

Autoren

Simulationen: Max-Planck-Preis für Van Gunsteren	620	Asymmetrische Synthese: Kagan erhält Noyori-Preis	620	Chemie in Europa: Bäckvall geht voran	620
--	-----	---	-----	---------------------------------------	-----

Bücher

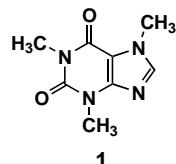
Handbook of Green Chemistry and Technology	621–622	James Clark und Duncan Macquarrie	Rezensiert von Jürgen O. Metzger
--	---------	-----------------------------------	----------------------------------

Highlights

Coffein

S. R. Waldvogel*	624–625
------------------	---------

Coffein – ein Wirkstoff mit Überraschungen



Über 180 Jahre nach seiner Entdeckung wartet das Coffein (**1**) noch immer mit ungeahnten Eigenschaften auf: Schnecken-Repellent, molekulare Wirkungsweise als Stimulans, Leistungssteigerung, Gewöhnung und künstliche Rezeptoren.

Stichwörter:

Alkaloide · Heterocyclen · Naturstoffe · Wirkmechanismen

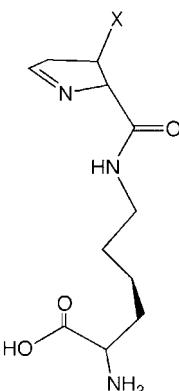
Codierte Aminosäure Nr. 22

C. Fenske, G. J. Palm, W. Hinrichs*	626–630
--	---------

Wie eindeutig ist der genetische Code?

Stichwörter:

Aminosäuren · Enzyme · Genetischer Code · Pyrrolysin · RNA



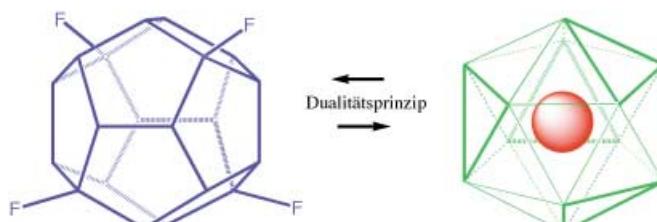
Manchmal ist weniger mehr. Der genetische Code wurde offenbar während der Evolution durch Vereinfachung optimiert. Diese Vorstellung wird durch die neu entdeckte Aminosäure Pyrrolysin (siehe Schema, X=Me, NH₂, OH) unterstützt, die als essentielle Seitenkette im aktiven Zentrum von Methyltransferasen in Archaeabakterien vorkommt. Die chemischen und strukturellen Eigenschaften des Pyrrolysins, seine Codierung als umdefiniertes Stoppcodon und die Universalität des genetischen Codes werden diskutiert.

Korrespondenz

Dualitätsprinzip und Chiralität

A. Rassat*	632–634
------------	---------

Application of the Duality Principle to Chiral Icosahedral Metal Complexes

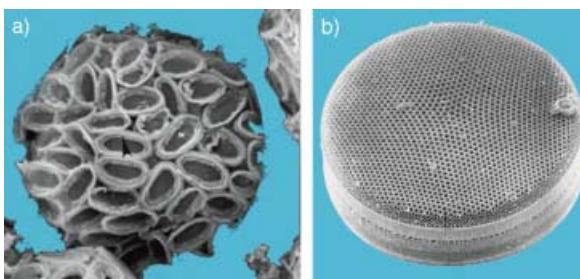


Stichwörter:

Chiralität · Dualität · Käfigverbindungen · Symmetrie

Durch Anwendung des Dualitätsprinzips findet sich die für ikosaedrische Barium-, Strontium- oder Lanthan-Komplexe vor

kurzem beschriebene Art der Chiralität auch für ein Tetrafluorododekahedran mit der gleichen T-Symmetrie (siehe Schema).

Aufsätze

Lange schien es schwer erreichbar, doch jetzt sind die Mechanismen der Biomineralisierung von artspezifischen Nanostrukturen der magnetischen Bakterien, Kalkalgen (a) und Diatomeen (b) in Reich-

weite. Durch die Methoden der Molekularbiologie wurden in den letzten Jahren viele Erkenntnisse gewonnen, die hier zusammengefasst werden.

Biomineralisierung von Einzellern

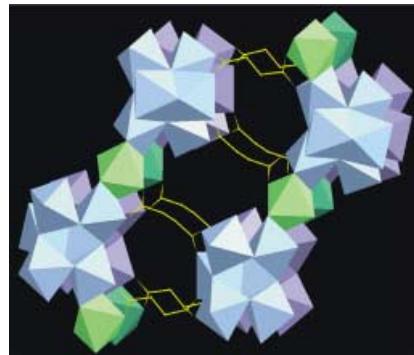
E. Bäuerlein* _____ **636–664**

Biomineralisierung von Einzellern: eine außergewöhnliche Membranbiochemie zur Produktion anorganischer Nano- und Mikrostrukturen

Stichwörter:
Biomineralisierung · Einzeller · Magnitosomen · Membranen · Vesikel

Zuschriften

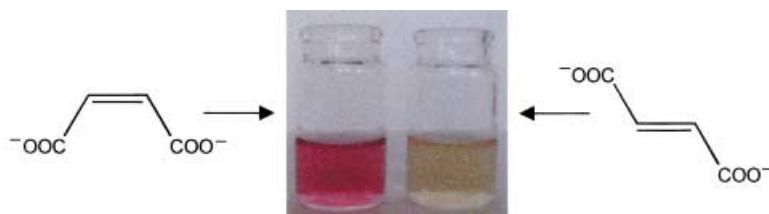
55 nichtäquivalente Atome in der Schichtstruktur des Nickelsuccinats $[Ni_7(C_4H_4O_4)_4(OH)_6(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ waren kein Hinderungsgrund für die Strukturlösung anhand von Pulverbeugungsdaten. Die Struktur enthält einzigartige Ni_6 -Einheiten (blau im Bild), die durch weitere Ni-zentrierte Oktaeder (grün) und Succinat-Ionen (gelb) verknüpft sind.

**Mikroporöses Nickelsuccinat**

N. Guillou,* C. Livage, W. van Beek, M. Noguès, G. Férey _____ **668–671**

A Layered Nickel Succinate with Unprecedented Hexanickel Units: Structure Elucidation from Powder-Diffraction Data, and Magnetic and Sorption Properties

Stichwörter:
Carboxylatliganden · Hydrothermalsynthesen · Magnetische Eigenschaften · Mikroporöse Materialien · Nickel · Pulverdiffraktometrie



Unterscheidung isomerer Anionen: Der selektive kolorimetrische Nachweis von Dicarboxylat-Ionen wurde mithilfe eines 1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dions erreicht und stellt einen entscheidenden Fortschritt für die Unterscheidung organi-

scher Isomere „mit dem bloßen Auge“ dar. Das Bild zeigt die unterschiedlichen Farben des Nachweisreagens in Dioxan/Wasser (70:30) bei $pH \approx 6$ in Gegenwart von Maleat (magenta) und Fumarat (gelb).

Isomerenunterscheidung

F. Sancenón, R. Martínez-Máñez,* M. A. Miranda, M.-J. Seguí, J. Soto _____ **671–674**

Towards the Development of Colorimetric Probes to Discriminate Between Isomeric Dicarboxylates

Stichwörter:
Carboxylatliganden · Ion-Molekül-Reaktionen · Rezeptoren · Sensoren · Wasserstoffbrücken



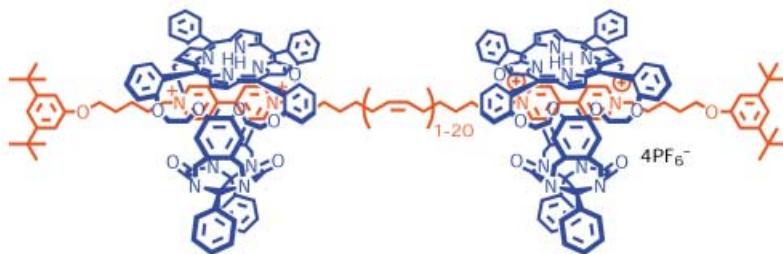
Rotaxane mit Porphyrin-Rädern

R. G. E. Coumans, J. A. A. W. Elemans,
P. Thordarson, R. J. M. Nolte,
A. E. Rowan* **674–678**

Synthesis of Porphyrin-Containing [3]Rotaxanes by Olefin Metathesis

Stichwörter:

Metathese · Porphyrinoide ·
Ringöffnungspolymerisationen ·
Rotaxane · Wirt-Gast-Systeme



Ein Ruthenium-Carben-Komplex dient als Stoppergruppe in einem [2]Rotaxan, das als Intermediat bei der Synthese Porphyrin-haltiger [3]Rotaxane durch Olefinme-

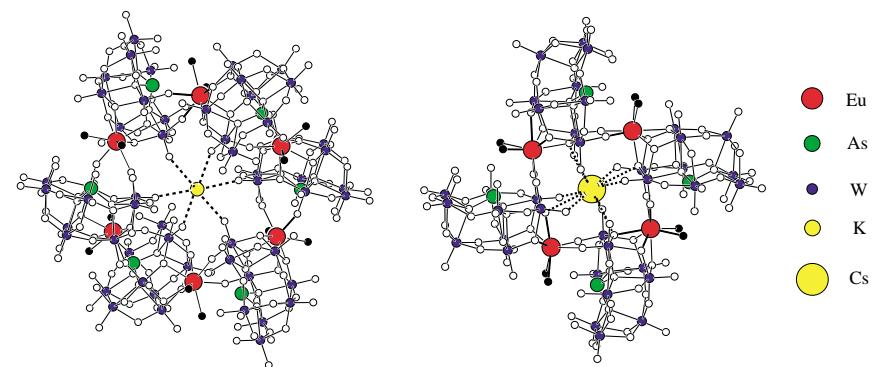
tathese auftritt. Die Rotaxan-Achse lässt sich durch Ringöffnungs metathese-Polymerisation mit Cyclooctadien um einiges verlängern (siehe Bild).



Kronenförmige Ln-Polyoxometallate

K. Fukaya, T. Yamase* **678–682**

Alkali-Metal-Controlled Self-Assembly of Crown-Shaped Ring Complexes of Lanthanide/[α -AsW₉O₃₃]⁹⁻: [$\text{KC}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_6$]³⁵⁻ and [$\text{Cs}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_4$]²³⁻



Die Krönung: Die L-förmige Baueinheit $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})]^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$) ermöglicht den eleganten Aufbau kronenförmiger Strukturen $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})]\}_n^{6n-}$ ($n = \text{gerade Zahl } \geq 4$), die Kationen einschließen können. Die

Mühlrad-Propellerstruktur links besteht aus einem K^+ -Ion und sechs $[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ -Liganden, in der Windrad-Struktur rechts dagegen ist ein Cs^+ -Ion von vier $[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ -Liganden umgeben.



Leitfähige Polymere

H. Meng, D. F. Perepichka,
F. Wudl* **682–685**

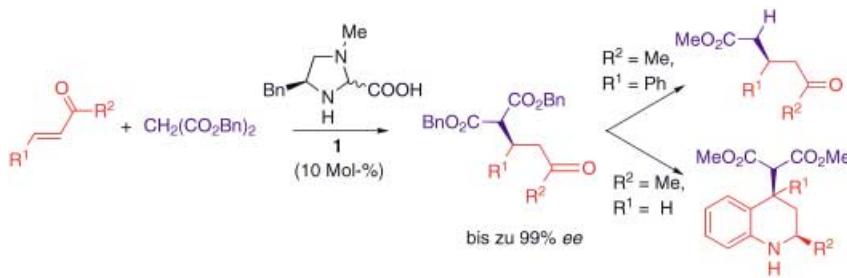
Facile Solid-State Synthesis of Highly Conducting Poly(ethylenedioxythiophene)

Stichwörter:

C-C-Kupplungen · Festkörperreaktionen · Leitfähige Materialien · Polymerisationen · Polythiophene

Geringes Erhitzen genügt, um kristallines 2,5-Dibrom-3,4-ethylendioxythiophen in ein gut leitendes, bromdotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) zu überführen. Die Leitfähigkeit des Polymers kann durch Dotierung mit Iod weiter erhöht werden. Mit dieser Methode können auch dünne Filme von PEDOT mit einer Leitfähigkeit bis 20 Scm^{-1} auf nichtleitenden Kunststoffoberflächen einfach hergestellt werden (siehe Bild).





Asymmetrische Michael-Addition

N. Halland, P. S. Aburel,
K. A. Jørgensen* ————— 685–689

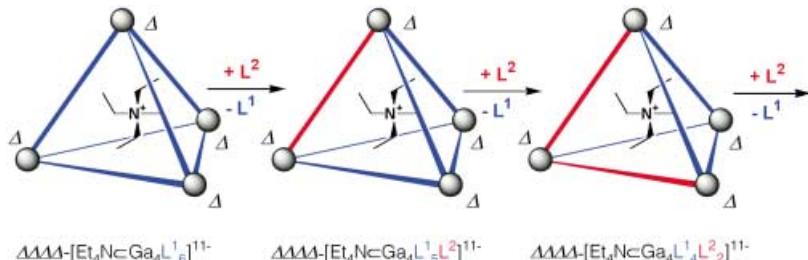
Highly Enantioselective Organocatalytic
Conjugate Addition of Malonates to
Acyclic α,β -Unsaturated Enones

Ein einfach aus Phenylalanin zugängliches Imidazolidin ist der Katalysator in der gezeigten hohenenantioselektiven Michael-Addition. Eine große Vielfalt an α,β -ungesättigten Enonen wurde mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten umge-

setzt. Die Anwendungsbreite der Reaktion wird außerdem durch die Synthese zweier optisch aktiver Verbindungen, eines δ -Ketoesters und eines Tetrahydrochinolins, belegt (siehe Schema).

Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Enone · Ketoester · Malonate · Tetrahydrochinoline



„Es wollte sich einschleichen“: Liganden ohne Neigung zur Tetraederbildung (L^2) schließen sich in ein enantiomerenreines tetraedrisches $\Delta\Delta\Delta\Delta$ - $[Ga_4L_6]^{12-}$ -Aggregat mit labil gebundenen Metall- und Ligandenkomponenten (L^1) ein, ohne sei-

ne supramolekulare Struktur zu beeinträchtigen (siehe Schema). Diese Erhaltung der Konfiguration der ursprünglichen Architektur ist ein Fall von Strukturgedächtnis.

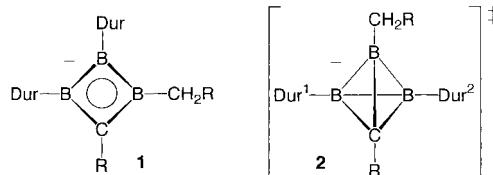
Supramolekulares Strukturgedächtnis

M. Ziegler, A. V. Davis, D. W. Johnson,
K. N. Raymond* ————— 689–692

Supramolecular Chirality: A Reporter of Structural Memory

Stichwörter:

Chiralitätsgedächtnis · Circular dichroismus · Selbstorganisation · Strukturgedächtnis · Supramolekulare Chemie



Ein verzerrtes Triboratetrahedran-Anion, **2**, wird als Übergangszustand der Fluktuation der Gerüstbindungen im Triboracyclobutanid **1**, einem Zweielektronen-

Aromaten, vorgeschlagen; B3LYP/6-31G*-Rechnungen stützen diese Annahme ($R = SiMe_3$, $Dur = 2,3,5,6$ -Tetramethylphenyl).

Fluktuiierende Gerüst-Bindungen

Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis,
M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa,
A. Berndt* ————— 693–695

Triboracyclobutanide: viergliedrige Zweielektronen-Aromaten mit fluktuiierenden Gerüst-Bindungen

Stichwörter:

Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Enantiomerisierungen · Kleinringssysteme · Ringinversion

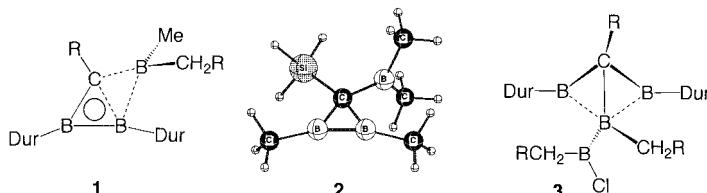
Bor-haltige Drei- und Vierringe

Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann,
G. Subramanian, G. Geiseler, W. Massa,
A. Berndt* — **695–698**

Ein Diboracyclopropan mit planar-tetra-koordiniertem Kohlenstoffatom und ein Triborabicyclutan

Stichwörter:

Anti-van't-Hoff/Le Bel-Verbindungen ·
Bor · Dichtefunktionalrechnungen ·
Kleinringssysteme · Mehrzentren-
Bindungen



Im Dreiring vierfach koordiniert und dabei planar: Die chemische Verschiebung des Gerüst-Kohlenstoffatoms von **1**, das bei -90°C hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden konnte, stimmt sehr gut mit der für das Modell **2**

berechneten überein, unterscheidet sich aber um 70 ppm von der des ähnlich substituierten, aber verzerrt tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatoms in **3**. ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{Dur} = 2,3,5,6\text{-Tetramethylphenyl}$.)

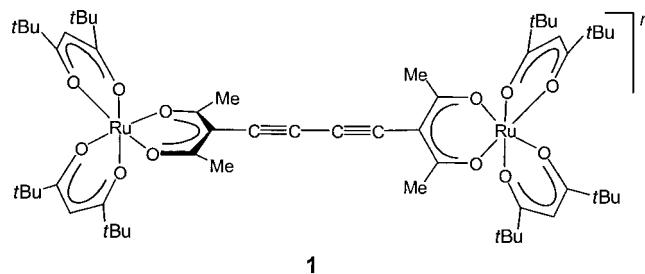
Elektronische Kopplungen

Y. Hoshino,* S. Higuchi, J. Fiedler, C.-Y. Su,
A. Knödler, B. Schwederski, B. Sarkar,
H. Hartmann, W. Kaim* — **698–701**

Weitreichende elektronische Kopplung in unterschiedlichen Oxidationszuständen eines C_4 -verknüpften Tris(β -diketonato)-ruthenium-Dimers

Stichwörter:

Alkinliganden · Gemischvalente Verbindungen · Ruthenium · Spektroelektrochemie



Über eine Entfernung von 1.3 nm können elektronische Kopplungen für den $\text{Ru}_2^{IV,III}$ -Zustand ($n=1+$) des Komplexes **1**ⁿ nachgewiesen werden. Das vollständig valenzdelokalisierte System **1**⁺ ist durch

eine intensive Intervalenz-Charge-Transfer-Bande und durch eine einzige, stark intensitätserhöhte Schwingungsbande ausgezeichnet.

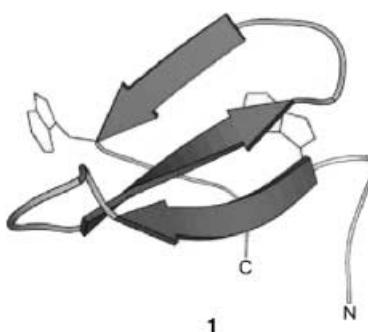
Peptide mit D -Aminosäuresequenzen

N. Wehofsky, S. Thust, J. Burmeister,
S. Klussmann, F. Bordusa* — **701–704**

all- D -Polypeptide: Zielmoleküle für die Semisynthese

Stichwörter:

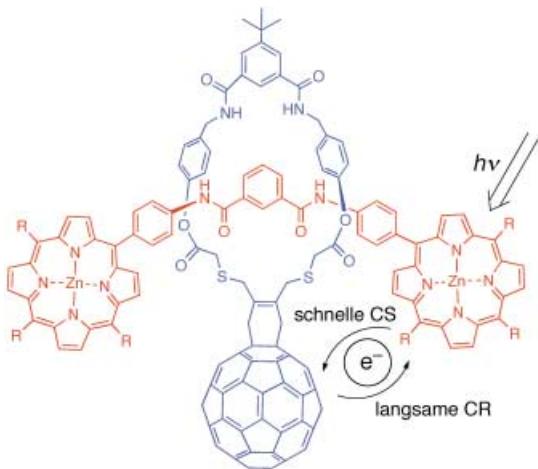
Clostrypain · Peptide · Proteasen · Semisynthesen · Substratmimetika



Die chemoenzymatische Synthese von all- D -Polypeptiden, z. B. der all- D -Form der WW-Domäne von hPin1 (**1**), durch kombinierte Anwendung der Substratmimetika-Strategie und Clostrypain als Biokatalysator wird beschrieben. Die all- D -Peptide sind kurioserweise die besseren Synthesetargets als die all- L -Analoga, obwohl die eingesetzten Proteasen in der Natur selektiv für all- L -Peptide sind.



Elektronentransfer in Rotaxanen



N. Watanabe, N. Kihara, Y. Furusho,
T. Takata,* Y. Araki, O. Ito* — 705–707

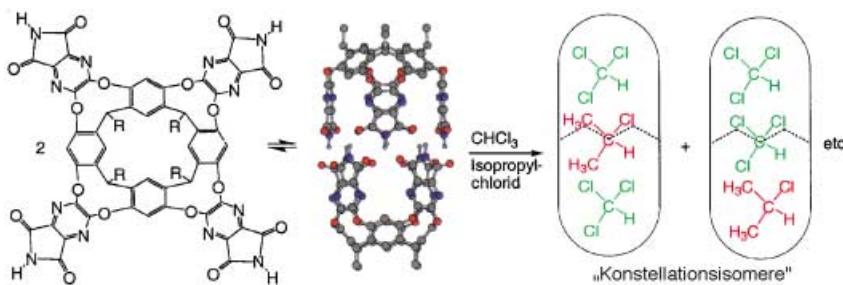
Photoinduced Intrarotaxane Electron Transfer between Zinc Porphyrin and [60]Fullerene in Benzonitrile

Ein Through-Space-Superaustausch scheint für die Ladungsrekombination (CR) nach Photoanregung und Ladungstrennung (CS) in Zinkporphyrin-C₆₀-Rotaxanen maßgeblich zu sein (siehe Bild).

Darauf weist die niedrige Aktivierungsenergie dieses Prozesses hin, an dem außerdem ein relativ langlebiger Ladungstrennungszustand beteiligt ist.

Stichwörter:

Fluoreszenz · Fullerene · Ladungstransfer · Porphyrinoide · Rotaxane



Die eingeschränkte Beweglichkeit zweier unterschiedlicher Gastspezies, die beim Aufbau zylindrischer Kapseln durch

Selbstorganisation vorhanden sind, verursacht eine neue Art von Isomerie (siehe Schema).

Eine neue Art von Isomerie

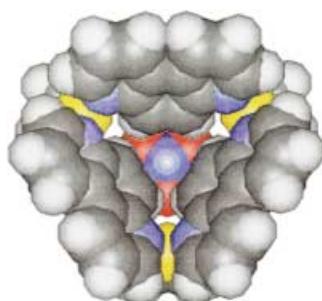
A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr.* — 708–710

Isomeric Constellations of Encapsulation Complexes Store Information on the Nanometer Scale

Stichwörter:

Datenspeicherung · Einschlusverbindungen · Isomerie · Nanostrukturen · Selbstorganisation

Nitrat wird pyramidalisiert: Eine modulare [3+3]-Selbstassoziation dreier Metallionen und dreier N,N-Liganden führt zur Bildung molekularer Schüsseln oder Kronen mit *syn,syn,syn*-Konformation (siehe Bild). Diese Strukturen, Analoga von Calix[3]arenen, können als Anionenrezeptoren dienen. Im Falle von NO₃⁻ als Gastion wird dessen Struktur durch „Herausdrücken“ des Sauerstoffatoms aus der Ebene verzerrt.



Molekulare Schüsseln und Kronen

S.-Y. Yu,* H. Huang, H.-B. Liu, Z.-N. Chen, R. Zhang, M. Fujita — 710–714

Modular Cavity-Tunable Self-Assembly of Molecular Bowls and Crowns as Structural Analogues of Calix[3]arenes

Stichwörter:

Metallacylen · Palladium · Platin · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Gold-Trägerkatalysatoren

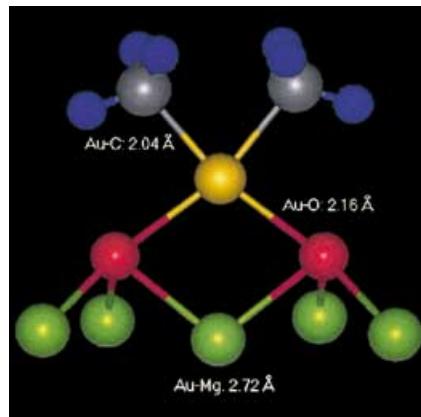
J. Guzman, B. C. Gates* — 714–717

Structure and Reactivity of a Mononuclear Gold-Complex Catalyst Supported on Magnesium Oxide

Stichwörter:

Clusterverbindungen · EXAFS-Spektroskopie · Gold · Hydrierungen · Trägerkatalysatoren

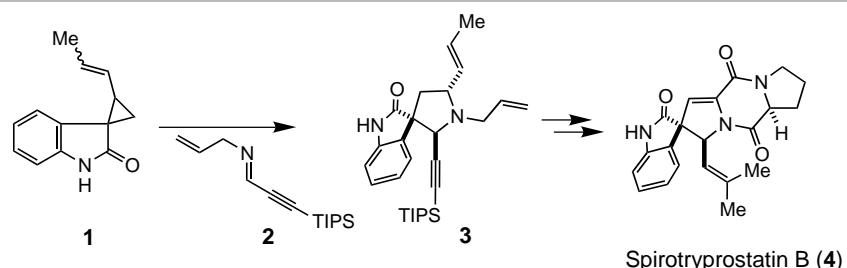
Das goldene Zeitalter der Katalyse? Auf der Grundlage von Abständen und Koordinationszahlen, die durch EXAFS-Spektroskopie bestimmt wurden, wurde das Strukturmodell des MgO enthaltenden Trägerkatalysators $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2\{\text{OMg}\}_2]$ entwickelt (siehe Bild), in dem die MgO-Liganden Teil des Trägers sind. Diese Verbindung ist die Vorstufe eines ein-kernigen Gold-Komplexes, der die Hydrierung von Ethen katalysiert. Eine ganze Familie von Gold-Trägerkomplexen wurde für Vergleichszwecke ebenfalls hergestellt.



Spiroalkaloide

C. Meyers, E. M. Carreira* — 718–720

Total Synthesis of (–)-Spirotryprostatin B



Stichwörter:

Alkaloide · Julia-Kociensky-Reaktion · Ringerweiterungen · Spiroverbindungen · Totalsynthesen

Der rasche Aufbau des Grundgerüsts von Spirotryprostatin B (4) wurde durch eine MgI_2 -katalysierte Ringerweiterungsreaktion des Spiro[cyclopropan-1,3'-oxindols] 1 mit dem Alkinylimin 2 erreicht (\rightarrow 3). Die Einführung der Prenylseitenkette gelang

durch Aldehyd-Olefinierung mittels Julia-Kociensky-Reaktion; gerade diese Reaktion ermöglicht es, Analoga für biologische Tests aus einer späten Synthesestufe zu synthetisieren. TIPS = Tri-isopropylsilyl.



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonderer 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 Januarhefte 2003 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 1: 10. Januar · Heft 2: 16. Januar · Heft 3: 20. Januar · Heft 4: 28. Januar

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 — 722

Autorenregister — 723

Vorschau — 725