

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

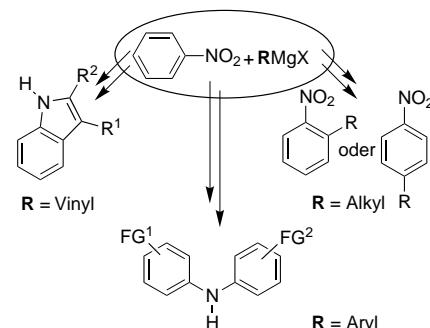
rezensiert von R. Neier

Highlights

Grignard-Reaktionen mit Nitroarenen

A. Ricci,* M. Fochi ————— 1482–1484

Reaktionen von magnesiumorganischen Verbindungen mit Nitroarenen: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft



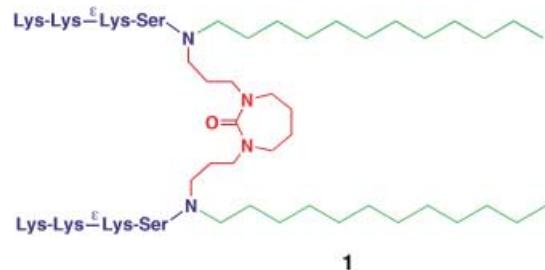
Grignard-Reagentien weisen bei Reaktionen mit Nitroarenen eine nützliche Diversität auf. Je nach magnesiumorganischer Spezies liefern die einander sehr ähnlichen Reaktionen deutlich unterschiedliche Produkte (siehe Schema). Ihr Verlauf kann nach Mechanismusuntersuchungen vorausgesagt werden, und sie 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. Guédat,
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 Zusammensetzung 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

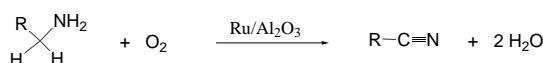
Synthesen mit anionischen Templaten

„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.

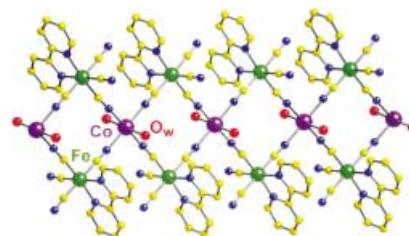
Zuschriften



Mit Sauerstoff oder Luft als Oxidans
 katalysiert ein Ruthenium-Trägerkatalysator ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 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 wieder verwendet werden.

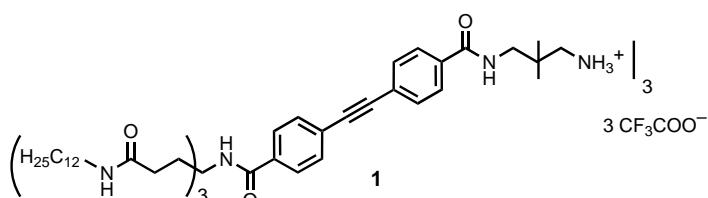
Langsame magnetische Relaxation und Hysterese-Effekte kennzeichnen die 1D-Ising-Systeme $\{[\text{FeL}(\text{CN})_4]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{L} = 2,2'$ -Bipyridin (bpy; siehe Bild, O_w = Wasser-O-Atom) oder 1,10-Phenanthroline, in denen Low-Spin- Fe^{III} - 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. Verdaguera,* Y. Dromzee,
D. Gatteschi,
W. Wernsdorfer **1521–1524**

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



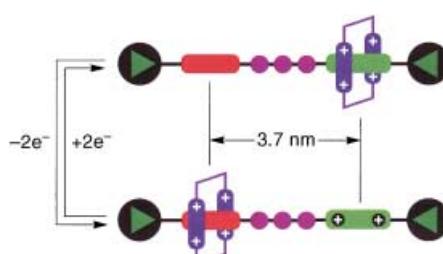
Ein scharfes Maximum in der Struktur-Aktivitäts-Beziehung, ein überraschend starker Einfluss der hydrophoben Teilstruktur auf DNA-Bindung und -Transport und ein ungewöhnlicher Serum-Effekt auf die relativen Transfektionsaktivitäten

wurden in ersten biologischen Studien an einer Serie von vier amphiphilen Dendrimeren 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 tetrakationischen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (blau) von der bevorzugten grünen zur roten Bindungsstelle aus.

Redoxgesteuerte [2]Rotaxan

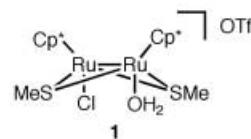
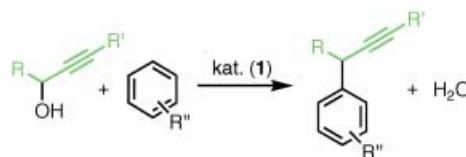
- H.-R. Tseng, S. A. Vignon,
J. F. Stoddart* **1529–1533**

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



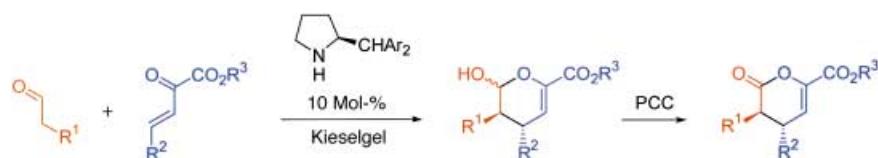
Zwei Metalle sind besser als eines: Der kationische Methanthiolat-verbrückte Dirutheniumkomplex **1** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) fördert die katalytische Propargylierung aromatischer Verbindungen mit Propargylalkoholen, die nicht nur *endständige*,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

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

Diels-Alder-Reaktionen

K. Juhl, K. A. Jørgensen* — 1536–1539

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



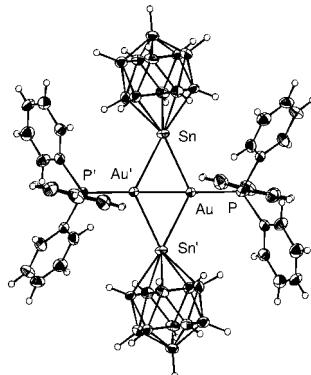
Mit einem chiralen Amin als Katalysator reagieren Aldehyde mit Enonen diastereo- und enantioselektiv in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf (siehe Schema; PCC = Pyridinium-

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

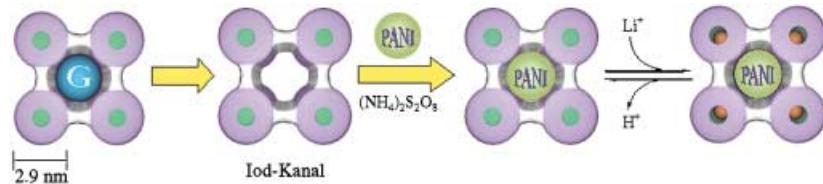


Eine Stannaboratbrücke verstärkt die Gold-Gold-Wechselwirkung im Produkt der Reaktion von $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ (siehe Strukturbild). MP2-Rechnungen bestätigen, dass das $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]_2^{2-}$ -Dimer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

Elektronen/Ionen-Hybridleiter

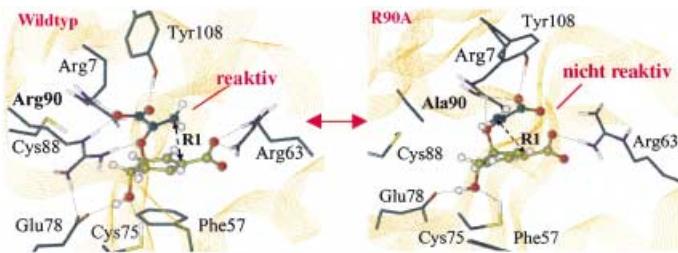
L.-L. Li, C.-J. Yang, W.-H. Chen,
K.-J. Lin* — 1543–1546

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



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

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



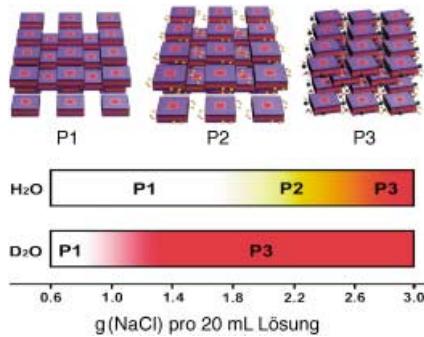
Molecular Modeling von Enzymen

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

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).

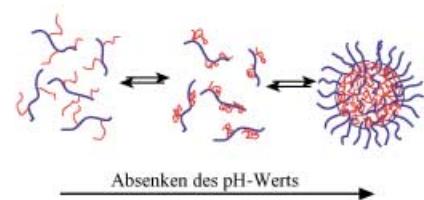


Die Variation zweier augenscheinlich unabhängiger Parameter, der NaCl-Konzentration und des verwendeten Lösungsmittels (H_2O oder D_2O), kann die Bildung von zwei ähnlichen supramolekularen Mn_{16}^+ -Aggregaten (P1 und P2) und einem unterschiedlichen Aggregat (P3) in wässriger Lösung bewirken. Überraschenderweise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

Struktur-Effekte durch Isotope

J. Lee, S. M. Gorun* **1550–1553**

Compositional and Isotopologue-Induced Phase Differentiation in Supramolecular Aggregates

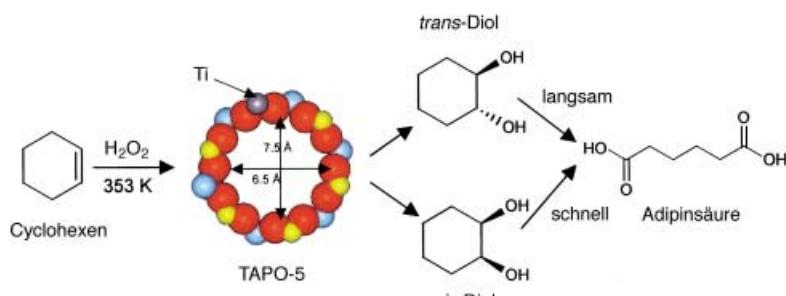


Einfaches Absenken des pH-Werts des Reaktionsmediums löst die Micellbildung von Hydroxyethylcellulose-graft-Polyacrylsäure (HEC-g-PAA) aus. Die Integrität der Micelle wird durch Vernetzung der PAA-Ketten auf der Oberfläche des Micellkerns hergestellt (siehe Schema). Die resultierenden Micellen wandeln sich bei Erhöhung des pH-Werts in Hohlkugeln um, wobei sowohl die Micellbildung als auch der Micell-Kugel-Übergang reversibel sind.

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

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

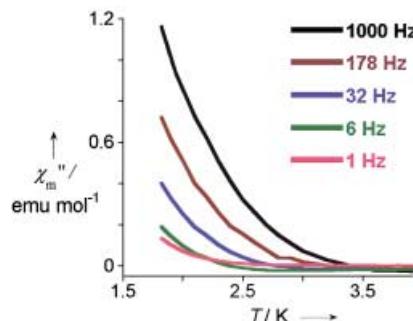
lösungsmittelfreien Synthese. Ein Titanhaltiges Aluminophosphat-Molekularsieb (TAPO-5) erwies sich als effizienter heterogener Katalysator für diese Reaktion.



Einzmolekülmagnete

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 Pro-
perties of $\{[\text{Mn}^{II}(\text{tmpphen})_2]_3[\text{Mn}^{III}(\text{CN})_6\}_2\}$



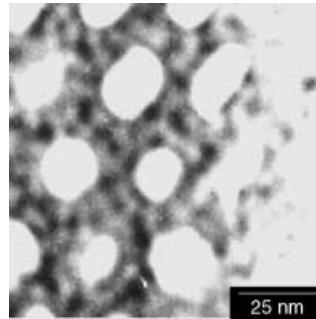
Langsame Relaxation des Paramagnetis-
mus der Titelverbindung bei niedrigen
Temperaturen in Wechselstrom-Suszepti-
bilitätsmessungen, belegt durch ein fre-
quenzabhängiges phasenverschobenes
Signal (χ''_m , siehe Bild), demonstriert
überzeugend, dass dieser Cluster ein
seltenes Beispiel für einen Cyanid-ver-
brückten Einzmolekülmagneten ist.



Superparamagnetische Alumosilicate

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

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



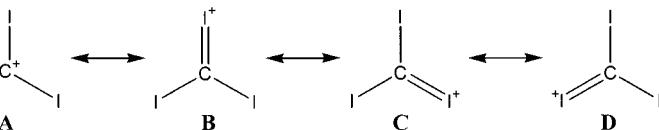
Eine eiserne Konstitution: Dunkle super-
paramagnetische Eisenoxid-Nanopartikel
befinden sich innerhalb der Wände eines
hexagonalen mesoporösen Alumosilicats
(siehe zugehörige Hellfeld-TEM-Abbil-
dung). Der einfache Eintopfansatz, der
auf der Selbstorganisation von Blockco-
polymeren beruht, hat das Potenzial für
Anwendungen in der magnetischen Tren-
nung und der Katalysatortechnologie.



Helicale Peptid-Sekundärstrukturen

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

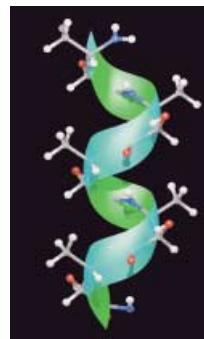
Die vierte helicale Sekundärstruktur von
 β -Peptiden: (P)-2_g-Helix eines β -Hexapeptids aus (2R,3S)-3-Amino-2-hydroxy-
carbonsäure-Einheiten



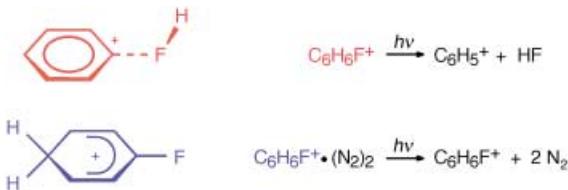
Lewis-Acidität gegen F^- in CH_2Cl_2 : $\text{CF}_3^+ > \text{CCl}_3^+ > \text{CBr}_3^+ > \text{ClI}_3^+ = \text{BI}_3 = \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

Fast ausschließlich auf den Iod-Atomen,
und nicht am formalen Carbeniumzen-
trum **A**, ist die positive Ladung des ClI_3^+ -
Ions in $\text{ClI}_3^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ lokalisiert
(siehe Resonanzstrukturen **B–D**). Rech-
nungen und der experimentellen Charak-

terisierung zufolge ist die Lewis-Säure-
stärke der CX_3^+ -Homologen ($\text{X} = \text{F} = \text{I}$)
gegen Fluoridionen umgekehrt abgestuft
als die der isoelektronischen Borhalo-
genide BX_3 und nimmt demzufolge von
 CF_3^+ nach ClI_3^+ ab.

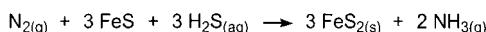


Kleine Änderung mit großer Wirkung: Ein
Oligomer aus α -Hydroxy- β -aminoäuren
faltet in Methanol in eine rechtsgängige
helicale Struktur (siehe Bild); im Gegen-
satz dazu hat das Methylanalogon Falt-
blattstruktur. Die neue Helix eingeschlos-
sen, wurden bislang vier verschiedene β -
peptidische helicale Sekundärstrukturen
entdeckt – eine Strukturvielfalt, die den
Weg für die Entwicklung ausgeklügelter
Proteinmimetika ebnen könnte.



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: $\text{C-C}_6\text{H}_6\text{F}^+$, rot: $\text{F-C}_6\text{H}_6\text{F}^+$).

Die Carbenium-Ionen wurden mithilfe von IR-Photodissoziation (IRPD) schwach gebundener $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+\cdot(\text{N}_2)_2$ -Komplexe nachgewiesen und die $\text{F-C}_6\text{H}_6\text{F}^+$ -Ionen selektiv durch IRPD von isolierter $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$ detektiert.



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 H_2S als

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

Protonierte Fluorbenzol-Isomere

N. Solcà, O. Dopfer* ————— 1575 – 1579

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



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