

## Nachruf

Dieter Sellmann (1941–2003) — 2922

Koordinationschemie der N<sub>2</sub>-Fixierung

Karl Wieghardt

## Bücher

Cation Binding by Humic Substances — 2923

Edward Tipping

rezensiert von A. Knöchel

On-line LC-NMR and Related Techniques — 2923

Klaus Albert

rezensiert von J.-L. Wolfender

The Chemistry of Medical and Dental Materials — 2924

John W. Nicholson

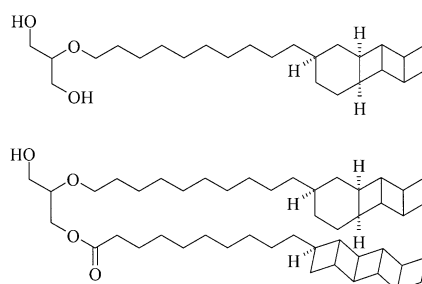
rezensiert von M. Epple

## Highlights

### Molekulare Leitern

H. Hopf\* — 2928–2931

Sprosse auf Sprosse – von nichtnatürlichen zu bioorganischen molekularen Leitern



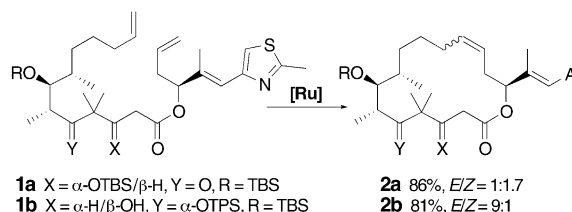
**Ladderane** wurden kürzlich als Membranlipide in zwei Ammonium-oxidierenden Bakterien („Anammox-Bakterien“) identifiziert (siehe Strukturformeln) – eine angesichts des ungewöhnlichen Strukturmotivs und der nichttrivialen Synthese dieser Verbindungsklasse überraschende Beobachtung.

## Kurzaufsätze

### Makrocyclische (E)-Alkene

J. Prunet\* — 2932–2936

Neue Methoden zur Bildung von (E)-Alken-Einheiten in makrocyclischen Naturstoffen



Eine der besten Methoden zur Synthese von Makrocyclen mit C-C-Doppelbindungen ist die Ringschluss-Metathese. Unglücklicherweise hängt die E/Z-Selektivität von mehreren Faktoren ab, wie bei

Ringschluss-Reaktionen zur Synthese der Epothilone gezeigt wurde (siehe Schema). [Ru] = Grubbs-Katalysator, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TPS = Triphenylsilyl.

## Aufsätze

### Katalysator-Screening

P. Chen\* — 2938–2954

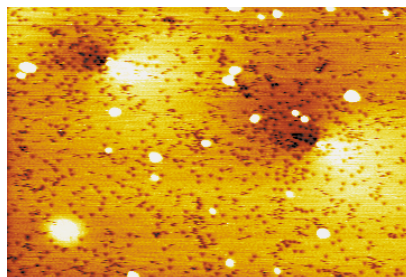
Elektrosprayionisierungs-Tandem-Massenspektrometrie im Hochdurchsatz-Screening homogener Katalysatoren

**Der Kombinatorik entlehnt:** Eine Strategie zum Hochdurchsatz-Screening homogener Katalysatoren wird konzeptuell vorgestellt und anhand von Beispielen realer katalytischer Systeme illustriert. Die stark mechanistische Orientierung der Scree-

ning-Methode, deren Implementierung mithilfe der Elektrosprayionisierungs-Tandem-Massenspektrometrie gelingt, verleiht dem Hochdurchsatz-Prozess einen außerordentlich hohen Informationsgehalt.

## Zuschriften

**Stickstoffmonoxidmoleküle** dissoziieren bevorzugt in der Nähe von Stufenversetzungen, die aus dem Substratvolumen an die Oberfläche treten. Durch Rastertunnelmikroskopie (siehe Aufnahme zweier Stufenversetzungen; schwarze Punkte: N-Atome) und Rechnungen wird damit ein seit langem postulierter Gitterverzerrungseffekt in der Katalyse nachgewiesen.

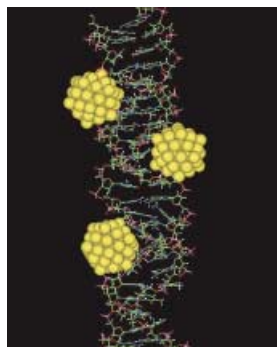


## NO-Aktivierung an Oberflächen

J. Wintterlin,\* T. Zambelli, J. Trost,  
J. Greeley, M. Mavrikakis\* — 2956 – 2959

Ein mikroskopischer Beleg für eine erhöhte katalytische Reaktivität gedehnter Oberflächen

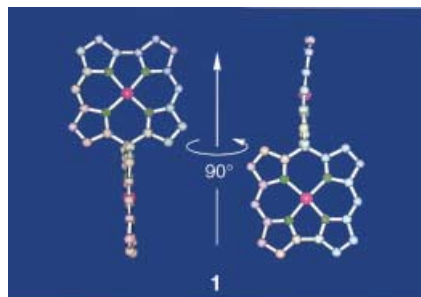
**Aus 55 mach 13:** Au<sub>55</sub>-Nanocluster, die mit den großen Furchen von B-DNA wechselwirken (siehe energieminierte Struktur), werden beim Übergang der B-DNA in A-DNA wegen des Schrumpfens der großen Furchen zu Au<sub>13</sub>-Clustern abgebaut. Ausgelöst wird dieser Prozess, der in der Bildung von Au<sub>13</sub>-Drähten resultiert, durch die Dehydratisierung der B-DNA-Furchen unter elektronenmikroskopischen Bedingungen.



## DNA-Goldcluster-Wechselwirkungen

Y. Liu, W. Meyer-Zaika, S. Franzka,  
G. Schmid,\* M. Tsoli,  
H. Kuhn — 2959 – 2963

Goldcluster-Abbau durch den Übergang von B-DNA in A-DNA und Bildung von Nanodrähten

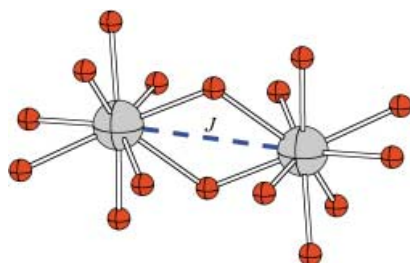


**Die überraschende Bildung des ersten Spirodiporphyrins** in Form eines Metallkomplexes, des Spirodicorrol-Dinickelkomplexes **1**, ist ein Ergebnis der vielseitigen Chemie des „Figure-Eight“-Cyclooctapyrrols Octaphyrin-(1.1.1.0.1.1.1.0). Die Umwandlung des Cyclooctapyrrols in **1** beruht auf einer Folge von Oxidation und einer durch Nickel(II)-acetat ausgelösten Umlagerungskaskade. Hervorstechendes strukturelles Merkmal von **1** ist die Orthogonalität der über ein gemeinsames Spirozentrum verknüpften Nickelcorrolat-Chromophore.

## Komplexe von Spirodiporphyrinen

E. Vogel,\* M. Michels, L. Zander, J. Lex,  
N. S. Tuzun, K. N. Houk\* — 2964 – 2969

Spirodiporphyrine – als zweikernige Metallkomplexe



**Gegen die Regel:** Antiferromagnetische Wechselwirkungen sind bei Lanthanoid-Carboxylaten häufig anzutreffen. In kristallinem  $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (siehe Bild: Gd grau, O rot) wird hingegen molekularer Ferromagnetismus bei einer Gadoliniumverbindung beobachtet.

## Molekularer Ferromagnetismus

S. T. Hatscher, W. Urland\* — 2969 – 2971

Ungewöhnliches Auftreten von molekularem Ferromagnetismus beim gewöhnlichen Acetat  $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

## Biosynthese von Orellanin

P. Spiteller, M. Spiteller,  
W. Steglich\* — 2971 – 2974

Zum Vorkommen des Pilzgiftes Orellanin als Diglucosid und Untersuchungen zu seiner Biosynthese

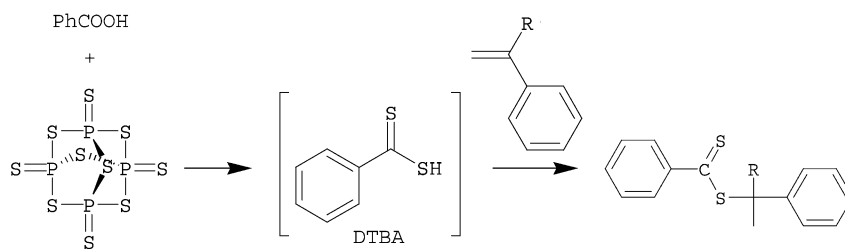


**Tödliche Schleierlinge:** Das Pilzgift Orellanin kommt in den Fruchtkörpern von *Cortinarius orellanus* und *C. rubellus* (siehe Bild) als wasserlösliches 4,4'-Diglucosid vor. Seine Biosynthese geht von Anthranilsäure aus, wobei zum Nachweis des Einbaus die extrem empfindliche  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie verwendet wurde.

## Kontrollierte Radikalpolymerisation

A. Duréault, Y. Gnanou,\* D. Taton,\*  
M. Destarac, F. Leising — 2975 – 2978

Reaction of Cyclic Tetrathio phosphates with Carboxylic Acids as a Means to Generate Dithioesters and Control Radical Polymerization By RAFT



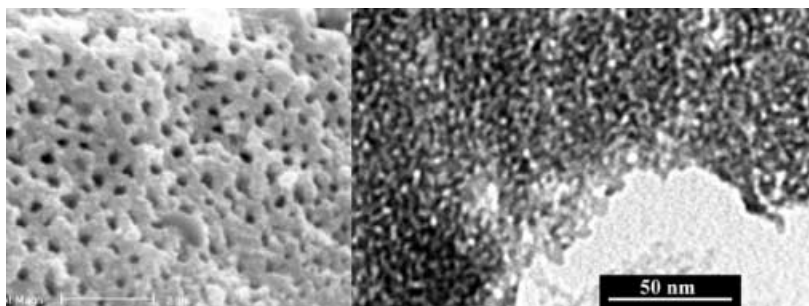
**Radikalkettenpolymerisationen** von Styrol mit (Meth)acrylsäuremethylester können durch eine Kombination aus Davy-Reagentien oder  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und Benzoesäure kontrolliert werden. In situ gebildete Dithio-

ester (siehe Schema) steuern als Kettenüberträger die Reaktion. Im System  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ /PhCOOH ist Dithiobenzoesäure ein Schlüsselintermediat.

## Makroporöse Metalloxide

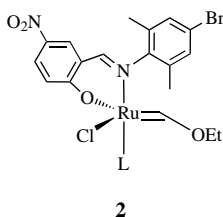
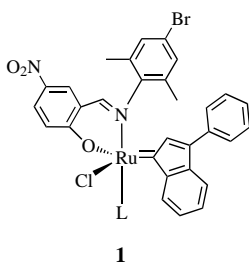
J.-L. Blin, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot,  
A. Vantomme, A. K. Cheetham,  
B.-L. Su\* — 2978 – 2981

Hierarchically Mesoporous/Macroporous Metal Oxides Templated from Polyethylene Oxide Surfactant Assemblies



**Vernetzte Poren:** Bei der Templatsynthese von Metalloxiden mit nichtionischen Alkyl-PEO-Tensiden bilden sich mesopore Strukturen (siehe Bild). Ihre einheitlichen Makroporen verlaufen parallel

zueinander senkrecht zur Oberfläche und verzweigen sich im Inneren des Festkörpers trichterförmig. Die einzelnen Poren sind durch Kanäle miteinander verbunden.



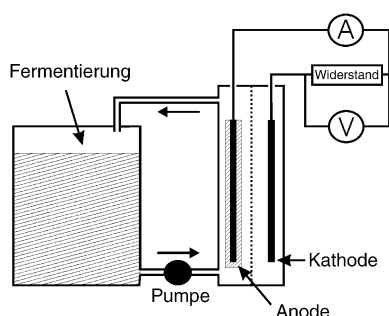
**Ein Katalysator – zwei Reaktionen:** Die luftstabilen Ruthenium-Komplexe **1** und **2** (L = PCy, 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) sind Präkatalysatoren für die radikalische Atomtransfer-Polymerisation von Vinylmonomeren. Die katalyti-

sche Aktivität wird gesteigert, wenn man die analogen kationischen 14-Valenzelektronen-Komplexe einsetzt. Darüber hinaus zeigen die Verbindungen eine sehr hohe Aktivität bei der Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation cyclischer Olefine.

### Ruthenium-Schiff-Base-Katalysatoren

T. Opstal, F. Verpoort\* — 2982 – 2985

Synthesis of Highly Active Ruthenium Indenylidene Complexes for Atom-Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening-Metathesis Polymerization



**Mikroben bei der Arbeit:** Mit einer kontinuierlichen Stromabgabe von bis zu  $1.5 \text{ mA cm}^{-2}$  übertrifft die abgebildete mikrobielle Brennstoffzelle ähnliche Modelle um mehr als eine Größenordnung. Das neuartige Brennstoffzellenkonzept beruht auf polymermodifizierten, katalytisch aktiven Anoden, die den Elektronentransport von der Bakteriensuspension zur Elektrode bewirken.

### Mikrobielle Brennstoffzelle

U. Schröder,\* J. Nießen,  
F. Scholz — 2986 – 2989

A Generation of Microbial Fuel Cells with Current Outputs Boosted by More Than One Order of Magnitude

**Nach einem Templat-induzierten Mechanismus** bilden sich Nanofasern aus 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin (DP) in wässriger Phase in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Die oberflächenaktiven CTAB-Moleküle dienen hierbei nicht nur als Kolloid-Stabilisatoren, denn auch die stäbchenförmigen CTAB-Micellen, die sich als Folge des Einschlusses von DP-Molekülen aus sphärischen CTAB-Micellen bilden, wirken als Template für das Wachstum zylindrischer DP-Nanofasern (siehe Bild). Kristall-

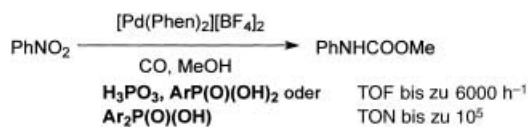


packungseffekte führen zur Selbstorganisation der DP-Moleküle in J-Aggregaten in den Nanofasern.

### Selbstorganisation von Nanofasern

H. Fu, D. Xiao, J. Yao,\*  
G. Yang — 2989 – 2992

Nanofibers of 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline Induced by Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles



**Warum in die Ferne schweifen, wenn das Gute liegt so nah:** Die Aktivität des Palladium-Phenanthrolin-Katalysatorsystems für die Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methylphenylcarbamaten wird

durch Zugabe organischer Phosphorsäuren gesteigert – doch ausgerechnet die einfache, dazu billige, leicht abtrennbare und nichttoxische Phosphonsäure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  erwies sich als bester Zusatz.

### Carbonylierung von Nitroarenen

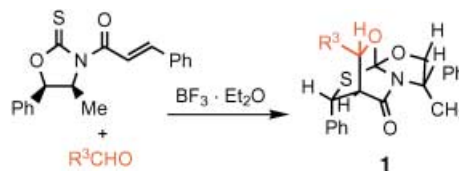
F. Ragaini,\* C. Cognolato, M. Gasperini,  
S. Cenini — 2992 – 2995

The Carbonylation Reaction of Nitrobenzene to Methyl Phenylcarbamate: Highly Efficient Promoters for the Palladium-Phenanthroline Catalytic System Based on Phosphorus Acids

## Tandem-Michael-Aldol-Reaktion

T. Kataoka,\* H. Kinoshita, S. Kinoshita,  
T. Osamura, S.-i. Watanabe, T. Iwamura,  
O. Muraoka, G. Tanabe — 2995 – 2997

Asymmetric Induction of Three Consecutive Chiral Centers by Reactions of *N*-Enoylthioamides with Aldehydes



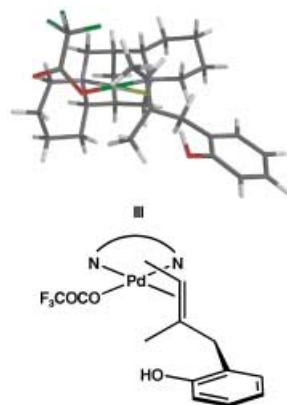
Ein **asymmetrisch substituiertes Brückenkopf-C-Atom**, das an vier Heteroatome gebunden ist, enthalten die Tricyklen **1**, die diastereoselektiv bei der Reaktion von *N*-Cinnamoyl-1,3-oxazolin-2-thio-

nen mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  erhalten werden.

## Pd-katalysierte Wacker-Cyclisierung

R. M. Trend, Y. K. Ramtohol, E. M. Ferreira,  
B. M. Stoltz\* — 2998 – 3001

Palladium-Catalyzed Oxidative Wacker Cyclizations in Nonpolar Organic Solvents with Molecular Oxygen: A Stepping Stone to Asymmetric Aerobic Cyclizations



**Der Ring schließt sich:** Eine Vielzahl oxidativer Nucleophil-Alken-Cyclisierungen verläuft in unpolaren Lösungsmitteln unter einfachen aeroben Bedingungen mit ausgezeichneten Ausbeuten. Als Nucleophile können Carbonsäuren, Amide, primäre Alkohole und Phenole eingesetzt werden. Mit einem Pd-Sparteine-Katalysatorsystem (siehe Bild) gelangen einfache Phenol-Alken-Cyclisierungen mit Enantioselectivitäten bis zu 90% *ee*.

## Asymmetrische Additionen an Ketone

P. G. Cozzi\* — 3001 – 3004

Enantioselective Alkynylation of Ketones Catalyzed by  $\text{Zn}(\text{Salen})$  Complexes



**Der Aufbau quartärer Stereozentren** gilt als die neue Messlatte der asymmetrischen Katalyse; eine besondere Herausforderung ist dabei die enantioselective Addition von Nucleophilen an Ketone (siehe Bild). Die enantioselective Synthese tertiärer Alkohole aus kommerziellen

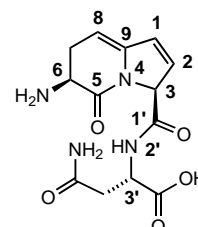
Ausgangsstoffen wird durch leicht zugängliche  $\text{Zn}$ -Salen-Katalysatoren möglich. Dank des breiten Substratspektrums ist auf diese Weise eine Vielzahl funktionalisierbarer chiraler Bausteine zugänglich.

## Natürliche Antibiotika

M. Jin, L. Liu, S. A. I. Wright, S. V. Beer,  
J. Clardy\* — 3004 – 3007

Structural and Functional Analysis of Pantocin A: An Antibiotic from *Pantoea agglomerans* Discovered by Heterologous Expression of Cloned Genes

**Mit chemischen und biochemischen Methoden** wurden Struktur und Funktionsweise des natürlichen Antibiotikums Pantocin A (siehe Schema) aufgeklärt. In *Escherichia coli* inhibiert die Verbindung die Histidin-Biosynthese auf der Stufe der L-Histidinolphosphat-Aminotransferase.







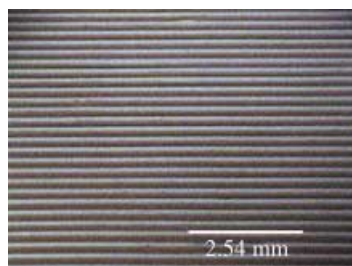
**Peptidische Ursprünge:** Fütterungsexperimente mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Aminosäuren zeigen, dass das bicyclische Gerüst von Pantocin A aus Glutamat- und Glutamin-Vorstufen aufgebaut wird. Bei der Sequenzierung und Transposon-Mutagenese eines 3500 Basen umfassenden

DNA-Abschnittes einer *Escherichia coli*-Zelllinie wurden drei Teilabschnitte (siehe Bild: *paaA*, *paaB* und *paaC*) identifiziert, die für die Pantocin-A-Produktion sowie den Resistenzmechanismus verantwortlich sind (rot = inaktiv, grün = aktiv, gelb = Positionen geringer Aktivität).

### Antibiotika-Biosynthese

M. Jin, S. A. I. Wright, S. V. Beer, J. Clardy\* — 3008 – 3011

The Biosynthetic Gene Cluster of Pantocin A Provides Insights into Biosynthesis and a Tool for Screening



**In Reih und Glied:** Geordnete Manganoxid-Nanopartikel-Filme können auf Oberflächen durch Eintauchen in kolloidale Tetramethylammonium-Manganoxid-Lösungen abgeschieden werden. Die Filme bestehen aus einer Anordnung paralleler Linien (siehe Bild), die wiederum in feinere Linien untergliedert sind. Diese Struktur bleibt auch bei Kationenaustausch mit  $\text{K}^+$  erhalten.

### Manganoxid-Nanopartikel

O. Giraldo, J. P. Durand, H. Ramanan, K. Laubernds, S. L. Suib,\* M. Tsapatsis, S. L. Brock, M. Marquez — 3011 – 3015

Dynamic Organization of Inorganic Nanoparticles into Periodic Micrometer-Scale Patterns

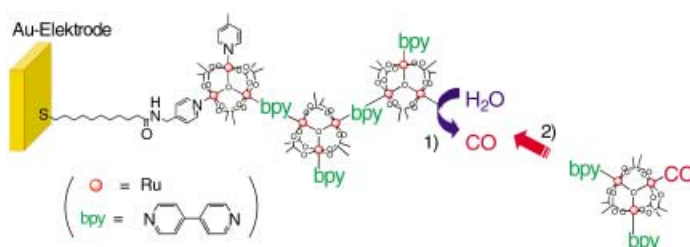


**Amphiphile Fragmente** hydrolysebeständiger 3'-Peptidyl-Transfer-RNA-Analoga werden schrittweise an einer Festphase aufgebaut. Die Sekundärstruktur der Verbindungen sowie ihre thermische Denaturierung können CD- und UV-spektroskopisch, ihr supramolekularer Zusammenhalt durch AFM und Lichtstreuung beobachtet werden.

### Künstliche Peptidyl-tRNA-Analoga

S. Terenzi, E. Biała, N. Q. Nguyen-Trung, P. Strazewski\* — 3015 – 3018

Amphiphilic 3'-Peptidyl-RNA Conjugates



**Schicht für Schicht** werden Metallcluster auf die organischen Substrate einer monomolekularen Schicht an der Oberfläche einer Goldelektrode aufgezogen. Die Austauschreaktion zwischen einem Wasserliganden und dem molekularen Clusterbaustein  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{O})(\mu_3\text{COO})_6(\text{bpy})_2(\text{CO})]$  wird durch das Elektrodenpotential genau gesteuert (siehe Bild). Der Elektronentransport erfolgt durch die molekular verknüpften Hauptketten in den Mehrschichten.

$\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{bpy})_2(\text{CO})]$  ( $\text{bpy} = 4,4'$ -Bipyridin) wird durch das Elektrodenpotential genau gesteuert (siehe Bild). Der Elektronentransport erfolgt durch die molekular verknüpften Hauptketten in den Mehrschichten.

### Clusterschichten auf Au-Oberflächen

M. Abe,\* T. Michi, A. Sato, T. Kondo, W. Zhou, S. Ye, K. Uosaki,\* Y. Sasaki\* — 3018 – 3021

Electrochemically Controlled Layer-by-Layer Deposition of Metal-Cluster Molecular Multilayers on Gold



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.

Die Junihefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:  
Heft 21: 28. Mai · Heft 22: 5. Juni · Heft 23: 12. Juni · Heft 24: 17. Juni

## 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 ..... 3022

Autorenregister ..... 3023

Veranstaltungen ..... 2921

Stellenanzeigen ..... 2927

Vorschau ..... 3025

Jahr der  
**Chemie**  
2003



**Unsere Bestseller  
als limitierte Sonderausgaben  
zum Jahr der Chemie**

sFr. 19,-

**NUR  
€ 12,50\***



John Emsley

**Parfum, Portwein, PVC ...**  
**Chemie im Alltag**

ISBN 3-527-30789-3

John Emsley wurde für dieses Werk mit dem renommierten Rhone-Poulenc-Preis für Wissenschaftsjournalismus ausgezeichnet.

*Die Fortsetzung des Erfolgstitels!*

John Emsley

**Sonne, Sex und Schokolade**  
**Mehr Chemie im Alltag**

ISBN 3-527-30790-7

Jan Koolmann/ Hans Moeller/  
Klaus-Heinrich Röhm (Hrsg.)

**Kaffee, Käse, Karies ...**  
**Biochemie im Alltag**

ISBN 3-527-30792-3

Welchen Kick erhalten wir durch unsere morgendliche Tasse Kaffee, warum lockt uns der köstliche Duft von Gewürzen oder Parfum und wie kommen die Löcher in den Käse?

F. R. Kreißl und Otto Krätz

**Feuer und Flamme,  
Schall und Rauch**  
**Schauexperimente und  
Chemiehistorisches**

ISBN 3-527-30791-5

**www.wiley-vch.de**

**WILEY-VCH**  
WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim

\*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland