

Nachruf

D. John Faulkner
(1942–2002) ————— 1476–1477

Marine Naturstoffchemie und chemische
Meeresökologie

William Fenical

Bücher

Topics in Stereochemistry — 1478–1480

Scott E. Denmark

rezensiert von H. Hopf

L'Architecture du Vivant — 1480–1481

Pierre Laszlo

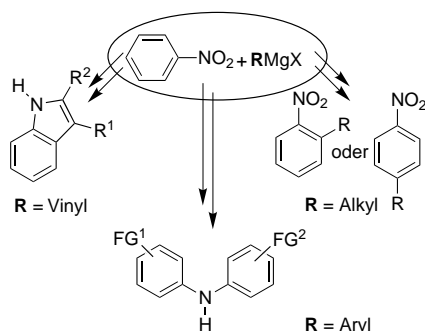
rezensiert von R. Neier

Highlights

Grignard-Reaktionen mit Nitroarenen

A. Ricci,* M. Fochi ————— 1482–1484

Reaktionen von magnesiumorganischen
Verbindungen mit Nitroarenen: Vergan-
genheit, Gegenwart und Zukunft



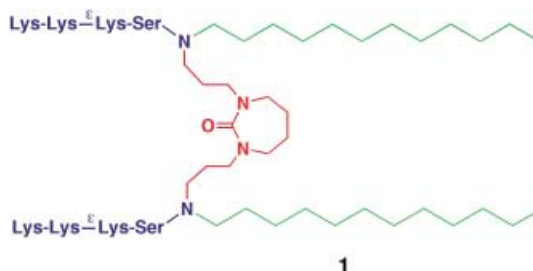
Grignard-Reagentien weisen bei Reaktionen mit Nitroarenen eine nützliche Diversität auf. Je nach magnesiumorganischer Spezies liefern die einander sehr ähnlichen Reaktionen deutlich unterschiedliche Produkte (siehe Schema). Ihr Verlauf kann nach Mechanismusuntersuchungen vorausgesagt werden, und sie lassen sich für die Synthese substituierter Nitroarene, Indole und Diarylamine maßschneidern. FG = funktionelle Gruppe.

Kurzaufsätze

Gentransfektionsagentien

A. J. Kirby,* P. Camilleri,
J. B. F. N. Engberts,
M. C. Feiters, R. J. M. Nolte,
O. Söderman, M. Bergsma,
P. C. Bell, M. L. Fielden,
C. L. García Rodríguez, P. Guédát,
A. Kremer, C. McGregor, C. Perrin,
G. Ronsin, M. C. P. van Eijk — 1486–1496

Gemini-Tenside: neue synthetische
Vektoren zur Gentransfektion



Kombiniert geht's leichter: Die hervorragenden oberflächenaktiven Eigenschaften von Gemini-Tensiden in Kombination mit dem für das Binden und die Zusammenfügung von DNS wichtigen kationischen Charakter führt zu einer neuartigen Klasse

von Transfektionsreagentien (z. B. **1**). Die Substanzen basieren auf natürlichen Metaboliten und zeichnen sich durch eine hohe Transfektionsaktivität in Verbindung mit einer niedrigen Zelltoxizität aus.

Aufsätze

Reaktionssteuerung durch Anionen

R. Vilar* ————— 1498–1516

Synthesen mit anionischen Templaten

„Negative“ Schablonen im Aufwind:

Während templatgesteuerte Synthesen mit kationischen und neutralen Templaten längst zum Repertoire der präparativen Chemie gehören, waren Synthesen mit anionischen Templaten lange Zeit nahezu unbekannt. Dass sich dies allmählich zu ändern beginnt, erkennt man an der Vielzahl von Strukturen, darunter Makrocyclen (siehe Schema), Helicate, Käfige, Rotaxane und ausgedehnte



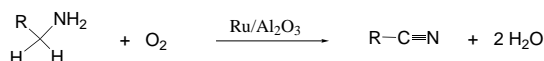
Systeme, die in jüngster Zeit beschrieben und hier in einer Übersicht zusammengefasst wurden.

Zuschriften

Heterogen katalysierte Oxidationen

K. Yamaguchi, N. Mizuno* – 1518–1521

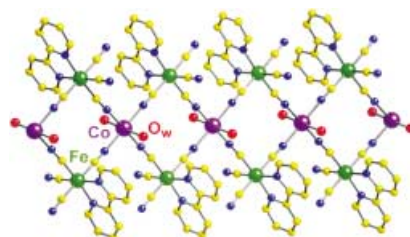
Efficient Heterogeneous Aerobic Oxidation of Amines by a Supported Ruthenium Catalyst



Mit Sauerstoff oder Luft als Oxidans katalysiert ein Ruthenium-Trägerkatalysator (Ru/Al₂O₃) die Umwandlung von unterschiedlich derivatisierten primären (siehe Schema) und sekundären Aminen in die entsprechenden Nitrile bzw. Imine

mit hohen Ausbeuten. Der Katalysator kann ohne messbaren Verlust von Ruthenium und ohne Abschwächung der Katalysatoraktivität zurückgewonnen und wiederverwendet werden.

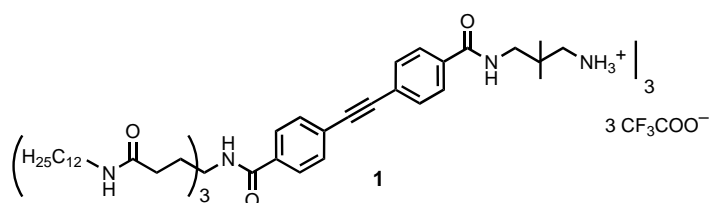
Langsame magnetische Relaxation und Hysterese-Effekte kennzeichnen die 1D-Ising-Systeme [FeL(CN)₄]₂Co(H₂O)₂·4 H₂O mit L=2,2'-Bipyridin (bpy; siehe Bild, O_w=Wasser-O-Atom) oder 1,10-Phenanthrolin, in denen Low-Spin-Fe^{III}- und High-Spin-Co^{II}-Zentren durch Cyanidliganden zu ferromagnetisch gekoppelten Dimetallketten verknüpft sind. Die Verbindungen verhalten sich somit wie magnetische Nanodrähte.



Magnetische Nanodrähte

R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve,* M. Verdaguer,* Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer – 1521–1524

Cyanide-Bridged Iron(III)–Cobalt(II) Double Zigzag Ferromagnetic Chains: Two New Molecular Magnetic Nanowires



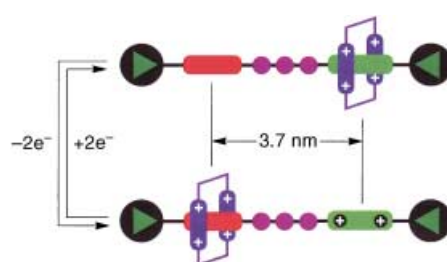
Ein scharfes Maximum in der Struktur-Aktivitäts-Beziehung, ein überraschend starker Einfluss der hydrophoben Teilstruktur auf DNA-Bindung und -Transport und ein ungewöhnlicher Serum-Effekt auf die relativen Transfektionsaktivitäten

wurden in ersten biologischen Studien an einer Serie von vier amphiphilen Dendrimern gefunden, die als Transfektionsagentien entwickelt wurden. Das Dendrimer der niedrigsten Generation, **1**, erwies sich als das aktivste.

Transfektionsagentien

D. Joester, M. Losson, R. Pugin, H. Heinzelmann, E. Walter, H. P. Merkle, F. Diederich* – 1524–1528

Amphiphilic Dendrimers: Novel Self-Assembling Vectors for Efficient Gene Delivery



Eine mechanische Verschiebung des Rings um eine Strecke von ca. 40% entlang der ungefähr 9 nm langen hantelförmigen Komponente wurde bei einem bistabilen redoxgesteuerten [2]Rotaxan beobachtet. Chemische Oxidation der Tetrathiafulvalen-Erkennungsstelle (grün, siehe Schema) innerhalb der Hantelkomponente, die außerdem eine 1,5-Dioxy-naphthalin-Erkennungsstelle (rot) enthält, löst die Translationsbewegung des tetra-kationischen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (blau) von der bevorzugten grünen zur roten Bindungsstelle aus.

Redoxgesteuertes [2]Rotaxan

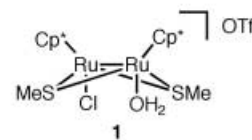
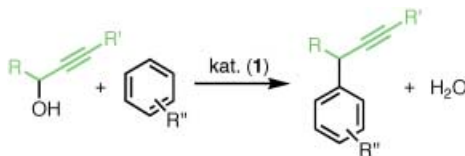
H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart* – 1529–1533

Toward Chemically Controlled Nanoscale Molecular Machinery

C-H-Aktivierung mit Ru

Y. Nishibayashi, Y. Inada, M. Yoshikawa,
M. Hidai,* S. Uemura* — 1533–1536

Propargylation of Aromatic Compounds
with Propargylic Alcohols Catalyzed by a
Cationic Diruthenium Complex



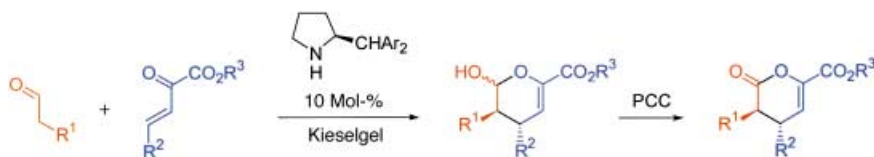
Zwei Metalle sind besser als eines: Der kationische Methanthiolat-verbrückte Dirutheniumkomplex **1** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) fördert die katalytische Propargylierung aromatischer Verbindungen mit Propargylalkoholen, die nicht nur *endständige*, sondern auch *innere* Alkin-

einheiten enthalten, was mit einigen ein-kernigen Katalysatoren nicht möglich ist. Damit steht eine allgemeine und umweltfreundliche (atomökonomisch, nur H_2O als Begleitprodukt) Methode zur Synthese einer Vielzahl von propargylierten aromatischen Verbindungen zur Verfügung.

Diels-Alder-Reaktionen

K. Juhl, K. A. Jørgensen* — 1536–1539

The First Organocatalytic Enantioselective
Inverse-Electron-Demand Hetero-Diels–
Alder Reaction



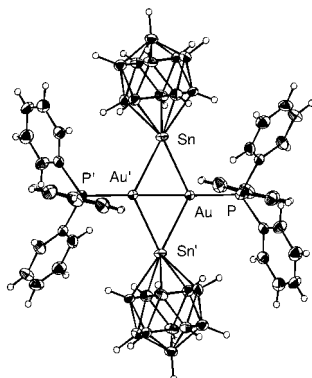
Mit einem chiralen Amin als Katalysator reagieren Aldehyde mit Enonen diastereo- und enantioselektiv in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf (siehe Schema; PCC = Pyridinium-

chlorochromat). Die Reaktion gelingt mit zahlreichen Aldehyden und Enonen und wurde im Hinblick auf den Katalysator optimiert.

Verbrückte Au-Au-Wechselwirkungen

S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend,
C. Wickleder,
L. Wesemann* — 1539–1543

Gold–Gold Interaction—Stannaborate
 $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ Coordination Chemistry

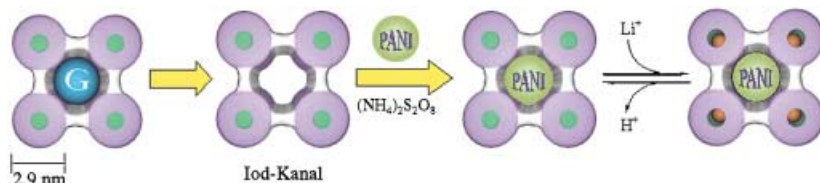


Eine Stannaboratbrücke verstärkt die Gold-Gold-Wechselwirkung im Produkt der Reaktion von $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ (siehe Strukturbild). MP2-Rechnungen bestätigen, dass das $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]_2^{2-}$ -Dimer gegenüber zwei $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ -Monomeren energetisch begünstigt ist ($\Delta E = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Elektronen/Ionen-Hybridleiter

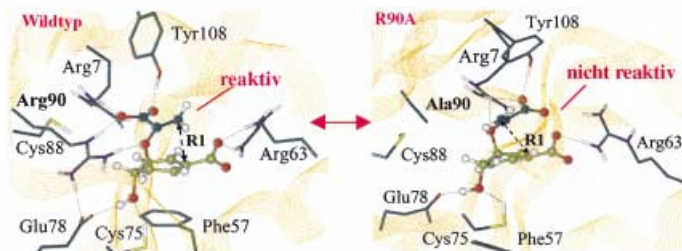
L.-L. Li, C.-J. Yang, W.-H. Chen,
K.-J. Lin* — 1543–1546

Towards the Development of Electrical
Conduction and Lithium-Ion Transport in
a Tetragonal Porphyrin Wire



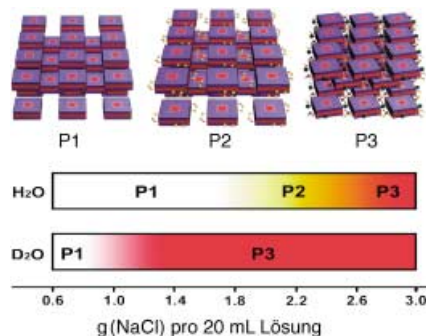
Eindimensionale Porphyrindrähte bilden sich durch Selbstorganisation in Solvothermal-synthesen. Das poröse Gerüst, das durch Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert wird, ist bis 350°C thermisch stabil. Durch Verkapselung von Polyanilin(PANI)-Fila-

Einschlusskomplex mit elektronenleitenden Eigenschaften (siehe Bild). Dies und der außerdem zugängliche hochreversible Lithiumionenzyklus in einer $\text{C}/\text{Li-PANI-@Porphyrin-Zelle}$ machen das Material zu einem vielversprechenden Kandidaten für Sekundärbatterieanwendungen.

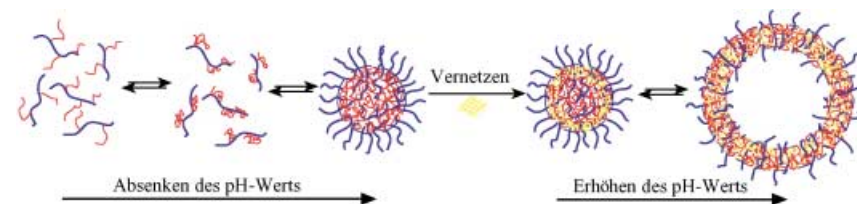


Die Entfernung des Aminosäurerestes Arg 90 aus dem Enzym Chorismatmutase hebt die Balance der Wechselwirkungen im aktiven Zentrum auf, die nötig sind für

die Stabilisierung der Konformation des Übergangszustands bei der Claisen-Umlagerung von Chorismat (siehe Bild).

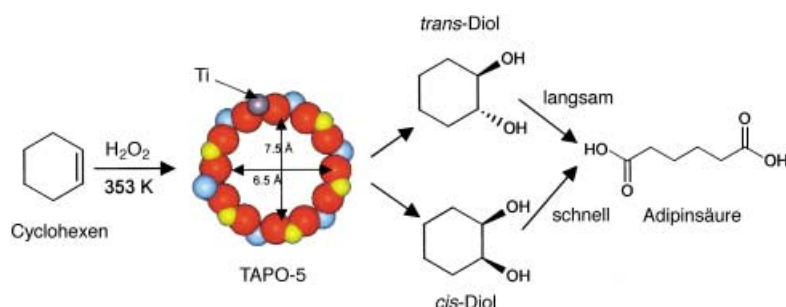


Die Variation zweier augenscheinlich unabhängiger Parameter, der NaCl-Konzentration und des verwendeten Lösungsmittels (H_2O oder D_2O), kann die Bildung von zwei ähnlichen supramolekularen Mn_{16} -Aggregaten (P1 und P2) und einem unterschiedlichen Aggregat (P3) in wässriger Lösung bewirken. Überraschenderweise entsteht die Strukturphase P2 in H_2O , nicht aber in D_2O .



Einfaches Absenken des pH-Werts des Reaktionsmediums löst die Micellbildung von Hydroxyethylcellulose-graft-Polyacrylsäure (HEC-g-PAA) aus. Die Integrität der Micelle wird durch Vernetzung der PAA-Ketten auf der Oberfläche des Micellkerns

hergestellt (siehe Schema). Die resultierenden Micellen wandeln sich bei Erhöhung des pH-Werts in Hohlkugeln um, wobei sowohl die Micellbildung als auch der Micell-Kugel-Übergang reversibel sind.



Die Konfiguration der 1,2-Cyclohexandiol-Zwischenstufe spielt eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Geschwindigkeit und der Selektivität der Bildung von Adipinsäure aus Cyclohexen in einer

lösungsmittelfreien Synthese. Ein Titanhaltiges Aluminophosphat-Molekularsieb (TAPO-5) erwies sich als effizienter heterogener Katalysator für diese Reaktion.

Molecular Modeling von Enzymen

H. Guo, Q. Cui, W. N. Lipscomb, M. Karplus* 1546–1549

Understanding the Role of Active-Site Residues in Chorismate Mutase Catalysis from Molecular-Dynamics Simulations

Struktur-Effekte durch Isotope

J. Lee, S. M. Gorun* 1550–1553

Compositional and Isotopologue-Induced Phase Differentiation in Supramolecular Aggregates

Polymere Hohlkugeln

H. Dou, M. Jiang,* H. Peng, D. Chen, Y. Hong 1554–1557

pH-Dependent Self-Assembly: Micellization and Micelle–Hollow-Sphere Transition of Cellulose-Based Copolymers

Lösungsmittelfreie Synthesen

S.-O. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas,* B. F. G. Johnson, G. Sankar 1558–1561

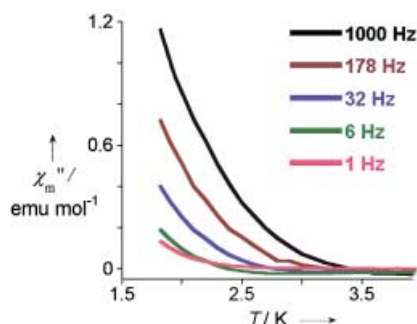
Mechanistic Insights into the Conversion of Cyclohexene to Adipic Acid by H_2O_2 in the Presence of a TAPO-5 Catalyst



Einzelmolekülmagnete

C. P. Berlinguette, D. Vaughn,
C. Cañada-Vilalta, J. R. Galán-Mascarós,
K. R. Dunbar* 1561–1564

A Trigonal-Bipyramidal Cyanide Cluster
with Single-Molecule-Magnet Behavior:
Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\}$



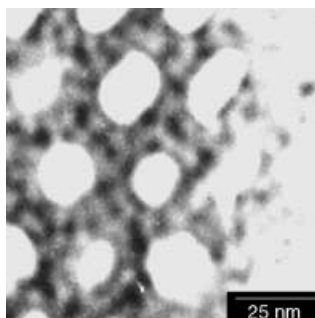
Langsame Relaxation des Paramagnetismus der Titelverbindung bei niedrigen Temperaturen in Wechselstrom-Suszeptibilitätsmessungen, belegt durch ein frequenzabhängiges phasenverschobenes Signal (χ''_m , siehe Bild), demonstriert überzeugend, dass dieser Cluster ein seltenes Beispiel für einen Cyanid-verbrückten Einzelmolekülmagneten ist.



Superparamagnetische Alumosilicate

C. Garcia, Y. Zhang, F. DiSalvo,
U. Wiesner* 1564–1568

Mesoporous Aluminosilicate Materials
with Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles
Embedded in the Walls

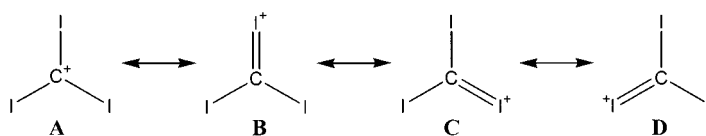


Eine eiserne Konstitution: Dunkle superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel befinden sich innerhalb der Wände eines hexagonalen mesoporösen Alumosilicates (siehe zugehörige Hellfeld-TEM-Abbildung). Der einfache Eintopfansatz, der auf der Selbstorganisation von Blockcopolymeren beruht, hat das Potenzial für Anwendungen in der magnetischen Trennung und der Katalysatortechnologie.

Trihalogencarbeniumionen

I. Krossing,* A. Bihlmeier, I. Raabe,
N. Trapp 1569–1572

Struktur und Charakterisierung von $\text{Cl}_3^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$; Lewis-Aciditäten von CX_3^+ und BX_3



Lewis-Acidität gegen F^- in CH_2Cl_2 : $\text{CF}_3^+ > \text{CCl}_3^+ > \text{CBr}_3^+ > \text{CI}_3^+ = \text{BI}_3 = \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

Fast ausschließlich auf den Iod-Atomen, und nicht am formalen Carbeniumzentrum **A**, ist die positive Ladung des Cl_3^+ -Ions in $\text{Cl}_3^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ lokalisiert (siehe Resonanzstrukturen **B–D**). Rechnungen und der experimentellen Charakterisierung

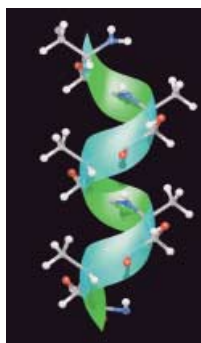
zufolge ist die Lewis-Säurestärke der CX_3^+ -Homologen ($\text{X} = \text{F–I}$) gegen Fluoridionen umgekehrt abgestuft als die der isoelektronischen Borhalogenide BX_3 und nimmt demzufolge von CF_3^+ nach Cl_3^+ ab.



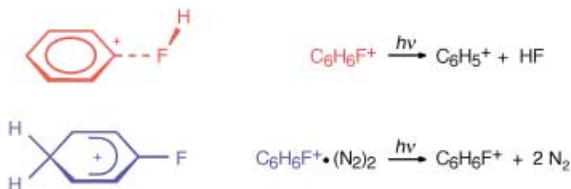
Helicale Peptid-Sekundärstrukturen

K. Gademann, A. Häne, M. Rueping,
B. Jaun, D. Seebach* 1573–1575

Die vierte helicale Sekundärstruktur von β -Peptiden: (*P*)- 2_8 -Helix eines β -Hexapeptids aus (2*R*,3*S*)-3-Amino-2-hydroxycarbonsäure-Einheiten



Kleine Änderung mit großer Wirkung: Ein Oligomer aus α -Hydroxy- β -amino-säuren faltet in Methanol in eine rechtsgängige helicale Struktur (siehe Bild); im Gegensatz dazu hat das Methylanalogon Faltblattstruktur. Die neue Helix eingeschlossen, wurden bislang vier verschiedene β -peptidische helicale Sekundärstrukturen entdeckt – eine Strukturvielfalt, die den Weg für die Entwicklung ausgeklügelter Proteinmimetika ebnet.



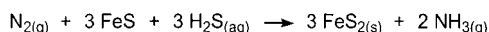
Bloß eine Frage der Technik! Carbenium- und Fluoronium-Isomere von protoniertem Fluorbenzol wurden erstmals in der Gasphase mit spektroskopischen Methoden zweifelsfrei identifiziert (siehe Schema; blau: C-C₆H₆F⁺, rot: F-C₆H₆F⁺).

Die Carbenium-Ionen wurden mithilfe von IR-Photodissoziation (IRPD) schwach gebundener C₆H₆F⁺·(N₂)₂-Komplexe nachgewiesen und die F-C₆H₆F⁺-Ionen selektiv durch IRPD von isoliertem C₆H₆F⁺ detektiert.

Protonierte Fluorbenzol-Isomere

N. Solcà, O. Dopfer* 1575–1579

Getrennter spektroskopischer Nachweis von Carbenium- und Fluoronium-Isomeren von protoniertem Fluorbenzol



Die Stickstoff-Fixierung unter milden Bedingungen ist bis heute eine der größten Herausforderungen in der Chemie. Möglicherweise erfolgte die präbiotische Synthese von Ammoniak aus Stickstoff an frisch gefälltem Eisensulfid mit H₂S als

Reduktionsmittel. Die Reaktion (siehe Schema) kann somit als ein urzeitlicher anorganischer Vorläufer der enzymatischen Nitrogenasereaktion angesehen werden.

Präbiotische Ammoniaksynthese

M. Dörr, J. Käßbohrer, R. Grunert, G. Kreisel,* W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand* 1579–1581

Eine mögliche präbiotische Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff auf Eisensulfidoberflächen



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 Märzhefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 9: 26. Februar • Heft 10: 10 März • Heft 11: 13. März • Heft 12: 26. März

DOI: Der schnellste Weg zum Artikel im Netz ist der *Digital Object Identifier*, kurz DOI. Ab diesem Heft wird der DOI in der Fußzeile der ersten Seite jedes Beitrags abgedruckt. Im WWW finden Sie einen Beitrag mit dem DOI 10.1002/ange.200390019 unter der Adresse <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200390019>. Nutzen Sie den DOI, um von Ihrer Homepage auf Artikel in Wiley InterScience zu linken. Der DOI basiert auf einer verlagsübergreifenden Initiative zur Schaffung eines Systems zur dauerhaften Identifizierung von Dokumenten im digitalen Netz. Mehr dazu finden Sie unter www.doi.org.

Service

Stichwortregister	1582
Autorenregister	1583
Stellenanzeigen	1475
Veranstaltungen	1485
Bezugsquellen	A33
Vorschau	1587