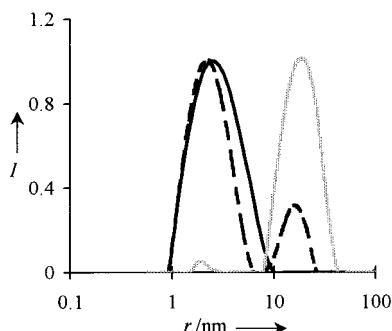
Activation of Alkanes upon Reaction
with $\text{PhI(OAc)}_2-\text{I}_2$

Stichwörter: Alkane • C-H-Aktivierung •
Iodierungen • Photochemie



Dynamische Lichtstreuung in situ und hochauflösende Transmissions-elektronenmikroskopie können, unterstützt durch andere Methoden, unser Verständnis der Zeolithbildung verbessern. Es wird gezeigt, wie sich Alterung und Hydrothermal-Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien auf die Größenverteilung und relative Kristallinität der frisch präparierten zeolithischen Materialien auswirken (siehe Diagramm; r = Partikelgröße, I = Intensität).

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2558–2561



S. Mintova,* N. H. Olson, J. Senker,
T. Bein* 2670–2673

Mechanism of the Transformation of
Silica Precursor Solutions into Si-MFI
Zeolite

Stichwörter: Dynamische Lichtstreuung •
Elektronenmikroskopie • Silicium •
Zeolithe



Die *syn-* und *anti*-Topoisomere kondensierter Subphthalocyanin-Dimere wurden synthetisiert und charakterisiert. Das Bild zeigt ein Kalottenmodell des *anti*-Topoisomers. Mit der Synthese dieser Verbindungen gelang ein erster Schritt hin zu größeren gekrümmten π -Oberflächen.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2561–2565

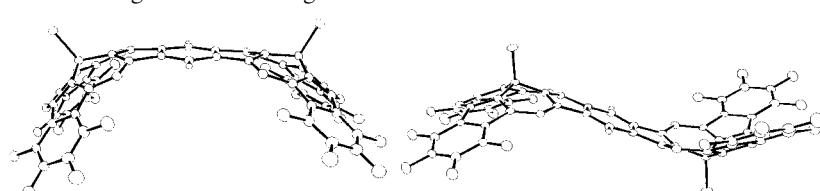


C. G. Claessens, T. Torres* .. 2673–2677

Synthesis, Separation, and
Characterization of the Topoisomers of
Fused Bicyclic Subphthalocyanine
Dimers

Stichwörter: Bor •
Elektronenspektroskopie •
Makrocyclen • Phthalocyanine

Die Strukturen der *cis*- und *trans*-Form eines zweikernigen Subphthalocyanins (SubPc) wurden röntgenkristallographisch bestimmt (siehe Bild). Elektronenabsorptions- und Circulardichroismus-Spektren dieser Dimere weisen ein ähnliches Profil auf, allerdings erscheint die Q-Bande des *trans*-Isomers bei einer etwa 3–4 nm längeren Wellenlänge.



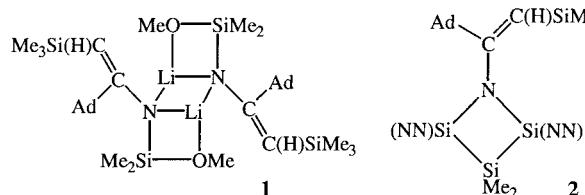
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2565–2568

T. Fukuda, J. R. Stork, R. J. Potucek,
M. M. Olmstead, B. C. Noll,
N. Kobayashi,*
W. S. Durfee* 2677–2680

cis and *trans* Forms of a Binuclear
Subphthalocyanine

Stichwörter: Bor •
Elektronenspektroskopie •
Makrocyclen • Phthalocyanine •
Strukturaufklärung

Die Reaktion eines thermisch stabilen Silylens mit 1 führte zu dem Azatrisilacyclobutan **2**. Verbindung **1** wurde wiederum durch regio- und stereospezifische Insertion des α -Halogen-freien Adamantylcyanids in eine Li-C-Bindung von $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{OMe})(\text{SiMe}_3)]$ erhalten. $\text{NN} = 1,2-[t\text{BuCH}_2\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_4$.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2568–2571

F. Antolini, B. Gehrhus,* P. B. Hitchcock, M. F. Lappert* 2680–2683

Synthesis and Structure of an Azatrisilacyclobutane and Its Precursor, a Novel Lithium Enamide Having a Tricyclic $(\text{LiNSiO})_2$ Skeleton

Stichwörter: Allylverbindungen · Heterocyclen · Insertionen · Silylene

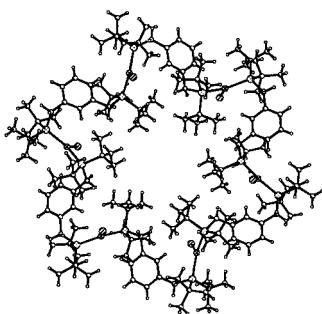
Nicht vier, nicht fünf, sondern sechs Kupferchlorid-Einheiten, die durch sechs $1,3-(t\text{Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ -Liganden verbrückt sind, umfasst bei einem Außendurchmesser von etwa 2 nm der 48-Atome-Makrocyclus der Titelverbindung (siehe Kristallstruktur). Die Eigenschaften der Verbindung in Lösung wurden durch dynamische NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie durch elektrochemische Experimente untersucht.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2571–2573

E. D. Blue, T. B. Gunnoe,* N. R. Brooks 2683–2685

Synthesis, Spectroscopy, and Solid-State Structural Characterization of the Hexanuclear Copper Macrocyclic $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\mu-\text{PCHP})_6]$

Stichwörter: Elektrochemie · Fluoreszenz · Kupfer · Makrocyclen · Phosphanliganden

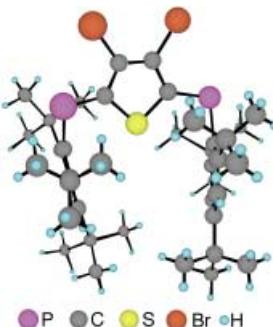


Eine „diphosphaheterochinoide“ Verbindung, die zwei niedrig koordinierte Phosphoratome und ein Thienochinoid-Gerüst enthält (siehe Bild), wurde in Form luftstabilier, orangefarbener Kristalle erhalten. Die chinoide Struktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse und Cyclovoltammetrie bestätigt; mit letzterer Methode wurde das für die Verbindung erwartete Redoxverhalten beobachtet.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2574–2576

F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji* 2686–2688

Synthesis, Structure, and Redox Properties of Diphosphathienoquinones



Stichwörter: Chinone · Phosphaalkene · Radikalionen · Redoxchemie · Schwefelheterocyclen

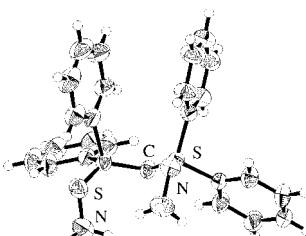
Der doppelte Ylid-Charakter der S-C-S-Bindung ist aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung ersichtlich (siehe Bild). Die elektronische Konfiguration wurde durch Ab-initio-Rechnungen mit einer Modellverbindung, bei der die Phenylgruppen durch Methylgruppen ersetzt wurden, bestätigt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2576–2578

T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura* 2688–2690

Synthesis and Structure of $(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S}=\text{C}=\text{SPh}_2(\text{NMe})$

Stichwörter: Bindungstheorie · Carbanionen · Mehrfachbindungen · Schwefel · Ylide



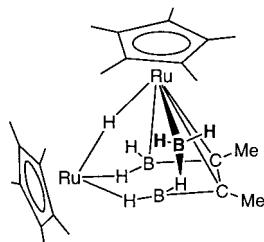
Zuerst die schwachen Bindungen: Günstiger als die Zugabe eines Metalls zu einem Carboran ist die von Kohlenstoff zu einem Metallaboran zur Isolierung von Metallcarboranen mit a) identischen Zusammensetzungen, aber unterschiedlichen Formen, b) einer Exocluster-verbindenden Borylgruppe (siehe Bild) und c) Isomeren mit zwei CMe- oder CH- und CEt-Einheiten.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2578–2581

H. Yan, A. M. Beatty, T. P. Fehlner* 2690–2693

Reaction of 2-Butyne with *nido*-[1,2-($\text{Cp}^*\text{RuH})_2\text{B}_3\text{H}_7$]: Improved Kinetic Control Leads to Metallacarboranes of Novel Composition and Structure

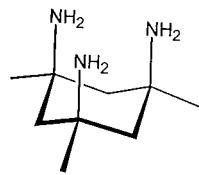
Stichwörter: Alkine · Borane · Clusterverbindungen · Metallacarborane · Ruthenium





Eine „Zwei-Protonen-plus-ein-freies-Elektronenpaar“-Gabelung bilden die Aminogruppen des Amin-Analogs von Kemps Trisäure (siehe Struktur). Bei der Aminolyse von drei Estern mit diesem Triamin tritt ein intramolekularer Protonentransfer auf, während zwei ebenfalls untersuchte Diamine in Abhängigkeit von der Reaktivität der Ester abrupt von intra- zu intermolekularem Protonentransfer umschalten. Das Triamin bietet vielversprechende Möglichkeiten als ein Bezugssystem für bioorganische Modellstudien.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2581–2584



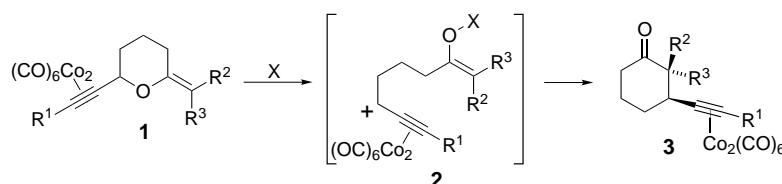
F. M. Menger,* J. Bian,
V. A. Azov 2693–2696

A 1,3,5-Triaxial Triaminocyclohexane:
The Triamine Corresponding to Kemp's
Triacid

Stichwörter: Amine • Enzymmodelle •
Reaktionsmechanismen •
Wasserstoffbrücken



Simultan entstehen eine Enolat- und eine Nicholas-Carbokation-Einheit (**2**) bei der Behandlung des Enolether-Cobalt-Komplexes **1** mit Lewis-Säuren X. Die anschließende Cyclisierung liefert regiospezifisch α -funktionalisierte β -Alkinylcycloalkanone **3**. Die Anwendungsbreite dieser Umlagerung wird ebenso diskutiert wie die Stereoselektivität des α -Alkyl-Einbaus.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2584–2587

D. R. Carbery, S. Reignier, J. W. Myatt,
N. D. Miller, J. P. A. Harrity* 2696–2699

Development of a Co-Mediated
Rearrangement Reaction

Stichwörter: Alkinliganden •
Carbokationen • Cobalt •
Cyclisierungen • Enolether

Die Eigenschaften oxidischer Metallkatalysatoren können sich unter oxidativen Bedingungen ändern: Untersuchungen zur Korrelation der Rh-Phase des Rh/Al₂O₃-Katalysators mit der Katalysatorwirkung bei der Reduktion von NO durch H₂ zu N₂ (auf reduzierten, metallischen Flächen) und zu N₂O (auf oxidierten Flächen) zeigen, dass die Phasen der oxidischen Metallspezies in kürzester Zeit vertauschbar sind, was die Aktivität und die Selektivität der Katalysatoren entscheidend beeinflusst.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2587–2589

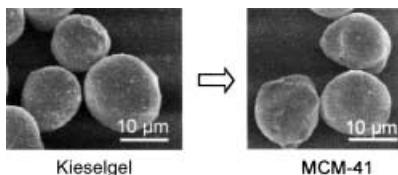
M. A. Newton, A. J. Dent,
S. Diaz-Moreno, S. G. Fiddy,
J. Evans* 2699–2701

Rapid Phase Fluxionality as the Determining Factor in Activity and Selectivity of Highly Dispersed, Rh/Al₂O₃, in deNO_x Catalysis

Stichwörter: Heterogene Katalyse •
Nanostrukturen • Rhodium •
Röntgenabsorptionsspektroskopie •
Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Größe und Form bleiben erhalten, wenn Kieselgelpartikel mit der hier beschriebenen Hydrothermalmethode bei niedriger Temperatur in MCM-41 umgewandelt werden (siehe elektronenmikroskopische Aufnahmen). Diese Methode ermöglicht die gezielte Herstellung von Materialien für Chromatographie und Stofftrennung.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2590–2592



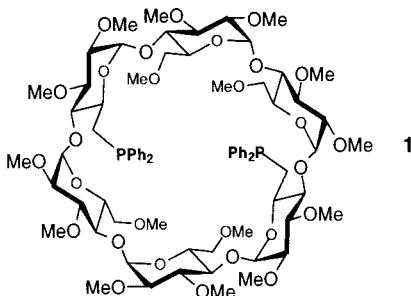
T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo,*
F. Fajula, D. Plee 2702–2704

Morphological Control of MCM-41 by Pseudomorphic Synthesis

Stichwörter: Mikroporöse Materialien •
Partikel • Pseudomorphe • Silicate •
Zeolithe



Sind α -Cyclodextrin-Hohlräume chlorophil? Das Cyclodextrin-Diphosphoran **1**, als Ligand ideal geeignet zur *trans*-Chelatisierung, liefert die Antwort: Bei der Reaktion von **1** mit einer Reihe von Übergangsmetallchloriden entstehen Komplexe, bei denen wenigstens eine M-Cl-Bindung in den Hohlraum gerichtet ist, wobei schwache Wechselwirkungen zwischen dem Cl-Atom und nach innen orientierten Cyclodextrin-C-H5-Bindungen bestehen. So beträgt im Pd-Komplex der kleinste H5 … Cl-Abstand 2.64(2) Å.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2593–2596

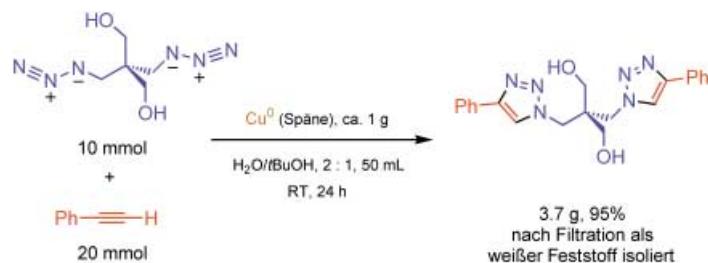
E. Engeldinger, D. Armspach,* D. Matt,* P. G. Jones, R. Welter 2705–2708

A Cyclodextrin Diphosphane as a First and Second Coordination Sphere Cavitand: Evidence for Weak C–H … Cl–M Hydrogen Bonds within Metal-Capped Cavities

Stichwörter: Chelate · Cyclodextrine · Metallocavitanen · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Phosphane



Einfach durch Röhren in Wasser lassen sich organische Azide und terminale Alkine in einem hoch effizienten und regioselektiven Kupfer(I)-katalysierten Prozess rasch und glatt in 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole überführen (siehe Schema für ein Beispiel).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2596–2599

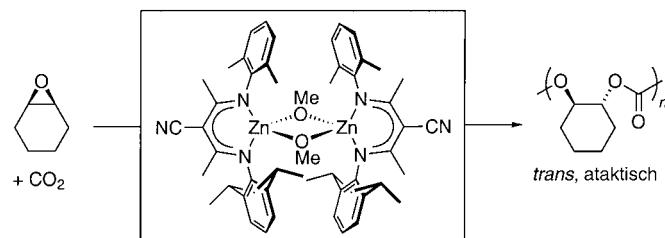
V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin,* K. B. Sharpless* 2708–2711

A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective „Ligation“ of Azides and Terminal Alkynes

Stichwörter: Azide · Cycloadditionen · Homogene Katalyse · Kupfer · Stickstoffheterocyclen



Der vielleicht attraktivste Rohstoff auf Kohlenstoffbasis ist – wegen seiner guten Verfügbarkeit und geringen Toxizität – das Treibhausgas CO₂; daher ist seine Nutzung schon seit längerem ein wichtiges Forschungsgebiet. Hier werden β -Diiminat-Zink-Katalysatoren mit einheitlichen Katalysatorzentren vorgestellt, die außerordentlich aktiv bei der CO₂/Epoxid-Copolymerisation sind (siehe Schema).



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2599–2602

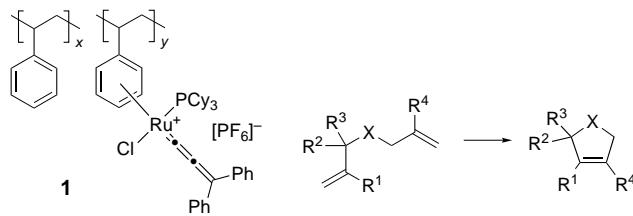
D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates* 2711–2714

Electronic and Steric Effects on Catalysts for CO₂/Epoxide Polymerization: Subtle Modifications Resulting in Superior Activities

Stichwörter: Grüne Chemie · Homogene Katalyse · Kohlendioxid-Fixierung · Ligandeneffekte · Ringöffnende Polymerisationen



Auf einer eleganten Doppelverwendung von Styrol basiert die Entwicklung des Ruthenium-Trägerkatalysators **1**. Als Liganden, die Ruthenium an das Polymer binden, dienen die Benzolringe von Polystyrol. Die Ringschlussmetathese in Gegenwart von **1** verlief problemlos und mit hohen Addukt-Ausbeuten. Der Katalysator wurde durch Filtration quantitativ zurückgewonnen und war ohne Aktivitätsverlust wieder einsetzbar.



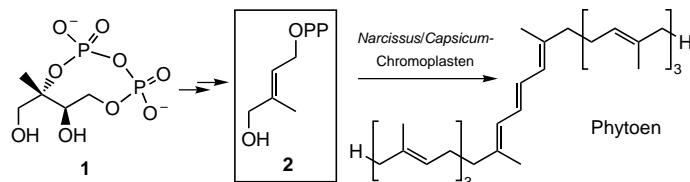
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2602–2604

R. Akiyama, S. Kobayashi* . 2714–2716

A Novel Polymer-Supported Arene–Ruthenium Complex for Ring-Closing Olefin Metathesis



Ein weißer Fleck im neuen Desoxyxylulosephosphat-Biosyntheseweg befand sich bisher zwischen dem cyclischen Diphosphat **1** und den Isopren-Grundbausteinen Dimethylallyldiphosphat und Isopentenyldiphosphat. Durch den Einbau von synthetischem Tritium-markiertem **2** in Phytoen konnte **2** als Zwischenstufe der Terpenbiosynthese in Pflanzen nachgewiesen werden.



Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2604–2607

Stichwörter: Alkene · Metathese · Mikroverkapselungen · Ruthenium · Trägerkatalysatoren

W. Gao, R. Loeser, M. Raschke, M. A. Dessoy, M. Fulhorst, H. Alpermann, L. A. Wessjohann,* M. H. Zenk* 2716–2719

(E)-4-Hydroxy-3-methylbut-2-enyl Diphosphate: An Intermediate in the Formation of Terpenoids in Plant Chromoplasts

Stichwörter: Biosynthese · Diphosphate · Isopren · Isotopenmarkierung · Terpenoide

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

Alon und Sialon werden als Oberbegriffe für Verbindungen oder Mischkristalle im Al-O-N-System bzw. im M-Si-Al-O-N-System (M = Metall) empfohlen, nicht jedoch die Schreibung mit Großbuchstaben (ALON bzw. SiAlON), da diese eine bestimmte chemische Zusammensetzung impliziert. Diese und weitere nützliche Regeln für die Nomenklatur in diesem für die Materialwissenschaften wichtigen Teilgebiet der Festkörperchemie sind hier zusammengestellt.

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41,

R. Riedel* 2721–2723

Zur Benennung von Verbindungen im Si-Al-O-N-System

Stichwörter: Festkörperstrukturen · Nomenklatur



Beschleunigt publizierte Zuschriften

* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



BÜCHER

Coffee Flavor Chemistry	Ivon Flament	<i>U. H. Engelhardt</i> 2725
Metal Oxygen Clusters	John B. Moffat	<i>H. Knözinger</i> 2725
Computational Methods in Physics, Chemistry and Biology	Paul Harrison	<i>W. Koch</i> 2726
Extraction of Metals from Soils and Waters	D. Max Roundhill	<i>R. Ludwig</i> 2727
Glycochemistry	Peng George Wang	<i>T. Ziegler</i> 2728
Organobismuth Chemistry	Hitomi Suzuki, Yoshihiro Matano	<i>K. Seppelt</i> 2730
Bioninformatics – From Genome to Drugs.	Thomas Lengauer	<i>Andrew M. Davis</i> 2730



WEB SITES

http://www.ch.cam.ac.uk/c2k	Die besten Chemie-Sites?	<i>M. Müller</i> 2735
---	--------------------------	-----------------------------

SERVICE

• VIPs	2534	• Autorenregister	2737
• Inhalt der Schwestern-Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	2547–2549	• Vorschau	2738
• Stichwortregister	2736		

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

Heft 13, 2002 wurde am 1. Juli online veröffentlicht.