

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Early View.

S. Garratt, A. Guerrero, D. L. Hughes, M. Bochmann*:

Arylzinkkomplexe als Initiatoren zur Herstellung von Isobuten-Copolymeren mit hohem Isoprengehalt

DOI: 10.1002/ange.200453787

Online veröffentlicht: 15. März 2004

H. Torii, M. Nakadai, K. Ishihara, S. Saito,* H. Yamamoto*:

Asymmetric Direct Aldol Reaction Assisted by Water and a Proline-Derived Tetrazole Catalyst

DOI: 10.1002/ange.200352724

Online veröffentlicht: 16. März 2004

Beiträge, die von zwei Gutachtern oder der Redaktion als sehr wichtig oder sehr dringlich eingestuft werden, werden nach Erhalt der Endfassung umgehend redigiert, korrigiert und elektronisch publiziert. Solange keine Seitenzahlen für die Beiträge vorliegen, sollten sie wie folgt zitiert werden:

Autor(en), *Angew. Chem.*, Online-Publikationsdatum, DOI.

Nachruf

Fulvio Cacace (1931–2003): Strukturen und Mechanismen in der Gasphasenchemie

G. A. Olah

1792

Bücher

Handbook of Chemoinformatics

Johann Gasteiger

rezensiert von G. Schneider

IR and Raman Spectroscopy

Siegfried Wartewig

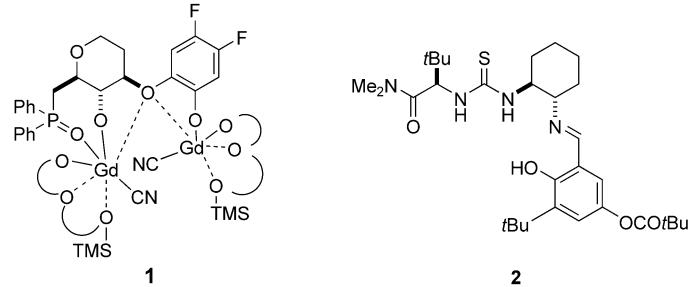
rezensiert von H. P. Reisenauer

Highlights

Cyanierungen

C. Spino* 1796–1798

Neueste Entwicklungen in der katalytischen asymmetrischen Cyanierung von Ketiminen



Grundverschiedene Bauprinzipien charakterisieren die Katalysatoren **1** und **2** für die Cyanierung von Ketiminen. Der durch ein Standardverfahren entwickelte Metallkomplex **1** eignet sich für viele Anwen-

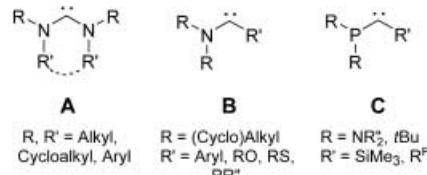
dungen und verschiedene Substrate. Eine Kombination von Random-Screening und mechanistisch gestützter Optimierung führte zum metallfreien Katalysator **2**.

Carbene

W. Kirmse* 1799–1801

Stabile Singulett-Carbene: zahlreich und vielseitig

Die Auffüllung der Elektronenlücke durch Substituenten ist der beste Weg zur Stabilisierung von Singulett-Carbeneen. Zwei Aminogruppen sind optimal (**A**), eine Aminogruppe reicht aus, wenn sterische Abschirmung hinzukommt (**B**). Die Wirkung von Phosphanylgruppen wird durch einen Elektronenacceptor als Zweit-substituent verstärkt (**C**).



R, R' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl
R = (Cyclo)Alkyl
R' = Aryl, RO, RS, PR₂
R = NR₂, tBu
R' = SiMe₃, R^F

Essays

Chemie ist, wenn es stinkt und kracht?

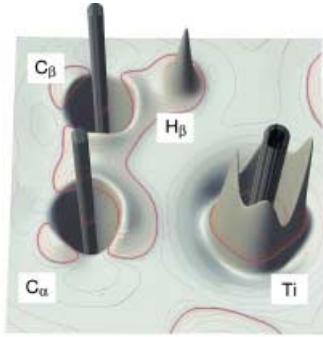
Das Laboratorium als düstere Szenerie, als Wirkungsstätte sonderbarer Finsternisse, deren unheiliger Zweck allein darin besteht, allerlei Gifte und Säuren zu produzieren, findet sich als gerne bemühtes

Stereotyp in der Belletristik. Realistische Schilderungen sind dagegen ausschließlich Sache schriftstellernder Chemiker. Ein Streifzug durch die Literatur vermittelt uns ein bisweilen beklemmendes Bild der Chemie in der Öffentlichkeit.

Chemie in der Literatur

O. Krätz* 1802–1813

Das chemische Laboratorium, Quelle des Fortschritts oder Kammer des Schreckens?



Bindungskonzepte zu agostischen Wechselwirkungen in d^0 -konfigurierten Alkylkomplexen der frühen Übergangsmetalle werden neu bewertet. Es wird gezeigt, dass diese Wechselwirkungen hauptsächlich aus einer Delokalisation der M-C-Bindung resultieren und nicht aus einer M...HC-Bindung. Ladungsdichtestudien (siehe Bild) erklären die wesentlichen Eigenschaften des Phänomens und verdeutlichen, wie die agostische Bindung mit anderen ligandeninduzierten Wechselwirkungen konkurriert.

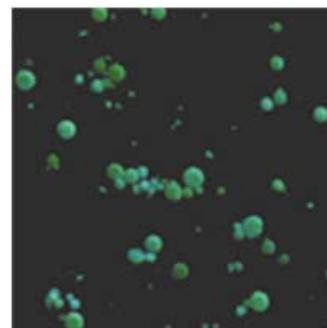
Aufsätze

Theoretische Chemie

W. Scherer,*
G. S. McGrady* 1816–1842

Agostische Wechselwirkungen in d^0 -Alkylmetallkomplexen

Gut gecremt: Kreuzkupplungen in wässrigen Emulsionen als Reaktionsmedium führen zu kovalent vernetzten Polymerpartikeln (siehe Bild). Durch Änderung der Reaktionsbedingungen lässt sich die Größe der sphärischen Partikel leicht über mehrere Größenordnungen (mm bis nm) variieren. Diese Materialien können in Suspension verarbeitet werden und haben interessante elektronische Eigenschaften.



Zuschriften

Polymere Nanopartikel

E. Hittinger, A. Kokil,
C. Weder* 1844–1847

Synthesis and Characterization of Cross-Linked Conjugated Polymer Milli-, Micro-, and Nanoparticles



Einbrecherbande: Auf der Basis der amphipathischen prolinreichen Sequenz $(VXLPPP)_n$ ($n=1–3$, X=His, Lys oder

Arg) wurde eine Peptidfamilie entwickelt (siehe Bild). Die Peptide sind nichtvirale Ursprungs, auch in hohen Konzentrationen nichttoxisch und gut wasserlöslich, was sie zu einer vielversprechenden Substanzklasse für Anwendungen im Wirkstoff-Transport macht.

Wirkstoff-Transport

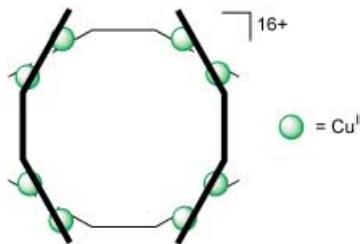
J. Fernández-Carneado, M. J. Kogan,
S. Castel, E. Giralt* 1847–1850

Potential Peptide Carriers: Amphipathic Proline-Rich Peptides Derived from the N-Terminal Domain of γ -Zein

Clusterverbindungen

S. T. Onions, S. L. Heath, D. J. Price,
R. W. Harrington, W. Clegg,
C. J. Matthews* **1850–1853**

Self-Assembly of a Spin-Coupled Octa-nuclear Copper(II) Circular Array from a Single-Stranded Ligand



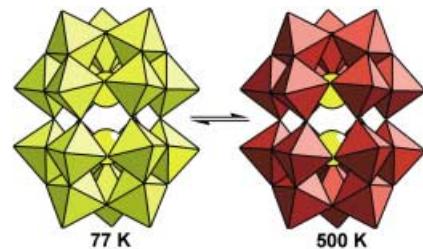
Rund gemacht: Eine gebogene Anordnung von verbrückenden zweizähnigen Bindungsstellen an einem Ligandengerüst verhindert die lineare Ausrichtung von Metallionen. Diese Konformation führt zu einer cyclischen achtkernigen Kupfer(II)-Einheit mit Spinkopplung und schwachem ferromagnetischem Austausch zwischen den Metallzentren.

Dawson-Cluster

D.-L. Long, P. Kögerler,
L. Cronin* **1853–1856**

Old Clusters with New Tricks: Engineering S···S Interactions and Novel Physical Properties in Sulfite-Based Dawson Clusters

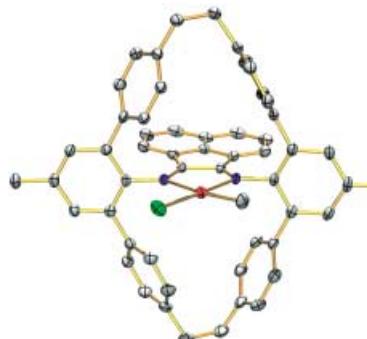
Zwei pyramidale Sulfitionen wirken als Template bei der Bildung neuer 18-Molybdosulfat-Dawson-Cluster. Die Wechselwirkung zwischen den beiden SO_3^{2-} -Ionen wurde mit DFT-Rechnungen untersucht. Das $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$ -Ion ist das erste diskrete thermochrome Polyoxometallat: Es ändert seine Farbe von Hellgelb bei 77 K nach Dunkelrot bei 500 K (siehe Bild).



Polymerisationskatalysatoren

D. H. Camacho, E. V. Salo, J. W. Ziller,
Z. Guan* **1857–1861**

Cyclophane-Based Highly Active Late-Transition-Metal Catalysts for Ethylene Polymerization



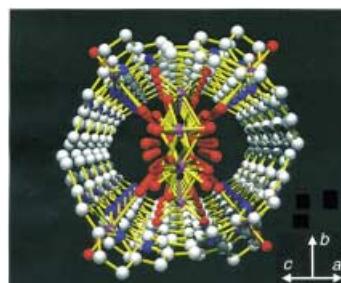
Vorteile durch Design: Makrocyclische Cyclophanliganden erhöhen die thermische Stabilität von neuen Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen zu Polyethylen mit hohem Molekulargewicht. Entscheidend für die hohe Aktivität und die Stabilität ist die strategische Platzierung des Zentralmetalls im Kern der Cyclophanarchitektur (siehe Bild; Pd rot, Cl grün, N blau, C grau).

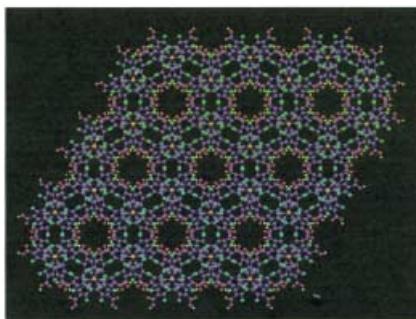
Nanomaterialien

R. Harada, Y. Matsuda, H. Ōkawa,
T. Kojima* **1861–1864**

A Porphyrin Nanotube: Size-Selective Inclusion of Tetranuclear Molybdenum-Oxo Clusters

Mo schaut in die Röhre: Ein sattelförmig verzerrter Mo^V-Porphyrin-Komplex bildet über intermolekulare π - π -Wechselwirkungen Röhren mit einem Innendurchmesser von 1 nm (siehe Bild). Vierkernige Mo^{VI}-Oxo-Cluster werden in solchen Röhren größenselektiv über intermolekulare Wasserstoffbrücken gebunden.





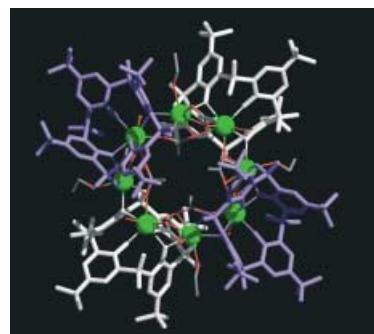
Löchrige Magneten: Ein rein organisches nanoporöses Material (POROF-2) mit hoher thermischer Stabilität, hydrophilen eindimensionalen Kanälen (siehe Struktur) und ferromagnetischer Fernordnung wurde hergestellt. Das zeolithartige Material ist das erste Beispiel für einen rein organischen, widerstandsfähigen Magneten mit offener Gerüststruktur.

Magnetische Materialien

D. MasPOCH, N. Domingo,
D. Ruiz-Molina, K. Wurst, G. Vaughan,
J. Tejada, C. Rovira,
J. Veciana* — **1864–1868**

A Robust Purely Organic Nanoporous Magnet

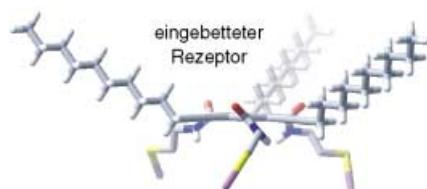
Ein clusterstabilisierender Ligand, *p*-tert-Butylsulfonylcyclisch[4]aren (H_4L), ermöglicht die Bildung von Lanthanoid-Rädern. Die acht Lanthanoid-Ionen im Clusterkern (Gd^{III} , Sm^{III} , Nd^{III} oder Pr^{III} ; im Bild grün) sind durch L^{4-} -Ionen, die als vier- und als doppelt zweizähnige Liganden fungieren, sowie acht verbrückende Acetatliganden verknüpft. Der Cluster entsteht stufenweise aus einkernigen Untereinheiten $\{\text{Ln}(L)\}^-$.



Koordinationschemie

T. Kajiwara,* H. Wu, T. Ito,* N. Iki,*
S. Miyano — **1868–1871**

Octalanthanide Wheels Supported by *p*-tert-Butylsulfonylcyclisch[4]aren

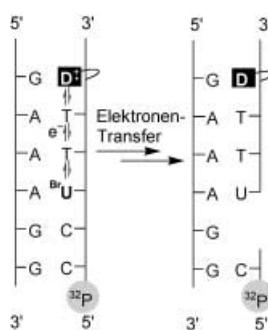


Nestbau: Eine Methode zum Aufbau eines starren Wasserstoffbrückenrezipienten durch simultane Bindung dreier Thiolgruppen an eine Goldoberfläche wird beschrieben (siehe Bild: O rot, C grau, N blau, S gelb, Oberflächengoldatome violett). Derartige Rezeptoren erkennen π -Oberflächen mit komplementärer Größe und Form sowie passendem Wasserstoffbrückenbindungs-Code.

Molekulare Erkennung

G. S. Tulevski, M. L. Bushey, J. L. Kosky,
S. J. T. Ruter, C. Nuckolls* — **1872–1875**

Assembling Dimeric π Stacks on Gold Surfaces by Using Three-Dimensional Lock-and-Key Receptors



Der Einfluss der Nukleotidsequenz auf die Effizienz des Überschusselektronentransfers in DNA wurde untersucht. Abhängig von der Sequenz und der Orientierung wandert negative Ladung in Duplex-DNA von einem photoangeregten aromatischen Aminrest (D; siehe Bild) zu 5-Brom-2'-desoxyuridin (^{Br}U).

Elektronentransfer in DNA

T. Ito, S. E. Rokita* — **1875–1878**

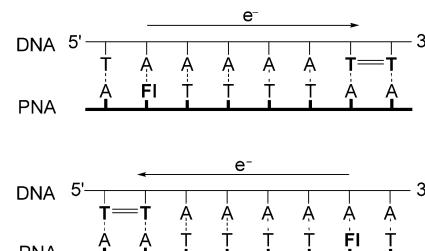
Criteria for Efficient Transport of Excess Electrons in DNA

Elektronentransfer in DNA

C. Haas, K. Kräling, M. Cichon, N. Rahe, T. Carell* **1878–1880**

Excess Electron Transfer Driven DNA Does Not Depend on the Transfer Direction

In beide Richtungen: Der Überschuss-elektronentransfer in DNA über Entfer-nungen von 3.4–23.8 Å ist nicht richtungs-abhängig. Das konnte durch Untersu-chungen an DNA:PNA-Hybrid-Doppel-strängen mit einem Cyclobutan-Pyrimi-din-Dimer (T=T) und Flavin (Fl; siehe Bild) gezeigt werden.

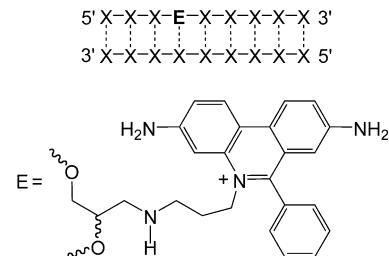


Elektronentransfer in DNA

N. Amann, R. Huber, H.-A. Wagenknecht* **1881–1883**

Phenanthridinium as an Artificial Base and Charge Donor in DNA

Werkzeug für zeitaufgelöste Studien: Der Phenanthridiniumteil von Ethidium wurde als artifizielle DNA-Base in Oligonucleo-tide eingebaut (siehe Schema). Die re-sultierenden Duplexe lassen sich für spektroskopische Untersuchungen von Elektronentransferprozessen wie reduktivem Elektronentransfer und oxidativem Defektelektronentransfer heranziehen.

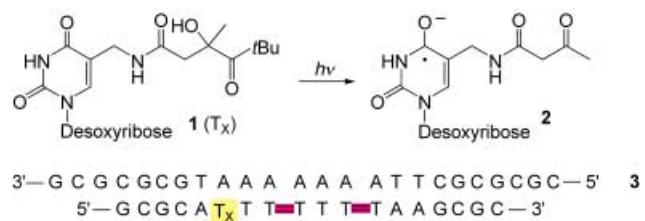


Elektronentransfer in DNA

B. Giese,* B. Carl, T. Carl, T. Carell,* C. Behrens, U. Hennecke, O. Schiemann,* E. Feresin **1884–1887**

Excess Electron Transport Through DNA: A Single Electron Repairs More than One UV-Induced Lesion

Das ortsselektive Einbringen (gelb) eines Elektrons in Thymin mithilfe des modifi-zierten Nucleotids **1** (**1**→**2**) wurde zur Untersuchung der Distanzabhängigkeit des Überschusselektronentransfers in



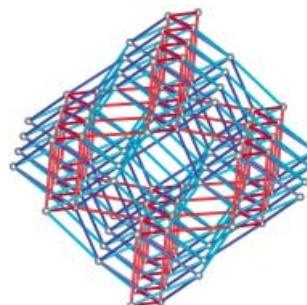
DNA genutzt. Das Elektron katalysiert die Spaltung der DNA an einem Thymindimer (rot) und konnte mehrere UV-induzierte Läsionen in der DNA **3** reparieren.

Koordinationschemie

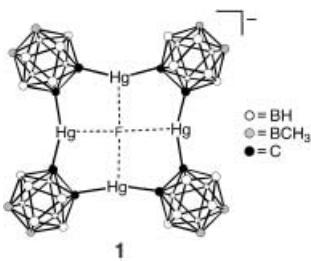
D.-L. Long, R. J. Hill, A. J. Blake, N. R. Champness,* P. Hubberstey,* D. M. Proserpio, C. Wilson, M. Schröder* **1887–1890**

Non-Natural Eight-Connected Solid-State Materials: A New Coordination Chemistry

Nicht-CsCl-Topologien wurden für acht-fach verknüpfte Materialien in fester Phase erstmals in drei Netzwerken be-obachtet, die auf Lanthanoid-Kationen und 4,4'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid-Liganden basieren. Das Bild zeigt die Struktur des $\{[Yb(L)_4](CF_3SO_3)_3\}_{\infty}$ -Netzwerks.



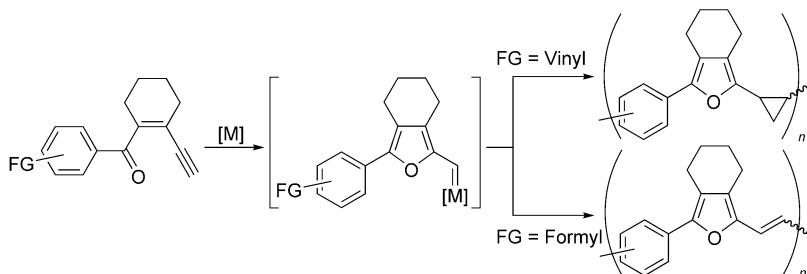
F im Ring: Ein cyclischer mehrzähniger Lewis-saurer Rezeptor ist in **1** durch ein schwach gebundenes Fluoridion koordiniert (siehe Bild). Dieses Wirt-Gast-System zeichnet sich unter anderem durch Luft- und Feuchtigkeitsstabilität, Löslichkeit in organischen Solventien und seine Eignung als Quelle für in situ erzeugte „nackte“ Fluoridionen aus.



„Nacktes“ Fluorid

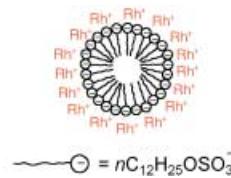
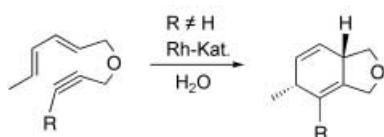
M. J. Bayer, S. S. Jalasatgi, B. Smart, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne* ————— 1890–1893

B-Octamethyl-[12]Mercuracborand-4 as Host for „Naked“ Fluoride Ions



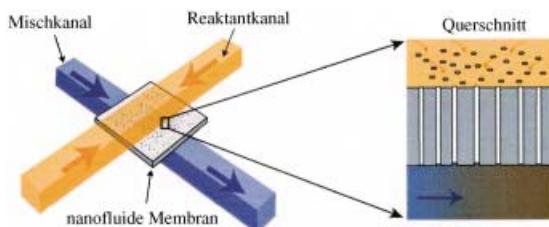
Polymere aus Carbenoid-Intermediaten: Eine Strategie zur Synthese von Poly(cyclopropanen) und Polyalkenen aus En-In-Ketonen in Gegenwart von katalytischer

schem $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]$ wird beschrieben. Die Polymerisation verläuft über Carbenoid-Zwischenstufen (siehe Schema).



Ein ausgesprochen aktiver kationischer Rhodiumkomplex ohne Phosphanliganden lagert sich in wässriger Lösung an anionische Micellen an (siehe Schema). Die Kombination $[\text{RhCl}(\text{nbd})_2]/$

Natriumdodecylsulfat katalysiert die intramolekulare [4+2]-Ringschlussreaktion von 2,4-Dienylpropargylethern. (nbd = Norbornadien)



Die Mischung macht: Werden Reaktanten in den nanometergroßen Mischzonen eines Nanokapillarmischers zusammengeführt, so mischen sie sich innerhalb weniger Mikrometer (siehe Bild) – her-

kömmliche Systeme benötigen oft zentimeterlange Mischzonen! Anhand der Detektion von Ca^{2+} -Ionen werden die Einsatzmöglichkeiten dieses Mischers in der Sensorik demonstriert.

Stufenpolymerisationen

K. Miki, Y. Washitake, K. Ohe,* S. Uemura* ————— 1893–1896

Polyaddition and Polycondensation Reactions of (2-Furyl)carbenoid as Step-Growth Polymerization Strategies: Synthesis of Furfylcyclopropane- and Furfurylidene-Containing Polymers

Cycloadditionen

D. Motoda, H. Kinoshita, H. Shinokubo,* K. Oshima* ————— 1896–1898

Phosphane-Free Rhodium Catalyst in an Anionic Micellar System for [4+2] Annulation of Dienynes

Mikroreaktoren

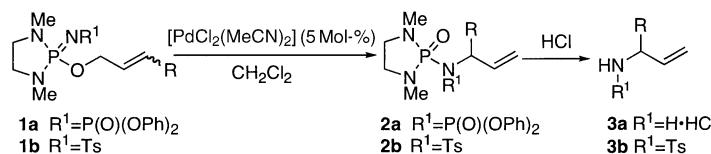
T.-C. Kuo, H.-K. Kim, D. M. Cannon, Jr., M. A. Shannon, J. V. Sweedler,* P. W. Bohn* ————— 1898–1901

Nanocapillary Arrays Effect Mixing and Reaction in Multilayer Fluidic Structures

Sigmatrope Umlagerungen

E. E. Lee, R. A. Batey* — 1901–1904

Palladium-Catalyzed [3,3] Sigmatropic Rearrangement of (Allyloxy)iminodiazaphospholidines: Allylic Transposition of C–O and C–N Functionality



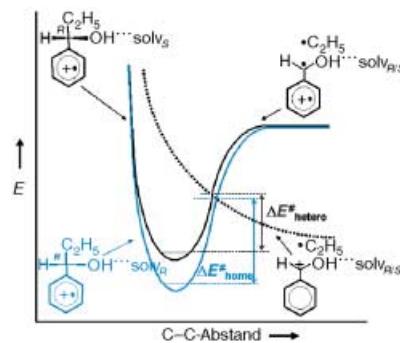
Die thermodynamische Triebkraft der Titelreaktion ist die Umwandlung einer P^{V=N}- in eine P^{V=O}-Gruppe: Iminodiazaphospholidine **1** liefern Phosphorsäure-

triamide **2**, die anschließend unter milden sauren Bedingungen zu (geschützten) primären Aminen **3** hydrolysiert werden. R=Alkyl, Phenyl; Ts=*p*-Toluolsulfonyl.

Bindungsspaltungen

D. Catone, A. G. Guidoni, A. Paladini, S. Piccirillo, F. Rondino, M. Satta, D. Scuderi, M. Speranza* — 1904–1907

Homolytic C_α–C_β Bond Cleavage in a Chiral Alkylarene Radical Cation: Effects of Asymmetric Microsolvation



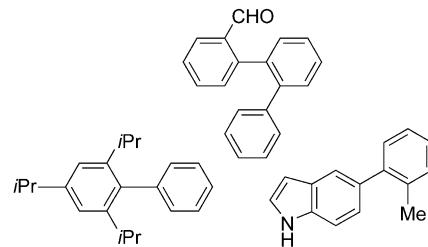
Die Fragmentierung des Radikalkations von (R)-(+)-1-Phenyl-1-propanol, [(BZC₂H₅)_R]⁺, wird maßgeblich durch die asymmetrische Mikrosolvatation beeinflusst (siehe Diagramm). Die C_α-C_β-Bindung im heterochiralen Cluster [(BZC₂H₅)_R·BD_{SS}]⁺ wird effizienter gespalten als die im homochiralen [(BZC₂H₅)_R·BD_{RR}]⁺. Die unterschiedliche Reaktivität wird Strukturfaktoren zugeschrieben, die BD_{SS} zu einem besseren H-Brücken-Acceptor als BD_{RR} in Addukten mit [(BZC₂H₅)_R]⁺ machen. BZ=PhCHOH, BD=2,3-Butandiol.

Kupplungskatalysator

S. D. Walker, T. E. Bader, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald* — 1907–1912

A Rationally Designed Universal Catalyst for Suzuki–Miyaura Coupling Processes

Eine beispiellose Anwendungsbreite, Reaktivität und Stabilität zeichnen einen neuen Kupplungskatalysator aus. Dies wurde mit effizienten Synthesen sterisch gehinderter (Hetero-)Biaryle (siehe Bild) durch milde und schnelle Kupplungen von Alkylboronsäurederivaten mit Arylchloriden, auch bei Raumtemperatur, belegt.

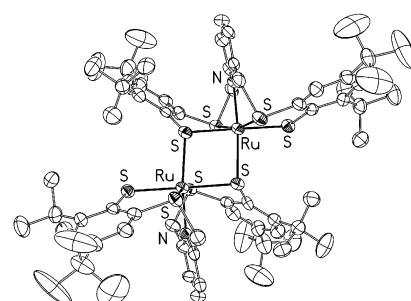


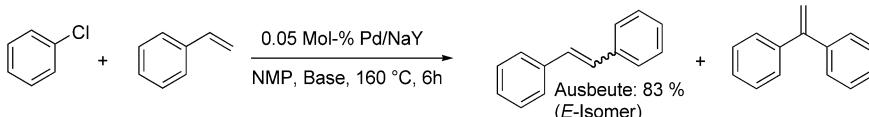
Wasserstoffaktivierung

D. Sellmann, R. Prakash,*
F. W. Heinemann, M. Moll,
M. Klimowicz — 1913–1916

Heterolytic Cleavage of H₂ at a Sulfur-Bridged Dinuclear Ruthenium Center

Molekularer Wasserstoff bricht die Ru-S-Brücken im abgebildeten zweikernigen Ruthenium-Komplex $[\{Ru(py^{bu}S_4)\}_2]$ ($py^{bu}S_4^{2-}$ =2,6-Bis(2-sulfanyl-3,5-di-*tert*-butylphenylthio)dimethylpyridin(2-)). Dabei wird die H-H-Bindung zu H⁺ und H⁻ gespalten, und es entsteht der Hydridokomplex $[Ru(H)(py^{bu}S_4H)]$ mit protonierter Thiolfunktion. Für die heterolytische H₂-Spaltung an den Ru-S-Einheiten wird ein interessanter Mechanismus vorgeschlagen, der auch bei der Aktivierung von H₂ durch Hydrogenasen eine Rolle spielen könnte.





Heck-Reaktionen

S. S. Pröckl, W. Kleist, M. A. Gruber,
K. Köhler* 1917–1918

Optimierte Pd/Metallocid-Systeme sind hochaktive heterogene Katalysatoren für Heck-Reaktionen. Nichtaktiviert und desaktiviert Chlorarene können schnell an Pd/Zeolith(NaY)-Katalysatoren umgesetzt werden (siehe Gleichung). Bei

diesen Reaktionen sind die Ablösung des Palladiums von der Trägeroberfläche und dessen Wiederabscheidung sowie die Steuerung dieser Gleichgewichte entscheidend.

In-situ-Erzeugung hochaktiver gelöster Pd-Spezies aus Feststoffkatalysatoren – ein Konzept zur Aktivierung von Chlorarenen in der Heck-Reaktion

Allerwelts-Pilze mit einer interessanten Chemie: Kartoffelbovist (siehe Bild) und Pfefferröhrling sind wahre Synthesekünstler. Sie stellen in wenigen Biosyntheseschritten aus einer einfachen aromatischen Vorstufe faszinierende alicyclische Farbstoffe her, deren Strukturen aufgeklärt werden konnten.



Pilz-Inhaltsstoffe

M. Winner, A. Giménez, H. Schmidt,
B. Sontag, B. Steffan,
W. Steglich* 1919–1922

Ungewöhnliche Pulvinsäure-Dimere aus Kartoffelbovist (*Scleroderma citrinum*) und Pfefferröhrling (*Chalciporus piperatus*)

Für die Entstehung des Lebens war die Bildung von Aminosäuren auf der urzeitlichen Erde essenziell. Bisher konnte dies nur unter der Annahme einer reduzierenden Atmosphäre erklärt werden, die nach derzeitigen geochemischen Erkenntnissen nicht existiert hat. Elektrische Entladungen (siehe Bild) in einer neutralen Primitivatmosphäre aus CO_2 , N_2 und H_2O dienten als Modell für die Entstehung von Peptiden und Proteinen.



Präbiotische Chemie

K. Plankensteiner, H. Reiner, B. Schranz,
B. M. Rode* 1922–1924

Simulation einer präbiotischen Bildung von Aminosäuren in einer neutralen Atmosphäre durch elektrische Funkenentladungen

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

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

19/2004 16. April Erscheinungstermin: 3. Mai
20/2004 23. April Erscheinungstermin: 10. Mai

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung:

Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65

Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Stellenangebote werden zusätzlich 4 Wochen kostenlos ins Internet gestellt!

Service

Stichwortregister 1926

Autorenregister 1927

Vorschau 1929