

Web Sites

The Vega Science Trust _____ 998 Viva La Vega *P. K. Sharma, S. Shaik*

Bücher

Envisioning Science _____ 999 Felice Frankel *rezensiert von E. Diemann*

Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain _____ 1000 François Mathey *rezensiert von B. P. Johnson*

Nitrogen, Oxygen and Sulfur Ylide Chemistry _____ 1001 J. Stephen Clark *rezensiert von R. A. Aitken*

Highlights

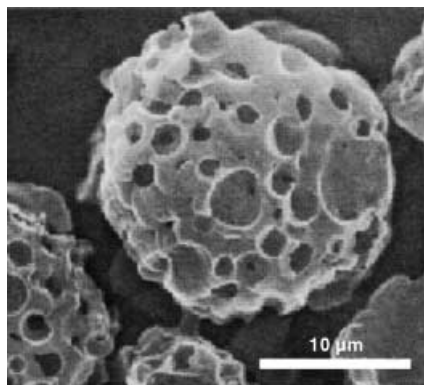
Formsteuerung

G. R. Patzke* _____ 1002 – 1004

NbSe₃-Möbius-Bänder: Morphologie-design und Festkörperchemie

Stichwörter:

CVT · Kristallwachstum · Niob · Selen · Syntheseplanung



Eine präparative Herausforderung in der anorganischen Festkörpersynthese ist die Steuerung der Morphologie der entstehenden Produkte, z. B. von Vaterit-Mikroschwämmen (siehe Bild). Vor kurzem ist hier mit der Synthese mikrokristalliner Möbius-Bänder und Ringe aus Niobselelenid ein Durchbruch gelungen. Eine neuartige Präparationsmethode wird vorgestellt, die chemische Transportreaktionen mit einem templatgesteuerten Ansatz kombiniert.

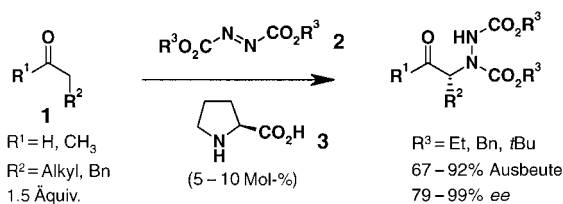
L-Prolin-katalysierte Aminierungen

R. O. Duthaler* _____ 1005 – 1008

Prolin-katalysierte asymmetrische α -Aminierung von Aldehyden und Ketonen – ein bedeutend einfacher Zugang zu optisch aktiven α -Hydrazinocarbonylverbindungen

Stichwörter:

Aminierungen · Azodicarboxylate · Enantioselectivität · Katalyse · Prolin



Erstaunlich einfach, direkt und mit guter Enantioselectivität kann die α -Aminierung von Carbonylverbindungen **1** (Bn = Benzyl) mit Azodicarboxylaten **2** ohne die bisher notwendige vorherige Enolisierung

ausgeführt werden. Der „magische“, rein organische Katalysator für diesen Prozess in Dichlormethan bei Raumtemperatur ist einmal mehr L-Prolin (**3**).

Aufsätze

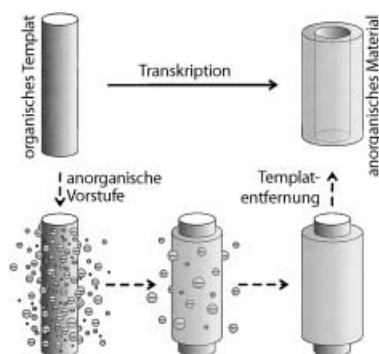
Anorganische Mikrostrukturen

K. J. C. van Bommel, A. Friggeri,
S. Shinkai* 1010–1030

Organische Template zur Formgebung
anorganischer Materialien

Stichwörter:

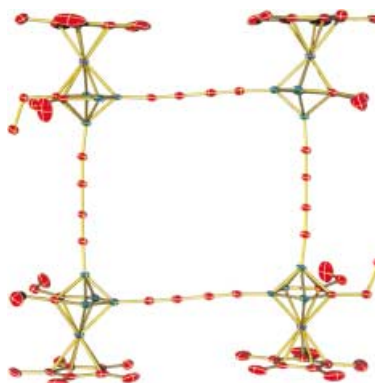
Materialwissenschaften · Nanostrukturen ·
Organische Template · Sol-Gel-Prozesse



Anorganisches nimmt Formen an: Durch Transkription organischer Template in anorganische Materialien ist eine Vielzahl von Strukturen unterschiedlicher Zusammensetzung zugänglich (siehe Bild). Der Aufsatz fasst zusammen, welche Template, Vorstufen und Methoden angewendet werden, um aus „formlosen“ Stoffen wohldefinierte Strukturen zu erhalten.

Planare achteckige $C_{16}B_8$ -Makrocyclen

wurden aus einem monomeren Cobaltacarboran in einer mehrstufigen Synthese hergestellt. Der Makrocyclus besteht aus vier identischen Metallacarboran-Einheiten, die über vier Diethindylbrücken verbunden sind (siehe Bild). Das an Luft stabile Molekül lässt sich gelöst in THF schrittweise reduzieren, wobei Mono-, Di- und Tetraanionen entstehen. Gemäß der durch Cyclo- und Square-Wave-Voltammetrie erhaltenen Daten sind die Elektroden im Ringsystem delokalisiert.



Zuschriften

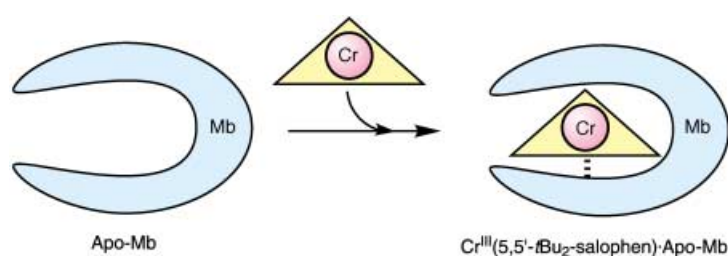
Cobaltacarboran-Nanostrukturen

H. Yao, M. Sabat, R. N. Grimes,*
F. Fabrizi de Biani,
P. Zanello 1032–1035

Metallacarborane-Based Nanostructures:
A Carbon-Wired Planar Octagon

Stichwörter:

Alkine · Carborane · Cobalt ·
Cyclovoltammetrie · Nanostrukturen



Die Insertion des symmetrischen Metallkomplexes $[Cr^{III}(5,5'-tBu-salophen)]^+$ ($H_2salophen = N,N'$ -Bis(salicyliden)-1,2-phenyldiamin) in die Bindungstasche von Apomyoglobin wird beschrieben (siehe Bild). Das Metallion und die Struktur des Liganden sind wichtige Fak-

toren, die die Bindungsaffinität des Metallkomplexes mit dem Myoglobin(Mb)-Hohlraum beeinflussen. Halbsynthetische Metalloenzyme können die enantioselektive Sulfoxidation katalysieren, indem sie den von chiralen Proteinen geprägten Hohlraum nutzen.

Halbsynthetische Metalloenzyme

M. Ohashi, T. Koshiyama, T. Ueno,
M. Yanase, H. Fujii,
Y. Watanabe* 1035–1038

Preparation of Artificial Metalloenzymes
by Insertion of Chromium(III) Schiff Base
Complexes into Apomyoglobin Mutants

Stichwörter:

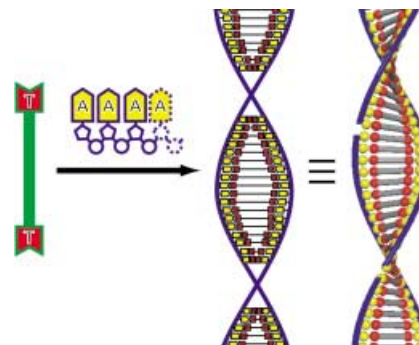
Asymmetrische Katalyse · Chrom ·
Myoglobin · Oxidationen ·
Proteinmodifikationen · Schiff-Basen

Nucleotid-Bolaamphiphile

R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda,
M. Ohnishi-Kameyama, M. Yoshida,
T. Shimizu* 1039–1042

Oligonucleotide-Templated Self-Assembly of Nucleotide Bolaamphiphiles: DNA-Like Nanofibers Edged by a Double-Helical Arrangement of A–T Base Pairs

Eine **verdrillte Säule** entsteht, sobald ein Thymidin-Bolaamphiphil (grüner Stab mit roten Enden) mit den Strängen einer Oligoadenylsäure (violette Kette mit gelben Fünfecken) in wässriger Lösung wechselwirkt. Die hierbei gebildeten A–T-Wasserstoffbrücken führen zum Aufbau von Nanofasern, die sich ähnlich der DNA in einer Doppelhelix winden.

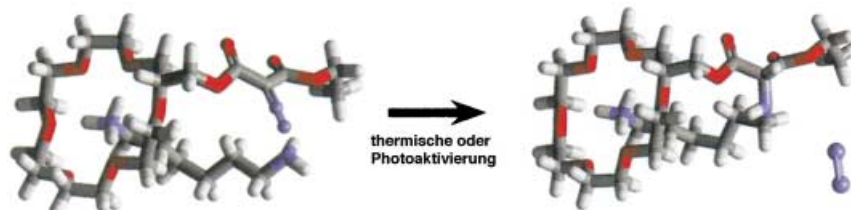


Stichwörter: Amphiphile · Nanostrukturen · Oligonucleotide · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

Reaktionen in Wirt-Gast-Komplexen

R. R. Julian, J. A. May, B. M. Stoltz,*
J. L. Beauchamp* 1042–1045

Molecular Mousetraps: Gas-Phase Studies of the Covalent Coupling of Noncovalent Complexes Initiated by Reactive Carbenes Formed by Controlled Activation of Diazo Precursors



Molekulare Mausefallen: Eine kovalente Verknüpfung in einem nichtkovalent gebundenen Wirt-Gast-Komplex in der Gasphase wurde durch die Erzeugung eines hochreaktiven Carbenzentrums am

Wirtsmolekül durch stoßinduzierte Dissoziation erreicht. Mögliche Mechanismen der nachfolgenden intermolekularen Reaktionen wurden durch Theorie und Experiment untersucht.

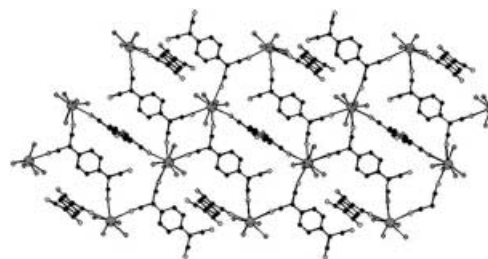
Stichwörter:

Aminosäuren · Carbene · Electrospray-Ionisation · Molekulare Erkennung · Wirt-Gast-Systeme

Lanthanoid-TCNQ-Magnet

H. Zhao, M. J. Bazile, Jr.,
J. R. Galán-Mascarós,
K. R. Dunbar* 1045–1048

A Rare-Earth Metal TCNQ Magnet: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $\{[\text{Gd}_2(\text{TCNQ})_5(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Gd}(\text{TCNQ})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Ein **molekularer Magnet** mit $T_c = 3.5 \text{ K}$ wurde durch Umsetzung von $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Li}[\text{TCNQ}]$ ($\text{TCNQ} = 7,7,8,8\text{-Tetracyanquinodimethan}$) erhalten. In der Titelverbindung liegen laut Einkristall-Röntgen-

beugung anionische und kationische (siehe Bild) Netze aus Gd, TCNQ und H_2O in unterschiedlichen Verhältnissen nebeneinander vor.

Stichwörter:

Lanthanoide · Magnetische Eigenschaften · N-Liganden · Radikale · Tetracyanethylen

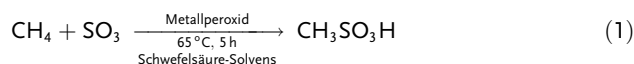
Sulfonierung von Methan

S. Mukhopadhyay,
A. T. Bell* 1049–1051

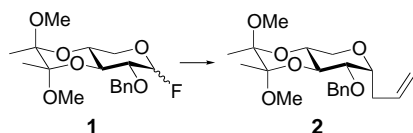
Direct Liquid-Phase Sulfonation of Methane to Methanesulfonic Acid by SO_3 in the Presence of a Metal Peroxide

Aktivierung von Methan durch Metallperoxide: Calciumperoxid dient als effektiver Radikalstarter bei der Flüssigphasensulfonierung von Methan zu Methansulfon-

säure (MSA) durch SO_3 [Gl. (1)]. Unter den günstigsten Reaktionsbedingungen wurde ein 91-proz. Umsatz von SO_3 zu MSA erzielt.



Stichwörter: C–H-Aktivierung · Erdalkalimetalle · Methanaktivierung · Peroxide · Sulfonierungen



Stereoselektive Glycosidierungen

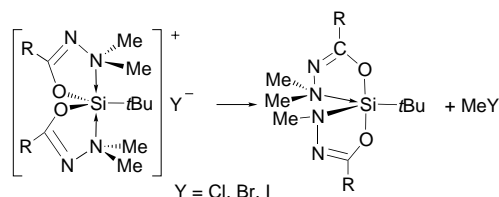
S. Tamura, H. Abe, A. Matsuda,
S. Shuto* 1051–1053

Control of α/β Stereoselectivity in Lewis Acid Promoted C-Glycosidations Using a Controlling Anomeric Effect Based on the Conformational Restriction Strategy

Ein kinetischer anomerer Effekt wurde zur Steuerung der α/β -Stereoselektivität bei Glycosidierungsreaktionen genutzt: In Abhängigkeit von der eingeschränkten 4C_1 - oder 1C_4 -Konformation des Substrats

wurde bei der hoch stereoselektiven Lewis-Säure-vermittelten Allylierung mit Allyltrimethylsilan das α -Produkt (1→2) oder das β -Produkt (3→4) erhalten (TIPS = Triisopropylsilyl).

Stichwörter: Anomerer Effekt · Glycoside · Glycosylierungen · Kohlenhydrate · Stereoselektivität



Pentakoordinierte Siliciumkomplexe

D. Kost,* B. Gostevskii, N. Kocher,
D. Stalke, I. Kalikhman* 1053–1056

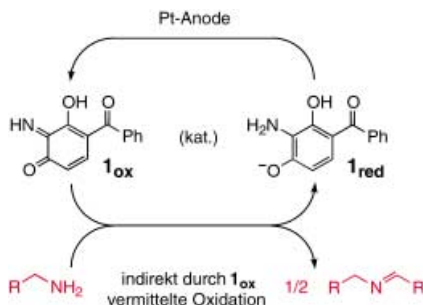
An Unexpected, Sterically Driven, Methyl Halide Elimination in Pentacoordinate Silicon Halide Salts: Silicon Complexes with Equatorial Nitrogen Coordination

Sterisch gehinderte pentakoordinierte *tert*-Butylsiliconium-Halogenid-Komplexe gehen Methylhalogenid-Eliminierungen ein. Die Produkte haben eine kovalente und eine koordinative N-Si-Bindung, beide

in der äquatorialen Position. Eine vollständige Pseudorotationskoordinate wird anhand geeigneter Strukturen im Kristall dargestellt.

Stichwörter:

Eliminierungen · Hypervalente Verbindungen · Kationen · Pseudorotation · Silicium



Katalytisch hoch wirksam als Aminoxydase-Mimetikum ist das elektrochemisch erzeugte Iminochinon 1_{ox} bei der chemoselektiven Oxidation nichtaktivierter primärer aliphatischer Amine unter metallfreien Bedingungen.

Oxidation primärer Amine

M. Largeron,* A. Neudorffer,
M.-B. Fleury 1056–1059

Oxidation of Unactivated Primary Aliphatic Amines Catalyzed by an Electrogenerated 3,4-Azaquinone Species: A Small-Molecule Mimic of Amine Oxidases

Stichwörter: Amine · Chemoselektivität · Elektrochemie · Enzymmodelle · Oxidationen

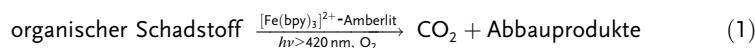
Effektive Aktivierung von molekularem Sauerstoff bewirkt der hier beschriebene $[Fe^{II}(bpy)_3]$ -Amberlit-Photokatalysator, der auf sichtbares Licht anspricht [Gl. (1)].

Das Fernziel, nämlich eine grüne Technologie zur Schadstoffdekontamination, ist damit einen großen Schritt näher gerückt.

Wasserbehandlung

W. Ma, J. Li, X. Tao, J. He, Y. Xu, J. C. Yu,
J. Zhao* 1059–1062

Efficient Degradation of Organic Pollutants by Using Dioxygen Activated by Resin-Exchanged Iron(II) Bipyridine under Visible Irradiation



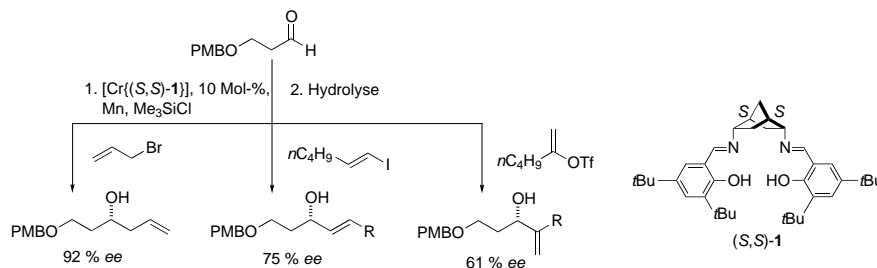
Stichwörter: Eisen · O-O-Aktivierung · Photoabbau · Photochemie



Hoch enantioselektive Katalyse

A. Berkessel,* D. Menche, C. A. Sklorz,
M. Schröder, I. Paterson — **1062–1065**

A Highly Enantioselective Catalyst for the
Asymmetric Nozaki–Hiyama–Kishi
Reaction of Allylic and Vinylic Halides



Katalytische asymmetrische Additionen
von Vinylhalogeniden und -triflaten an
Aldehyde (Nozaki-Hiyama-Kishi-Reak-
tion) mit beträchtlicher Stereoinduktion
wurden erstmals mithilfe des Salen-arti-
gen Liganden (S,S)-1 erreicht (siehe

Schema; PMB = *para*-Methoxybenzyl), der
sich durch ein *endo,endo*-2,5-Diaminonor-
bornan-Gerüst auszeichnet. Die Enantio-
selektivitäten betragen, bei hohen Aus-
beuten, bis zu 92 % *ee*.

Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Chrom ·
Mangan · N,O-Liganden · Schiff-Basen



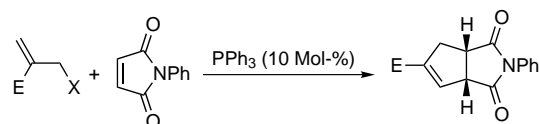
Katalyse durch Triphenylphosphan

Y. Du, X. Lu,* C. Zhang — **1065–1067**

A Catalytic Carbon–Phosphorus Ylide
Reaction: Phosphane-Catalyzed Annula-
tion of Allylic Compounds with Electron-
Deficient Alkenes

Stichwörter:

Alkene · Anellierungen · Homogene
Katalyse · Phosphane · Ylide



Leicht verfügbare Edukte, hohe Selektivität – dies sind die attraktiven Merkmale
der Titelreaktion. Bromid-, Acetat- und
tert-Butylcarbonat-Derivate von durch
eine Morita-Baylis-Hillman-Reaktion
erhaltenen Addukten reagieren mit PPh₃

zu Allylyliden. Die phosphankatalysierte
Anellierung der Ylide mit elektronenar-
men Alkenen ergibt stereoselektiv funk-
tionalisierte Cyclopentene [Gl. (1)]. X = Br,
OAc, OBoc; E = CO₂Et.

(1)

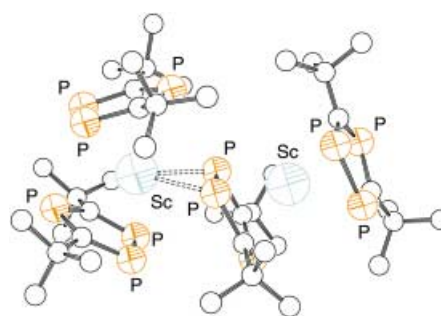
Niedervalentes Scandium

G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke,*
J. C. Green,* J. Hanks, P. B. Hitchcock,
J. F. Nixon* — **1068–1071**

Stabilization of Low-Oxidation-State Early
Transition-Metal Complexes Bearing 1,2,4-
Triphosphacyclopentadienyl Ligands:
Structure of [$\{\text{Sc}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2$]; Sc^{II} or
Mixed Oxidation State?

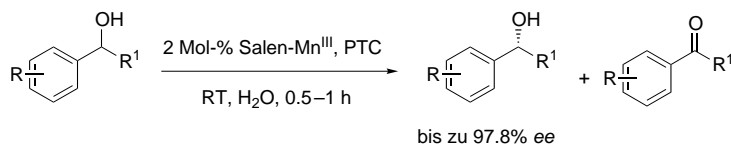
Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen ·
Lanthanoide · Niedervalente
Verbindungen · Scandium



Sc^{II} oder Sc^{III}/Sc^I? Die Reduktion des
homoleptischen Sc^{III}-Komplexes
[Sc(P₃C₂tBu₂)₃] führt zum Komplex
[$\{\text{Sc}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2$] (siehe Bild), in dem die
Metallzentren formal zweiwertig sind.

DFT-Rechnungen zufolge sollten sich die
Metallzentren bei der reduzierten Spezies
jedoch in unterschiedlichen Oxidations-
zuständen befinden (Sc^{III} und Sc^I).



Eine sanfte, „grüne“ Methode für die kinetische Racematspaltung von sekundären Alkoholen in Wasser wurde entwickelt. Das Verfahren beruht auf der

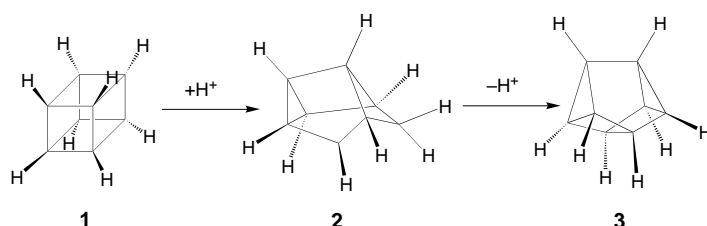
Verwendung von Mn-Salen-Komplexen als Katalysatoren und liefert bis zu 97.8% ee (siehe Schema; PTC = Phasentransferkatalysator).

Asymmetrische Katalyse in Wasser

W. Sun, H. Wang, C. Xia,* J. Li, P. Zhao 1072–1074

Chiral-Mn(Salen)-Complex-Catalyzed Kinetic Resolution of Secondary Alcohols in Water

Stichwörter: Alkohole · Grüne Chemie · Kinetische Racematspaltung · Mangankomplexe · Salenliganden



Das Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,8}]oct-7-ylum-Kation ist Ab-initio-Rechnungen zufolge das Produkt der Gasphasenprotonierung von Cuban (1). Auf dem G2(MP2)-Niveau ist die berechnete Gasphasenbasizität von 1 um ca. 60 kcal mol⁻¹ größer als die

experimentell bestimmte. Die experimentellen thermodynamischen Daten sind in Einklang mit einer schnellen Deprotonierung von 2 unter Bildung von Cuneane (3).

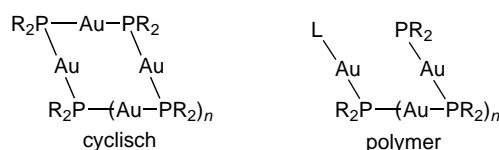
Strukturen von protoniertem Cuban

J.-L. M. Abboud,* I. A. Koppel,* J. Z. Dávalos, P. Burk, I. Koppel, E. Quintanilla 1074–1076

Protonation of Cubane in the Gas Phase: A High-Level Ab Initio and DFT Study

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Basizität · Cubane · Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen



Wenngleich seit 25 Jahren bekannt blieben die Festkörperstrukturen und Eigenschaften in Lösung von Gold(I)-Phosphanyl-Komplexen wie [{Au(PR₂)}_n] bislang weit-

gehend unerforscht. Mögliche Strukturen wie die der gezeigten cyclischen Oligomere und linearen Polymere werden vorgeschlagen (L = Endgruppe).

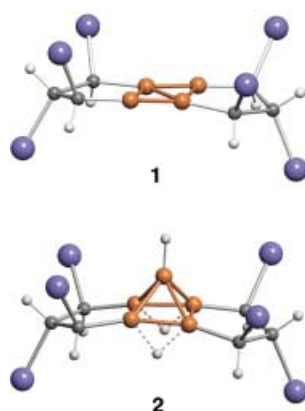
Strukturen von Gold-Phosphanylen

D. M. Stefanescu, H. F. Yuen, D. S. Glueck,* J. A. Golen, A. L. Rheingold 1076–1078

Synthesis and Structure of Cyclic (I) Phosphanyl Complexes [{Au(PR₂)}_n]

Stichwörter:

Aurophilie · Gold · Phosphane · P-Liganden · Strukturaufklärung



Der Austausch der kurzen und langen Diagonalen der B₄-Raute von 1 ist die bisher einfachste Variante der Diamond-Square-Diamond-Umlagerung, die bei der Isomerisierung polyedrischer Borane, Carborane und Metallaborane eine zentrale Rolle spielt. Das aus 1 leicht zugängliche 2 ist das erste Derivat des Pentaborans(7).

Isomerisierung von Boraromaten

C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt* 1079–1082

Topomerisierung eines verzerrt-rautenförmigen Tetraborans(4) und seine Hydroborierung zu einem *closo*-Pentaboran(7) mit *nido*-Struktur

Stichwörter:

Aromatizität · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Isomerisierungen · Umlagerungen



Bor-Fluoracyl-Komplexe

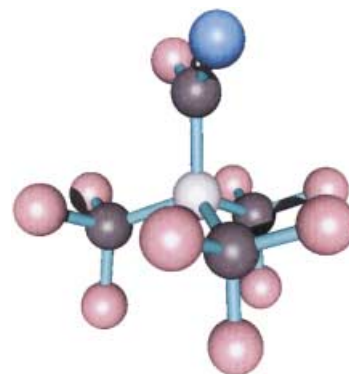
M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner,*
C. W. Lehmann* ————— **1082 – 1085**

Das Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$, ein Fluoracyl-komplex des Bors

Stichwörter:

Borate · Dichtefunktionalrechnungen · Fluoracylliganden · NMR-Spektroskopie · Schwingungsspektroskopie

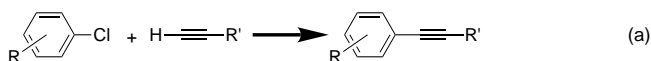
Durch nucleophile Addition von Fluorid-ionen an das Carbonyl-Kohlenstoffatom in $(CF_3)_3BCO$ bildet sich in flüssigem Schwefeldioxid das Boracylfluorid-Ion $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$ (siehe Strukturformel), das erste Beispiel einer Verbindung mit $BC(O)F$ -Gruppe und eines anionischen Acylfluorids.



Pd-katalysierte Kreuzkupplungen

A. Köllhofer, T. Pullmann,
H. Plenio* ————— **1086 – 1088**

Ein leistungsfähiger Katalysator für die Sonogashira-Kupplung von Chloraromaten



Jetzt auch Arylchloride! Mit dem leistungsfähigen Katalysatorsystem $Na_2[PdCl_4]/PR_3/CuI$ ($PR_3 = (1-Ad)_2PbN$, $PtBu_3$) gelingt die Sonogashira-Kupplung

[Gl. (a)] von Chloraromaten mit Alkinen zu den entsprechenden disubstituierten Arylalkinen in ausgezeichneten Ausbeuten.

Stichwörter: Alkine · Halogenarene · Kreuzkupplungen · Palladium · Sonogashira-Kupplungen

Hexakoordinierte Silicate

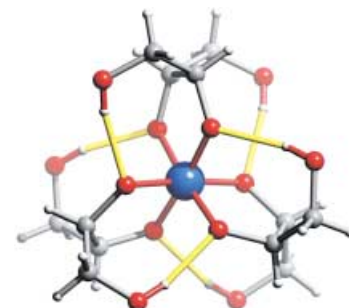
K. Benner, P. Klüfers,*
M. Vogt ————— **1088 – 1093**

Wasserstoffverbrückte Zuckeralkohol-Trimere als sechszählige Silicium-Chelatliganden in wässriger Lösung

Stichwörter:

Kooperativität · O-Liganden · Silicate · Silicium-Transport

Hochdisperse Kieselsäure lässt sich in wässrig-alkalischen Lösungen der Zuckeralkohole Mannit, Xylit und Threit auflösen. Die Polyole bilden dabei Komplex-Anionen mit sechsfach koordiniertem Silicium, die durch intramolekulare H-Brücken stabilisiert sind. Das prototypische Bauelement ist hier gezeigt (gelbe Stäbe stehen für intramolekulare H-Brücken).



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



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.



Zu den so markierten Beiträgen sind Hintergrundinformationen elektronisch erhältlich (www.angewandte.de oder www.interscience.wiley.com).

Die Februarhefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 5: 30. Januar · Heft 6: 6. Februar · Heft 7: 17. Februar · Heft 8: 21. Februar

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 1094

Autorenregister 1095

Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 1096 – 1097

Bezugsquellen A23 – A26

Stellenanzeigen A27

Vorschau 1099



Bliefert, C.

Umweltchemie

3. aktualisierte Auflage

2002. XVIII, 510 S., 203 Abb., 236 Tab.
Br. € 39,90/sFr 68,-. ISBN 3-527-30374-X

Auch in seiner dritten, überarbeiteten und um aktuelle Aspekte des Umweltrechts ergänzten Auflage besticht dieses Lehrbuch durch seine verständliche Darstellung und die einprägsamen Abbildungen.

Stimmen zum Buch:

„Zahlreiche Tabellen und Grafiken helfen beim Verstehen der Zusammenhänge.“ *Umwelt Magazin*



Neu!

„Besonders erwähnenswert ist das umfangreiche Register. [Dieses] verleiht dem Buch beinahe einen lexikalischen Charakter.“ *Advances in Food Sciences*

„Durch seinen durchgängigen Praxisbezug ... bietet das Buch auch dem in der Industrie tätigen Praktiker ein umfassendes Nachschlagewerk zu den Fragen des Umweltschutzes.“ *Aluminium*

Schwedt, G.

Taschenatlas der Umweltchemie

1996. XI, 248 S., 118 Abb.

Br. € 29,90/sFr 51,-.

ISBN 3-527-30872-5

09002083_gu

Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Tel.: +49 (0) 62 01-60 61 52
Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail: service@wiley-vch.de · Internet: www.wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**