

Autoren

Polymerisationskatalyse:
S. Mecking geehrt 1600

Gasphasenchemie:
H. Schwarz ausgezeichnet 1600

Polymere: Staudinger-Preis für
W. Kaminsky 1600

Bücher

Guidelines for Achieving High
Accuracy in Isotope Dilution Mass
Spectrometry 1601

Mike Sargent, Chris Harrington,
Rita Harte

rezensiert von K. G. Heumann

Naturally Dangerous 1603 James P. Collman

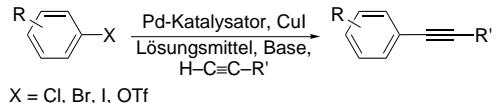
rezensiert von D. Lenoir

Highlights

Neues zur Sonogashira-Reaktion

R. R. Tykwiński* 1604 – 1606

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen
zwischen sp- und sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen



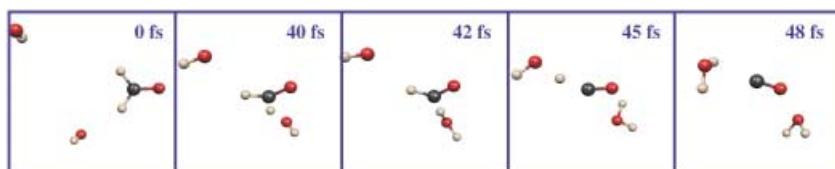
Palladium-katalysierte Bindungsbildungen zwischen Alkinen und Arylhalogeniden oder -triflaten sind heute so faszinierend wie vor nahezu 30 Jahren, als sie von Sonogashira eingeführt wurden (siehe

Schema). Einfachere Verfahren, neuartige Acetylid-Kupplungspartner sowie effizientere Katalysatoren und Ligandsysteme tragen zu ihren vielseitigeren Verwendungsmöglichkeiten bei.

Moleküldynamiksimulationen

I. Frank* 1607 – 1609

Chemische Reaktionen „on the fly“



„Im Fluge“ gewähren Moleküldynamiksimulationen Einblick in die chemische Reaktivität auf sehr kurzen Zeitskalen. Die Momentaufnahmen, die aus den Simulationen erhalten werden, setzen sich zu einem präzisen und anschaulichen Bild einer chemischen Reaktion im dreidi-

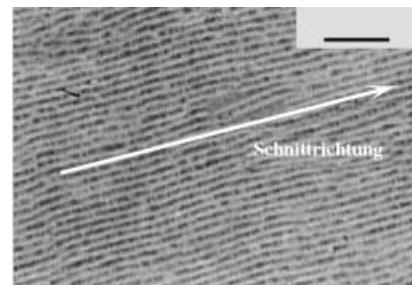
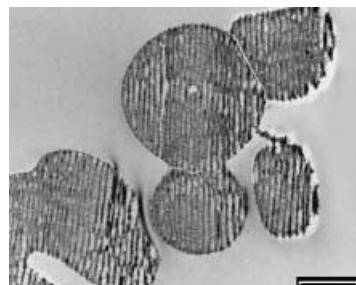
mensionalen Raum zusammen. Prozesse wie die hier gezeigte Reaktion von Formaldehyd mit zwei Hydroxylradikalen, aber auch weitaus komplexere Systeme, können mit dieser Methode genau wiedergegeben werden.

Korrespondenz

Makrolamellare Struktur?

Z.-Y. Yuan, M.-F. Six-Boulanger,
B.-L. Su* 1610 – 1611

Do Mesostructured Materials Have an
Unusual Macrolamellar Structure?



Mikrolamellare Struktur?

A.-W. Xu* 1612 – 1613

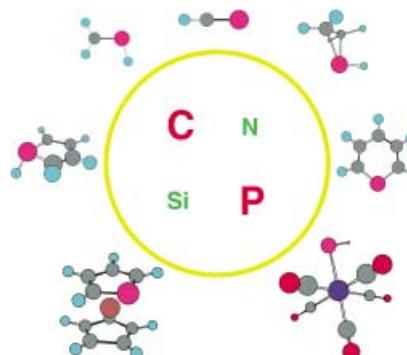
Additional Proof for the Existence of
Microlamellar Structured ZSU-L
Templated from Silicone Surfactants

Die makrolamellare Struktur, die in einigen hoch geordneten mesoporösen Materialien vorliegt (siehe linkes Bild: Skalierung = 2 µm), soll nach B.-L. Su et al. als Folge des Ultramikrowälzpro-

zesses auftreten. A.-W. Xu präsentiert Hinweise, denen zufolge solche Strukturcharakteristika inhärent mit dem Material verknüpft sind (rechtes Bild: Skalierung = 1.5 µm).

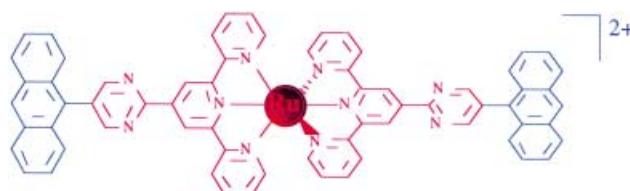
Aufsätze

Der große Imitator: Verbindungen des Phosphors im niedrig, d. h. einfach oder zweifach koordinierten Zustand sind in ihrer Reaktivität weitgehend analog zu den entsprechenden reinen Kohlenstoffverbindungen. Das Bild zeigt im Uhrzeigersinn einige derjenigen Verbindungen, bei denen diese Analogie besonders auffällig hervortritt: Phosphaacetylen, Phosphiran, Phosphenin, den transienten Phosphenidenkomplex $[\text{HPW}(\text{CO})_5]$, Phosphaferrocen, Phosphol und Phosphaethylen.



Organophosphorchemie

F. Mathey* — 1616–1643

Phosphaorganische Chemie:
Panorama und Perspektiven

Auf der Basis des Multichromophor-Ansatzes wurde der hier gezeigte Ruthenium(II)-Komplex erhalten, der die längste bisher bekannte Lumineszenzlebensdauer aufweist ($1.8 \mu\text{s}$). Beim Multichromo-

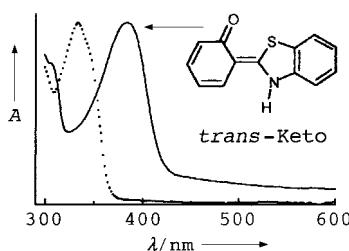
mophor-Ansatz nutzt man eine nur geringe Wechselwirkung zwischen den vorhandenen Chromophoren, sodass deren individuelle Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben.

Zuschriften

Langlebige Lumineszenz

R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna,*
Y.-Q. Fang, G. S. Hanan* — 1646–1649

In Search of Ruthenium(II) Complexes Based on Tridentate Polypyridine Ligands that Feature Long-lived Room-Temperature Luminescence: The Multichromophore Approach



Strahlende Insider: UV/Vis- (siehe Absorptionsspektrum) und Raman-Daten belegen die Stabilisierung des *trans*-Keto-Tautomers von 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) innerhalb des FAU-Nanozeoliths. Das intercalierte *trans*-Keto-Tautomer zeigt eine intensivere Fluoreszenz als das im ESIPT-Prozess in Lösung gebildete *cis*-Keto-Tautomer (ESIPT: intramolekulare Protonierung im angeregten Zustand).

Funktionale Nanomaterialien

S. Mintova,* V. De Waele,
U. Schmidhammer, E. Riedle,*
T. Bein* — 1649–1652

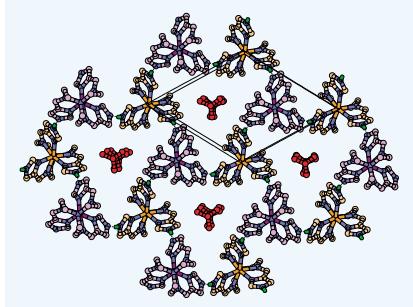
In Situ Incorporation of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU Colloidal Crystals

Spin-Crossover-Systeme

Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto,*
H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima,
S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki,
F. Dahan, J.-P. Tuchagues — **1652–1656**

An Unprecedented Homochiral
Mixed-Valence Spin-Crossover
Compound

Vom einen Spin zum andern: Bei dem durch Eintopfreaktion erhältlichen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{NO}_3)_2$ (H_3L =sechsähniger Tripod-Ligand mit drei Imidazolgruppen) handelt es sich um eine homochirale gemischtsvalente Spin-Crossover-Verbindung bestehend aus zweidimensionalen geordneten Schichten, die durch Imidazol-Imidazolat-Wasserstoffbrücken zwischen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}]^{2+}$ - und $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ -Einheiten zusammengehalten werden (siehe Bild). Mindestens drei elektronische Zustände sind durch thermische Induktion und Bestrahlung zugänglich.



Lithium-Sekundärbatterien

J. Cho,* Y.-W. Kim, B. Kim, J.-G. Lee,
B. Park* — **1656–1659**

A Breakthrough in the Safety of Lithium
Secondary Batteries by Coating the
Cathode Material with AlPO_4
Nanoparticles



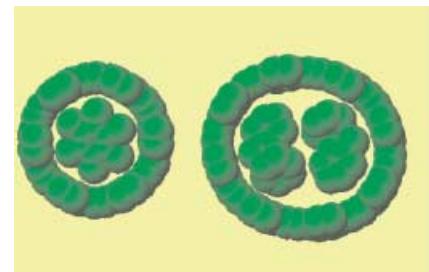
Sichere Zelle: Zahlreiche Berichte weisen auf ein hohes Gefahrenpotenzial beim Betrieb von Lithium-Sekundärbatterien aufgrund einer exothermen Reaktion des Elektrodenmaterials mit dem Elektrolyten bei Überspannung hin (siehe Bild einer explodierten Zelle). Ein Überzug der Elektroden durch eine Schicht aus AlPO_4 -Nanopartikeln vermindert diese Risiken selbst bei Kurzschließen der Zelle signifikant.

Kohlenstoffnanoringe

T. Kawase,* Y. Seirai, H. R. Darabi,
M. Oda,* Y. Sarakai,
K. Tashiro* — **1659–1662**

All-Hydrocarbon Inclusion Complexes of
Carbon Nanorings: Cyclic [6]- and
[8]Paraphenylenacetylenes

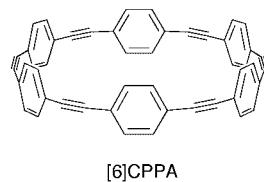
Ringe als Muster für Röhren: Die gürtelförmigen π -konjugierten [6]- und [8]Paraphenylenacetylene bilden nanometergroße Hohlräume (siehe Bild) und fungieren als Wirtmoleküle in kristallinen Einschluskomplexen mit Hexamethylbenzol bzw. Toluol. Die konkavе Seite der Hohlräume scheint ein negatives elektronisches Potential zu haben.



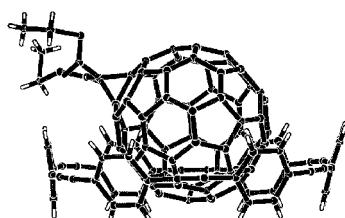
Nanoring-Fulleren-Komplexe

T. Kawase,* K. Tanaka, N. Fujiwara,
H. R. Darabi, M. Oda* — **1662–1666**

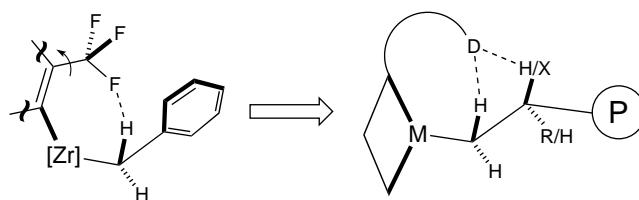
Complexation of a Carbon Nanoring with
Fullerenes



Ungewöhnlich stabile Komplexe bildet [6]Paraphenylenacetylen ([6]CPPA, siehe Bild) mit Fullerenen (C_{60} oder Bis(ethoxy carbonyl)methanfulleren). Aus der Kristallstrukturanalyse folgt, dass eine



wesentliche treibende Kraft für die Bildung derartiger Komplexe das Vorliegen einer neuartigen Konkav-konvex- π - π -Wechselwirkung ist (siehe Bild).



Ein ungewöhnliches Konzept: Dass bei einer Olefinpolymerisation *anziehende* Wechselwirkungen zwischen einem funktionalisierten Hilfsliganden und einer wachsenden Alkylkette bestehen, ist eine vollkommen neue Vorstellung. Solche Wechselwirkungen dürfen nur sehr

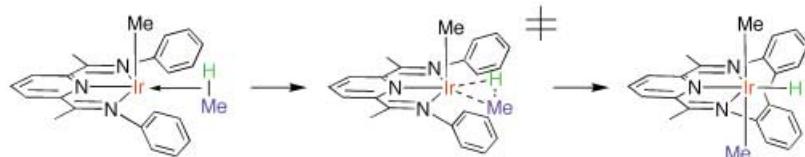
schwach sein, damit der Kettenfortpflanzungsschritt nicht behindert wird; H-Brücken mit stark dispersivem Charakter wie CH...FC-Brücken sollten für diese Rolle also bestens geeignet sein (siehe Schema).

Schwache anziehende Wechselwirkung



S. C. F. Kui, N. Zhu,
M. C. W. Chan* 1666–1670

Observation of Intramolecular C–H...F–C Contacts in Non-Metallocene Polyolefin Catalysts: Model for Weak Attractive Interactions between Polymer Chain and Noninnocent Ligand



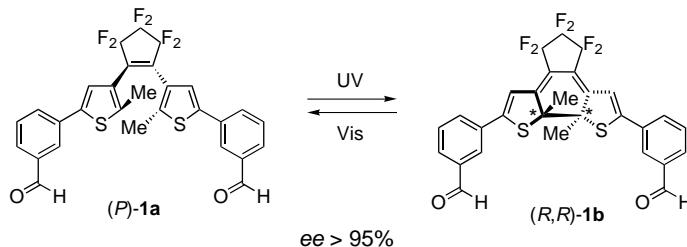
Frischer Wind in den Segeln: Ein neuartiges quadratisch-planares Iridium(I)-System wandelt sich bereits bei Umgebungstemperatur unter thermischer C–H-Aktivierung um (siehe Schema). Der ungewöhnlich niedrige Aktivierungsbar-

riere wurde mit DFT-Methoden auf den Grund gegangen, wobei die erhaltenen Ergebnisse eine Richtschnur für das Design neuer Systeme bieten, mit denen die Aktivierung von Methan unter milden Bedingungen gelingen könnte.

Aktivierung von C–H-Bindungen

S. Nückel, P. Burger* 1670–1674

Transition-Metal Complexes with Sterically Demanding Ligands: Facile Thermal Intermolecular C–H Bond Activation in a Square-Planar Ir^I Complex



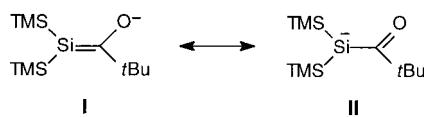
Chiralität aus dem Kristallgitter: Das achirale **1a** kristallisiert in einer monoklinen chiralen Raumgruppe; zwei Arten von Kristallen, **(M)-1a** und **(P)-1a**, werden dabei erhalten. Nach Bestrahlung von **(P)-1a** mit UV-Licht liegt in den Kristallen das

enantiomerenreine cyclisierte Isomer **(R,R)-1b** vor (siehe Schema). Der photochemische Zyklus lässt sich wiederholen, indem abwechselnd UV- und sichtbares Licht verwendet wird.

Photochemie chiraler Kristalle

S. Yamamoto, K. Matsuda,
M. Irie* 1674–1677

Absolute Asymmetric Photocyclization of a Photochromic Diarylethene Derivative in Single Crystals



Eine umgepolte Si–C-Doppelbindung liegt in dem ersten isolierten 2-Silanol vor. $[(\text{TMS})_2\text{SiC}(\text{O})\text{tBu}]^-\text{K}^+$, eine bei Raumtemperatur thermisch stabile und rönt-

genkristallographisch charakterisierte Verbindung, enthält eine C–O-Doppelbindung und eine Si–C-Einfachbindung. Diese Ergebnisse lassen zusammen mit NMR-Daten und der Ladungsverteilung darauf schließen, dass die Resonanzstruktur **II** dominiert. TMS = Trimethylsilyl.

Stabile Silenolate

T. Guliashvili, I. El-Sayed, A. Fischer,
H. Ottosson* 1678–1680

The First Isolable 2-Silenolate

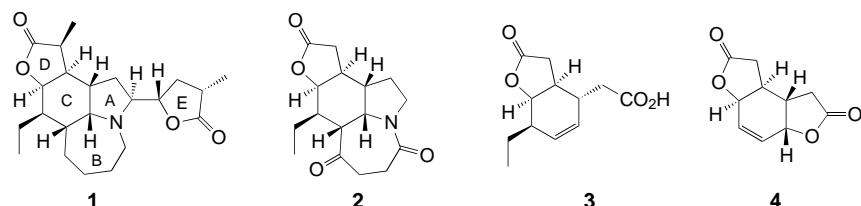




Naturstoffsynthese

K. I. Booker-Milburn,* P. Hirst,
J. P. H. Charmant,
L. H. J. Taylor ————— 1680–1682

A Rapid Stereocontrolled Entry to the ABCD Tetracyclic Core of Neotuberostemonine



Vier der fünf Ringe des Alkaloids Neotuberostemonin (**1**) finden sich bereits in der komplexen Vorstufe **2**. Der Tetracyclus **2** wurde nun auf einem kurzen und linearen Weg über die Lactonsäure **3**

erhalten. Ein Schlüsselschritt der Synthese war die kupfervermittelte S_N2' -Ringöffnungs-Desymmetrisierung des C_2 -symmetrischen Bislactons **4**.

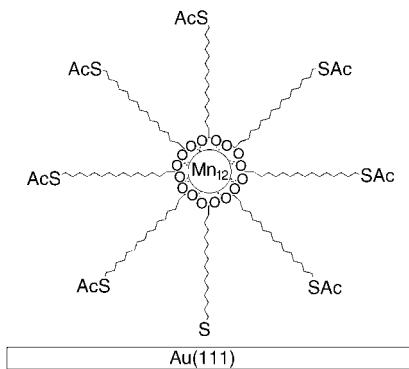


Einzelmolekülmagnete auf Gold

A. Cornia,* A. C. Fabretti, M. Pacchioni,
L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi,
D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino,
V. De Renzi, L. Gurevich,
H. S. J. Van der Zant ————— 1683–1686

Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces

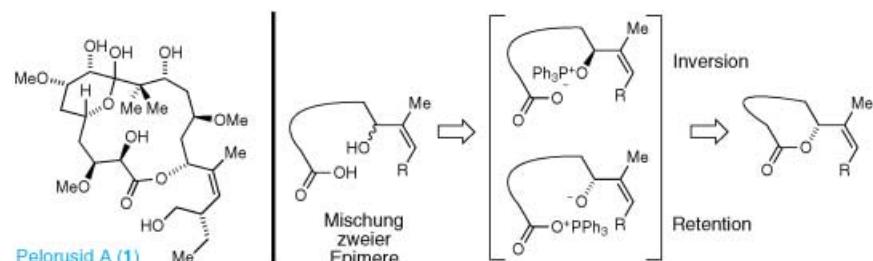
Rastertunnelmikroskopie wurde zur Detektion von individuellen Einzelmolekülmagneten auf Goldsubstraten eingesetzt (siehe schematische Formel). Das Adsorbat, $[Mn_{12}O_{12}(L)_{16}(H_2O)_4]$, wurde durch Abscheidung eines abgeschirmten Dodecamangan(III,IV)-Clusters aus verdünnten Lösungen in $THF/H_2O/NH_4OH$ erhalten. Das System kann als erste Stufe hin zu Informationsspeichern mit ultra-hoher Speicherdichte auf der Grundlage von Einzelmolekülmagneten angesehen werden.



Makrolid-Totalsynthesen

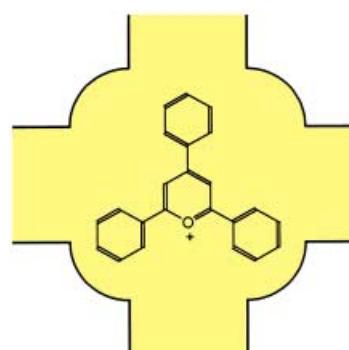
X. Liao, Y. Wu,
J. K. De Brabander* ————— 1686–1690

Total Synthesis and Absolute Configuration of the Novel Microtubule-Stabilizing Agent Peloruside A

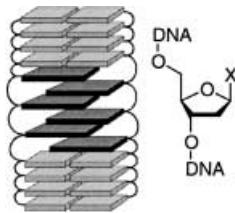


Ein konfigurationsabhängiger Reaktionsverlauf bei der Makrolactonisierung zweier epimerer Secosäuren unter Mitsunobu-Bedingungen war nur eine der

vielen Überraschungen, die bei der ersten enantioselektiven Totalsynthese des Mikrotubuli stabilisierenden Naturstoffs Peloruside A (**1**) auftraten.



Ein Kamel geht durchs Nadelöhr! Es wurde eine einfache, aber hoch effiziente Methode zur Beladung der Hohlräume von Y-Zeolithen mit Triphenylpyrylium-Ionen (TPP^+ , siehe Bild) entwickelt. FT-IR- und Elementaranalysen, aber auch wiederholte und reproduzierbare Resultate zur Effizienz von TPP -Y als Photokatalysator für den oxidativen Abbau von organischem Material bestätigen die Lokalisierung des Elektronenacceptors im Inneren der Zeolith-Hohlräume.



Bis zu vier hydrophobe, nicht wasserstoffverbrückende Biaryl-Paare können im Zentrum der Sequenz kurzer DNA-

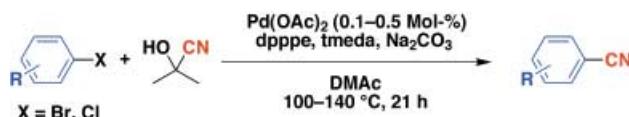
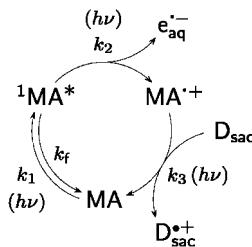
Duplexe eingeschoben werden, ohne die Duplexstabilität zu gefährden. Die Erkennung der Biaryl-Reste erfolgt über Interstrang-Stapelwechselwirkung, die hier schematisch dargestellt ist ($X =$ Biphenyl oder Bipyridyl). Dieses reißverschlussartige Strukturmuster ermöglicht die Einführung neuartiger Funktionen in ein auf dem DNA-Rückgrat beruhendes molekulares Erkennungssystem.

DNA-Erkennungsmuster

C. Brotschi, C. J. Leumann* 1694–1697

DNA mit hydrophobem Basen-Ersatz: ein stabiles reißverschlussartiges Erkennungsmuster durch Interstrang-Basen-Stapelwechselwirkungen

Als Opferdonor (D_{sac}) dient der Micellbildner Natriumdodecylsulfat in einem Dreiphotonenprozess, bei dem *N*-Methylacridon (MA) die Erzeugung hydratisierter Elektronen (e_{aq}^-) katalysiert (siehe Schema).



Acetoncyanhydrin ist eine gute Cyanidquelle für die Palladium-katalysierte Cyanierung von Arylhalogeniden (siehe Schema; dpppe = 1,5-Bis(diphenylphosphanyl)pentan, tmada = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, DMAc = *N,N*-Dimethylacetamid). Der Schlüssel zum

Erfolg ist dabei die langsame Zugabe des Cyanierungsreagens zur Reaktionsmischung, um so eine Desaktivierung des Palladium-Katalysators durch überschüssige Cyanidionen in Lösung zu verhindern.

Kinetik von Photoionisierungen

M. Goez,*
B. H. M. Hussein 1697–1700

Erzeugung hydratisierter Elektronen in einem Acridon-sensibilisierten Dreiphotonenzzyklus

Katalytische Benzonitrilsynthesen

M. Sundermeier, A. Zapf,
M. Beller* 1700–1703

Ein praktikables Verfahren zur Palladium-katalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden



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).

Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

16/2003 4. April Erscheinstermin: 29. April
17/2003 15. April Erscheinstermin: 9. 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 1704

Autorenregister 1705

Vorschau 1707