

Nachruf

Dieter Sellmann (1941 – 2003) — 2922

Koordinationschemie der N₂-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

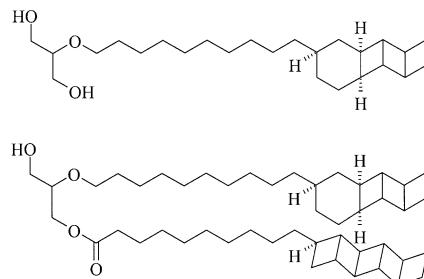
rezensiert von M. Epple

Highlights

Molekulare Leitern

H. Hopf* — 2928 – 2931

Sprosse auf Sprosse – von nichtnatürlichen zu bioorganischen molekularen Leitern



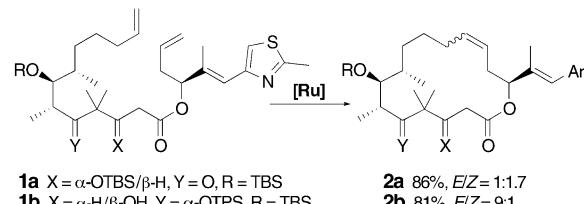
Ladderane wurden kürzlich als Membranlipide in zwei Ammonium-oxidierenden Bakterien („Anammox-Bakterien“) identifiziert (siehe Strukturformeln) – eine angesichts des ungewöhnlichen Strukturmotivs und der nichttrivialen Synthese dieser Verbindungsklasse überraschende Beobachtung.

Kurzaufsätze

Makrocyclische (E)-Alkene

J. Prunet* — 2932 – 2936

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



1a X = α -OTBS/ β -H, Y = O, R = TBS
1b X = α -H/ β -OH, Y = α -OTPS, R = TBS

2a 86%, E/Z = 1:1.7
2b 81%, E/Z = 9:1

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

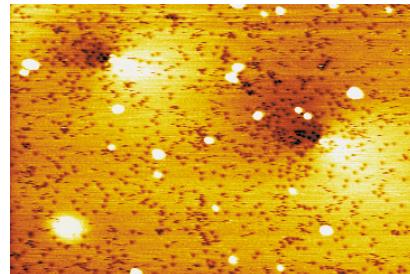
Elektrosprayionisierungs-Tandem-Massenspektrometrie im Hochdurchsatz-Screening homogener Katalysatoren

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

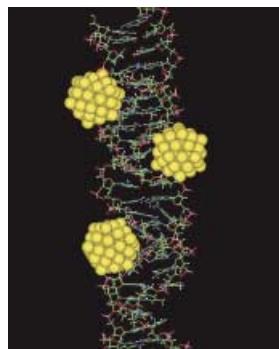
Stickstoffmonoxidmoleküle dissoziieren bevorzugt in der Nähe von Stufenversetzungen, die aus dem Substratvolumen an die Oberfläche treten. Durch Rastertunnelmikroskopie (siehe Aufnahme zweier Stufenversetzungen; schwarze Punkte: N-Atome) und Rechnungen wird damit ein seit langem postulierter Gitterverzerrungseffekt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

**NO-Aktivierung an Oberflächen**

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

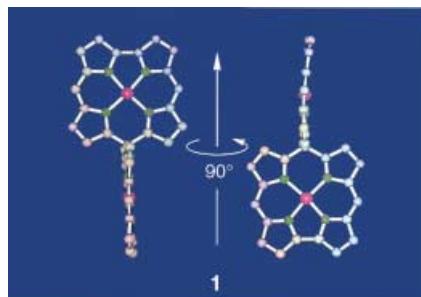
Ein mikroskopischer Beleg für eine erhöhte katalytische Reaktivität gedehnter Oberflächen

Aus 55 mach 13: Au_{55} -Nanocluster, die mit den großen Furchen von B-DNA wechselwirken (siehe energieminiimierte Struktur), werden beim Übergang der B-DNA in A-DNA wegen des Schrumpfens der großen Furchen zu Au_{13} -Clustern abgebaut. Ausgelöst wird dieser Prozess, der in der Bildung von Au_{13} -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

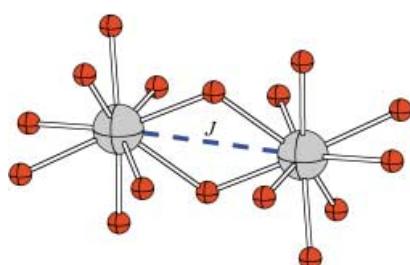


Die überraschende Bildung des ersten Spirodiporphyrins in Form eines Metallkomplexes, des Spirodecorrol-Dinickelkomplexes **1**, ist ein Ergebnis der vielseitigen Chemie des „Figure-Eight“-Cyclooctapyrrols Octaphyrin-(1.1.0.1.1.1.0). Die Umwandlung des Cyclooctapyrrols in **1** beruht auf einer Folge 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 $\left[\left\{\text{Gd}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\right\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\right]$ (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 $\left[\left\{\text{Gd}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\right\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\right]$

Biosynthese von Orellanin

P. Spitteler, M. Spitteler,
W. Steglich* ————— 2971–2974

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

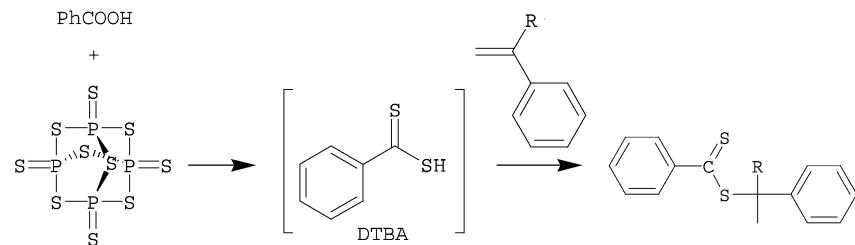


Tödliche Schleierlinge: Das Pilzgift Orellanin kommt in den Fruchtkörpern von *Cortinarius orellanus* und *C. rubellus* (siehe Bild) als wasserlösliches 4,4'-Diglucosid vor. Seine Biosynthese geht von Anthranilsäure aus, wobei zum Nachweis des Einbaus die extrem empfindliche $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$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

Kontrollierte Radikalpolymerisation

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

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



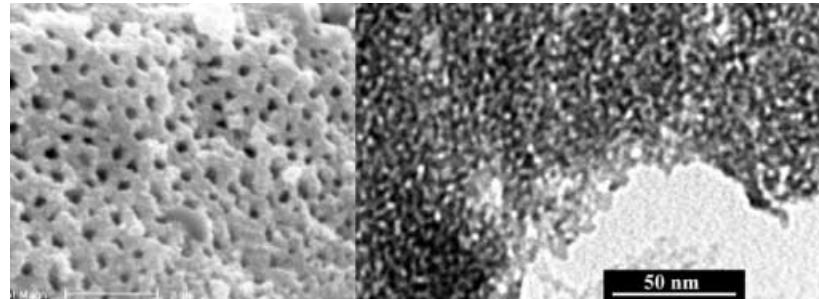
Radikalkettenpolymerisationen von Styrol mit (Meth)acrylsäuremethylester können durch eine Kombination aus Davy-Reagentien oder P_4S_{10} und Benzoësäure kontrolliert werden. In situ gebildete Dithio-

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

Makroporöse Metallocide

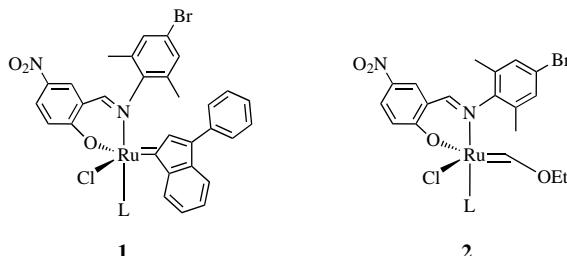
J.-L. Blin, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot,
A. Vantomme, A. K. Cheetham,
B.-L. Su* ————— 2978–2981

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



Vernetzte Poren: Bei der Templatzsynthese von Metallociden mit nichtionischen Alkyl-PEO-Tensiden bilden sich mesoporöse Strukturen (siehe Bild). Ihre einheitlichen Makroporen verlaufen parallel

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



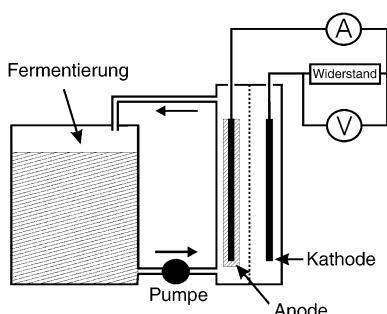
Ein Katalysator – zwei Reaktionen: Die luftstabilen Ruthenium-Komplexe **1** und **2** ($L = \text{PCy}_3$, 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) sind Präkatalysatoren für die radikalische Atomtransfer-Polymerisation von Vinylmonomeren. Die katalytische

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 Indenyldene Complexes for Atom-Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening-Metathesis Polymerization



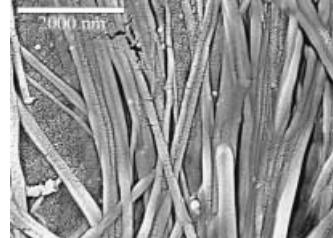
Mikroben bei der Arbeit: Mit einer kontinuierlichen Stromabgabe von bis zu 1.5 mA cm^{-2} übertrifft die abgebildete mikrobielle Brennstoffzelle ähnliche Modelle um mehr als eine Größenordnung. Das neuartige Brennstoffzellenkonzept beruht auf polymermodifizierten, katalytisch aktiven Anoden, die den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

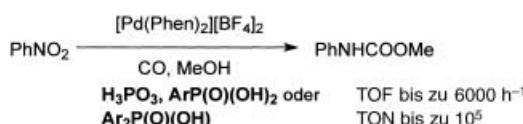


packungseffekte führen zur Selbstorganisation der DP-Moleküle in J-Aggregaten in den Nanofasern.

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 Phosphorsäure H_3PO_4 erwies sich als bester Zusatz.

Carbonylierung von Nitroarenen

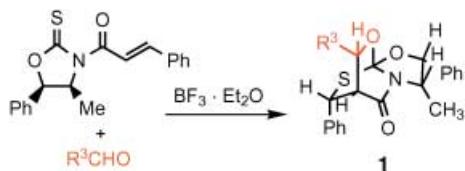
F. Ragaini,* C. Cognolato, M. Gasperini,
S. Cenini — 2992–2995

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



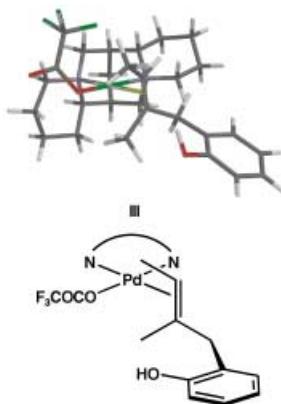
Ein asymmetrisch substituiertes Brückenkopf-C-Atom, das an vier Heteroatome gebunden ist, enthalten die Tricyclen **1**, die diastereoselektiv bei der Reak-

tion von *N*-Cinnamoyl-1,3-oxazolin-2-thionen 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. Ramtohul, 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-Spartein-Katalysatorsystem (siehe Bild) gelingen einfache Phenol-Alken-Cyclisierungen mit Enantioselektivitäten bis zu 90% ee.

Asymmetrische Additionen an Ketone

P. G. Cozzi* — 3001–3004

Enantioselective Alkylation of Ketones Catalyzed by Zn(Salen) Complexes



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

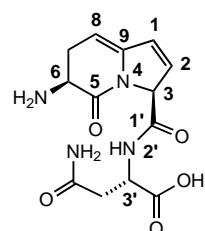
len Ausgangsstoffen wird durch leicht zugängliche Zn-Salen-Katalysatoren möglich. Dank des breiten Substratspektrums ist auf diese Weise eine Vielzahl funktionalisierbarer chiraler Bausteine zugänglich.

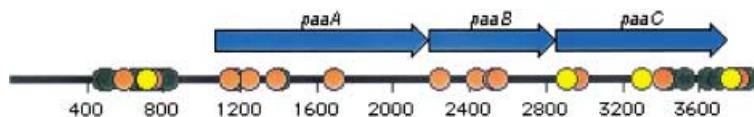
Natürliche Antibiotika

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

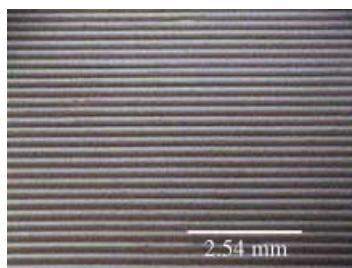
Mit chemischen und biochemischen Methoden wurden Struktur und Funktionsweise des natürlichen Antibiotikums Pantocin A (siehe Schema) aufgeklärt. In *Escherichia coli* inhibiert die Verbindung die Histidin-Biosynthese auf der Stufe der L-Histidinolphosphat-Aminotransferase.





Peptidische Ursprünge: Fütterungsexperimente mit ^{14}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).



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 K^+ erhalten.

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



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.

Manganoxid-Nanopartikel

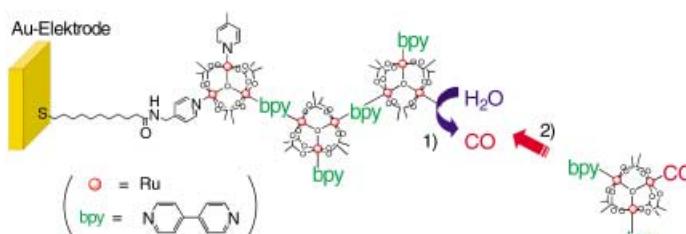
O. Giraldo, J. P. Durand, H. Ramanan,
K. Laubernd, S. L. Suib,* M. Tsapatsis,
S. L. Brock, M. Marquez — **3011–3015**

Dynamic Organization of Inorganic Nanoparticles into Periodic Micrometer-Scale Patterns

Künstliche Peptidyl-tRNA-Analoga

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

Amphiphilic 3'-Peptidyl-RNA Conjugates



Schicht für Schicht werden Metalcluster auf die organischen Substrate einer monomolekularen Schicht an der Oberfläche einer Goldelektrode aufgezogen. Die Austauschreaktion zwischen einem Wasserliganden und dem molekularen Clusterbaustein $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_2\text{CH}_3\text{COO}]$ (bpy = 4,4'-Bipyridin) wird durch das Elektrodenpotential genauestens gesteuert (siehe Bild). Der Elektronentransport erfolgt durch die molekular verknüpften Hauptketten in den Mehrfachschichten.

$[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_2\text{CH}_3\text{COO}]$ (bpy = 4,4'-Bipyridin) wird durch das Elektrodenpotential genauestens gesteuert (siehe Bild). Der Elektronentransport erfolgt durch die molekular verknüpften Hauptketten in den Mehrfachschichten.

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

sFr. 19,-

**NUR
€ 12,50***

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

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

Jahr der
chemie
2003



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

189395454