

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

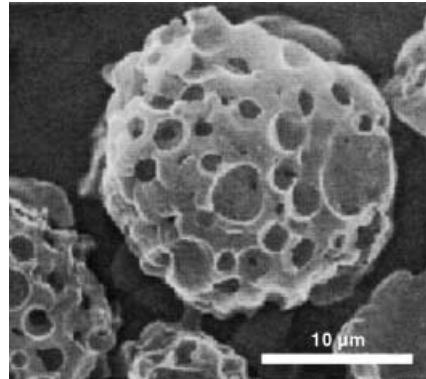
Nitrogen, Oxygen and Sulfur Ylide Chemistry ————— 1001 J. Stephen Clark

rezensiert von R. A. Aitken

Highlights

Formsteuerung

G. R. Patzke* ————— 1002–1004

NbSe₃-Möbius-Bänder: Morphologie- design und Festkörperchemie

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.

Stichwörter:

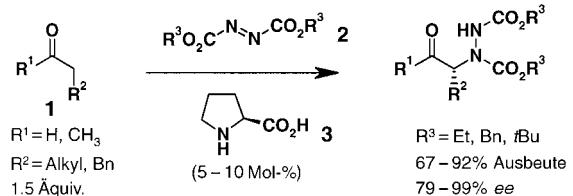
CVT · Kristallwachstum · Niob · Selen · Syntheseplanung

L-Prolin-katalysierte Aminierungen

R. O. Duthaler* ————— 1005–1008

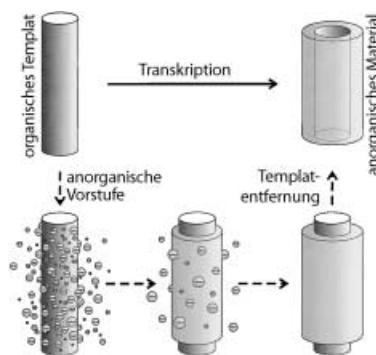
Prolin-katalysierte asymmetrische α -Aminierung von Aldehyden und Ketonen – ein bedeutend einfacher Zugang zu optisch aktiven α -Hydrazinocarbonylverbindungen**Stichwörter:**

Aminierungen · Azodicarboxylate · Enantioselektivität · Katalyse · Prolin



Erstaunlich einfach, direkt und mit guter Enantioselektivität kann die α -Aminierung von Carbonylverbindungen **1** ($\text{Bn} = \text{Benzyl}$) 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

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 Tempalte, Vorstufen und Methoden angewendet werden, um aus „formlosen“ Stoffen wohldefinierte Strukturen zu erhalten.

Anorganische Mikrostrukturen

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

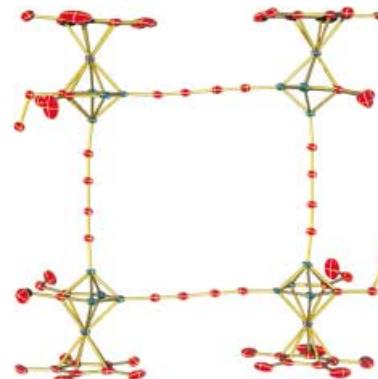
Organische Template zur Formgebung anorganischer Materialien

Stichwörter:

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

Zuschriften

Planare achteckige $C_{16}B_8$ -Makrocyclen wurden aus einem monomeren Cobalcarboran in einer mehrstufigen Synthese hergestellt. Der Makrocyclus besteht aus vier identischen Metallacarboran-Einheiten, die über vier Diethindiylenbrücken verbunden sind (siehe Bild). Das an Luft stabile Moleköl 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 Elektronen im Ringsystem delokalisiert.

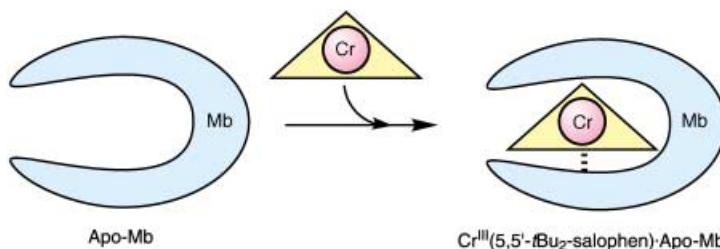
**Cobalcarboran-Nanostrukturen**

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 $[Cr^{III}(5,5'-tBu_2\text{-salophen})]^+$ ($H_2\text{salophen}=N,N'$ -Bis(salicylidien)-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 Bindungsaaffinität 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:

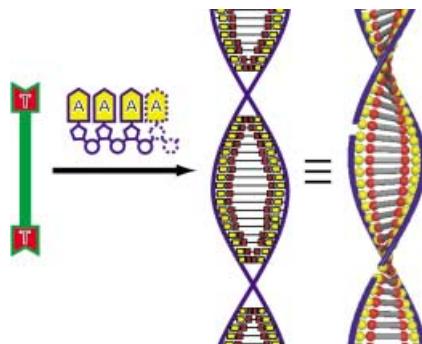
Asymmetrische Katalyse · Chrom ·
Myoglobin · Oxidationen ·
Proteinmodifikationen · Schiff-Basen

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

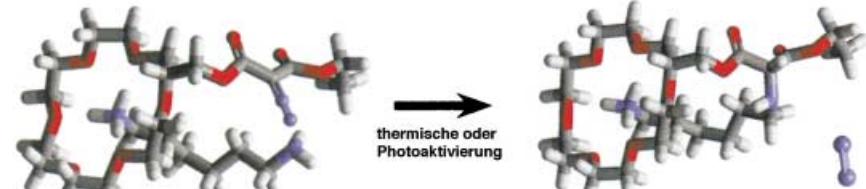
Reaktionen in Wirt-Gast-Komplexen

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

Stichwörter:

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



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

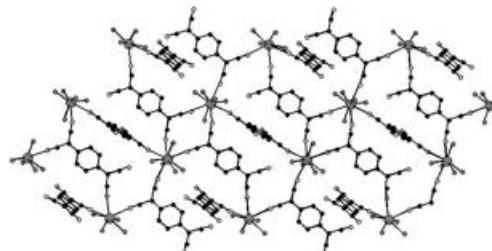
Wirtmolekül durch stoßinduzierte Dissoziation erreicht. Mögliche Mechanismen der nachfolgenden intermolekularen Reaktionen wurden durch Theorie und Experiment untersucht.

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
{[Gd₂(TCNQ)₅(H₂O)₉][Gd(TCNQ)₄·(H₂O)₃]}·4H₂O

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



Ein molekularer Magnet mit $T_c = 3.5$ K wurde durch Umsetzung von $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Li}[\text{TCNQ}]$ ($\text{TCNQ} = 7,7,8,8\text{-Tetracyanochinodimethan}$) 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.

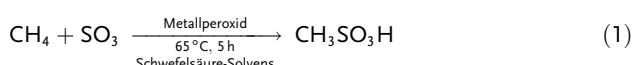
Sulfonierung von Methan

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

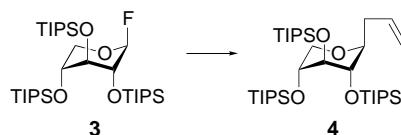
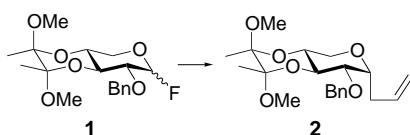
Direct Liquid-Phase Sulfonation of Methane to Methanesulfonic Acid by SO_3 in the Presence of a Metal Peroxide

Aktivierung von Methan durch Metallperoxyde: 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



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

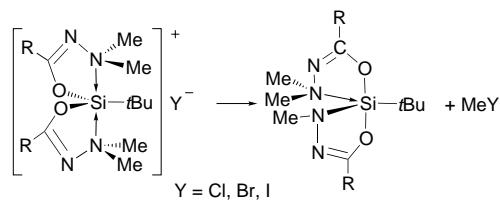
wurde bei der hoch stereoselektiven Lewis-Säure-vermittelten Allylierung mit Allyltrimethylsilan das α -Produkt (**1**→**2**) oder das β -Produkt (**3**→**4**) erhalten (TIPSO=Triisopropylsilyl).

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

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



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

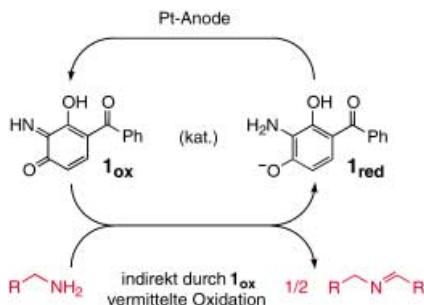
in der äquatorialen Position. Eine vollständige Pseudorotationskoordinate wird anhand geeigneter Strukturen im Kristall dargestellt.

Pentakoordinierte Siliciumkomplexe

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

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

Stichwörter:
Eliminierungen · Hypervalente Verbindungen · Kationen · Pseudorotation · Silicium

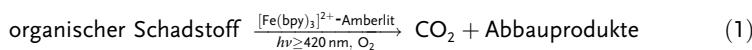


Katalytisch hoch wirksam als Aminoxydase-Mimetikum ist das elektrochemisch erzeugte Iminochinon **1_{ox}** bei der chemoselektiven Oxidation nichtaktivierter primärer aliphatischer Amine unter metallfreien Bedingungen.

Stichwörter: Amine · Chemoselективität · 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.



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

Oxidation primärer Amine

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

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

Wasserbehandlung

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

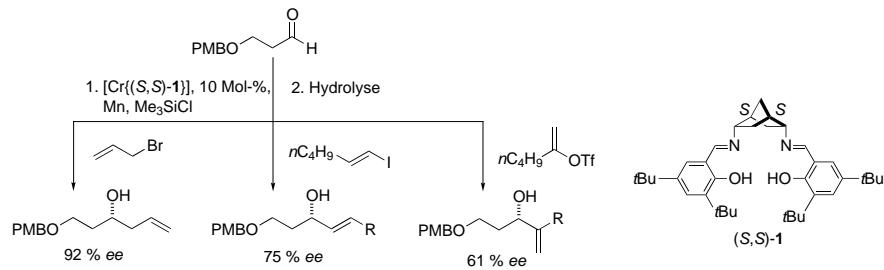
Efficient Degradation of Organic Pollutants by Using Dioxigen Activated by Resin-Exchanged Iron(II) Bipyridine under Visible Irradiation



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



Stichwörter:

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

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

Schema; PMB = *para*-Methoxybenzyl), der sich durch ein *endo,endo*-2,5-Diaminonorbornan-Gerüst auszeichnet. Die Enantioselektivitäten betragen, bei hohen Ausbeuten, bis zu 92 % ee.



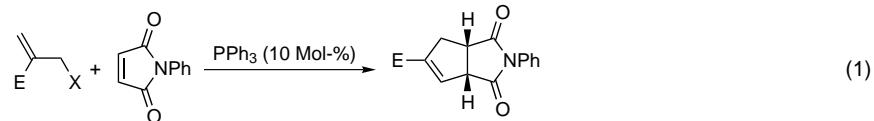
Katalyse durch Triphenylphosphoran

Y. Du, X. Lu,* C. Zhang — 1065–1067

A Catalytic Carbon–Phosphorus Ylide Reaction: Phosphane-Catalyzed Annulation 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 Allylyiden. Die phosphankatalysierte Anellierung der Ylide mit elektronenarmen Alkenen ergibt stereoselektiv funktionalierte Cyclopentene [Gl. (1)]. X = Br, OAc, OBoc; E = CO₂Et.

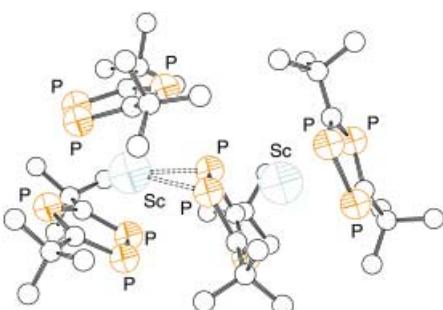
Niedervalentes Scandium

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 [{Sc(P₃C₂tBu₂)₂}₂]; Sc^{II} or Mixed Oxidation State?

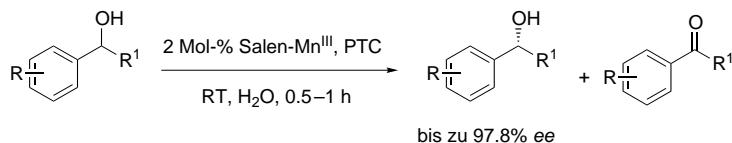
Stichwörter:

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 [{Sc(P₃C₂tBu₂)₂}₂] (siehe Bild), in dem die Metallzentren formal zweiseitig sind.

DFT-Rechnungen zufolge sollten sich die Metallzentren bei der reduzierten Spezies jedoch in unterschiedlichen Oxidationszuständen 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).

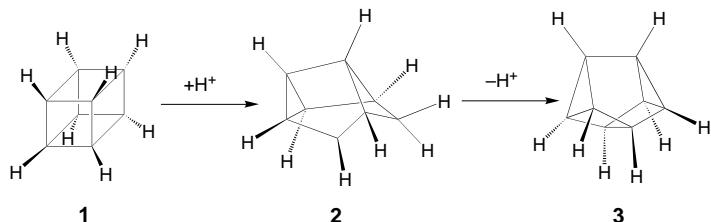
Stichwörter: Alkohole · Grüne Chemie · Kinetische Racematspaltung · Mangankomplexe · Salenliganden

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



Das Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,8}]oct-7-ylium-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 Cunean (3).

Strukturen von protoniertem Cuban

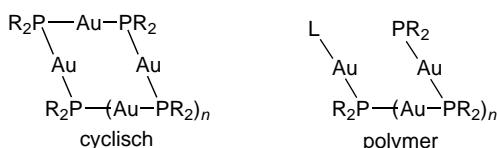


J.-L. M. Abboud,* I. A. Koppel,*
J. Z. Dávalos, P. Burk, I. Koppel,
E. Quintanilla ————— 1074–1076

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

Stichwörter:

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



Wenngleich seit 25 Jahren bekannt blieben die Festkörperstrukturen und Eigenschaften in Lösung von Gold(I)-Phosphanyl-Komplexen wie $[\{Au(PR_2)\}_n]$ bislang weit-

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

Strukturen von Gold-Phosphanylen

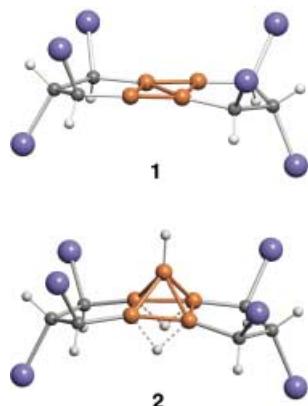


D. M. Stefanescu, H. F. Yuen,
D. S. Glueck,* J. A. Golen,
A. L. Rheingold ————— 1076–1078

Synthesis and Structure of Cyclic Gold(I) Phosphanyl Complexes $[\{Au(PR_2)\}_n]$

Stichwörter:

Auophilie · Gold · Phosphane · P-Liganden · Strukturaufklärung



Der Austausch der kurzen und langen Diagonalen der B_4 -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 *clos*-Pentaboran(7) mit *nido*-Struktur

Stichwörter:

Aromatizität · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Isomerisierungen · Umlagerungen



Bor-Fluoracyl-Komplexe

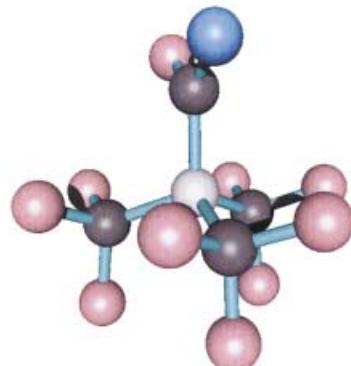
M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner,*
C. W. Lehmann* **1082–1085**

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

Stichwörter:

Borate · Dichtefunktionalrechnungen · Fluoracylliganden · NMR-Spektroskopie · Schwingungsspektroskopie

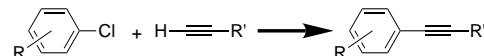
Durch nucleophile Addition von Fluoridionen an das Carbonyl-Kohlenstoffatom in $(CF_3)_3BCO$ bildet sich in flüssigem Schwefeldioxid das Boracylfluorid-Ion $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$ (siehe Strukturformel), das erste Beispiel einer Verbindung mit $BC(O)F$ -Gruppe und eines anionischen Acylfluorids.



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 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]/\text{PR}_3/\text{CuI}$ ($\text{PR}_3 = (1\text{-Ad})_2\text{PBn}_3, \text{P}t\text{Bu}_3$) 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



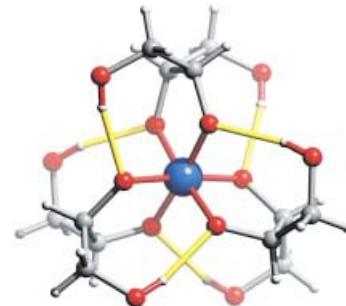
Hexakoordinierte Silicate

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

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

Stichwörter:
Kooperativität · O-Liganden · Silicate · Silicium-Transport

Hochdisperse Kieselsäure lässt sich in wässrig-alkalischen Lösungen der Zuckeralkohole Mannit, Xilit 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 besonderer 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 Schwesternzeitschriften
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!

„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