

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

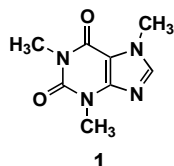
Coffein

S. R. Waldvogel* _____ **624–625**

Coffein – ein Wirkstoff mit Überraschungen

Stichwörter:

Alkaloide · Heterocyklen · Naturstoffe · Wirkmechanismen



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.

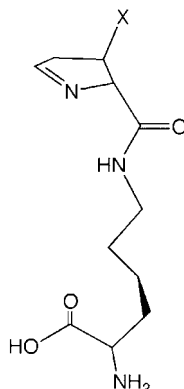
Codierte Aminosäure Nr. 22

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

Wie eindeutig ist der genetische Code?

Stichwörter:

Aminosäuren · Enzyme · Genetischer Code · Pyrrolysine · RNA



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

Korrespondenz

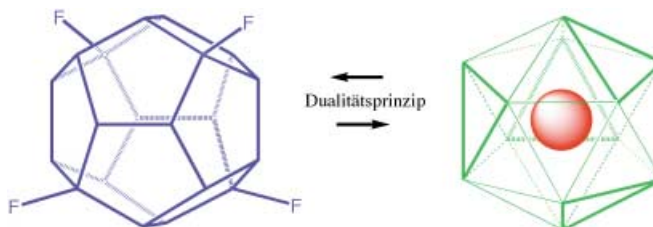
Dualitätsprinzip und Chiralität

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 Tetrafluordodecahedron mit der gleichen *T*-Symmetrie (siehe Schema).

Aufsätze

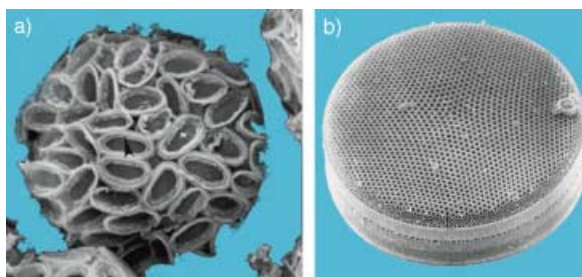
Biomining von Einzellern

E. Bäuerlein* _____ 636–664

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

Stichwörter:

Biomining · Einzeller · Magnetosomen · Membranen · Vesikel



Lange schien es schwer erreichbar, doch jetzt sind die Mechanismen der Biomining 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.

Zuschriften

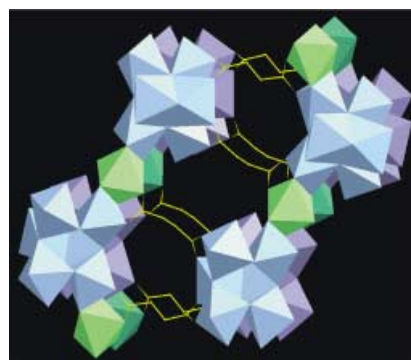
Mikroporöses Nickelsuccinat

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

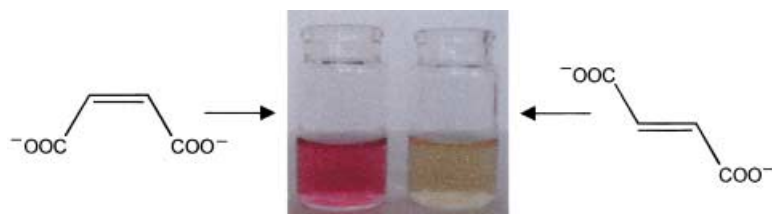
A Layered Nickel Succinate with Unprecedented Hexanickel Units: Structure Elucidation from Powder-Diffraction Data, and Magnetic and Sorption Properties

Stichwörter:

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



55 nichtäquivalente Atome in der Schichtstruktur des Nickelsuccinats $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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.



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 $\text{pH} \approx 6$ in Gegenwart von Maleat (magenta) und Fumarat (gelb).

Isomerenunterscheidung

F. Sancenón, R. Martínez-Mañez,* 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 Ringöffnungsmetathese-Polymerisation mit Cyclooctadien um einiges verlängern (siehe Bild).



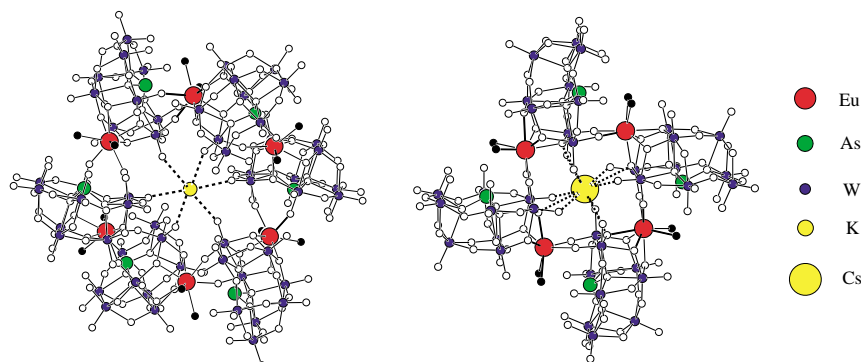
Kronenförmige Ln-Polyoxometallate

K. Fukaya, T. Yamase* ————— 678–682

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

Stichwörter:

Lanthanoide · Polyoxometallate ·
Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme ·
Wolfram



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

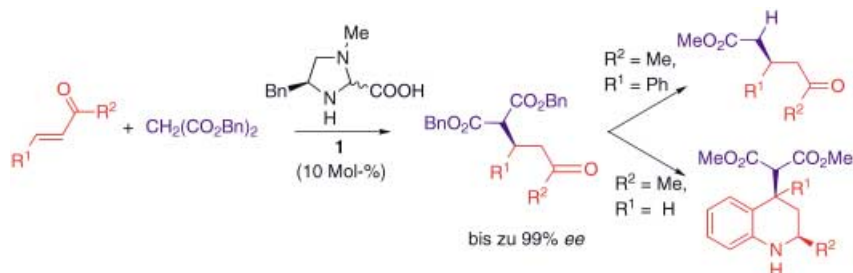
Facile Solid-State Synthesis of Highly Conducting Poly(ethylenedioxythiophene)

Stichwörter:

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

Geringes Erhitzen genügt, um kristallines 2,5-Dibrom-3,4-ethylenedioxythiophen in ein gut leitendes, bromdotiertes Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (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).





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

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

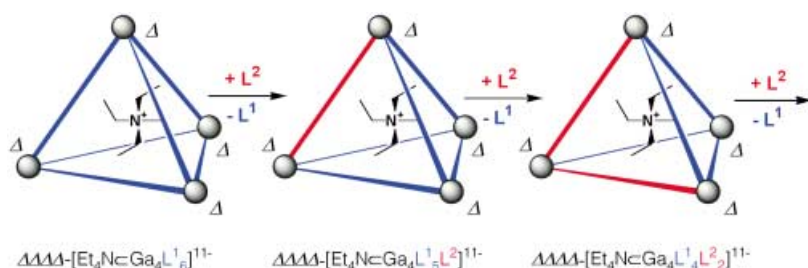
Asymmetrische Michael-Addition

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

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

Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Enone · Ketoester · Malonate · Tetrahydrochinoline



„Es wollte sich einschleichen“: Liganden ohne Neigung zur Tetraederbildung (L^2) schieben sich in ein enantiomerenreines tetraedrisches $\Delta\Delta\Delta\Delta$ -[Ga₄L₁]¹¹⁻-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.

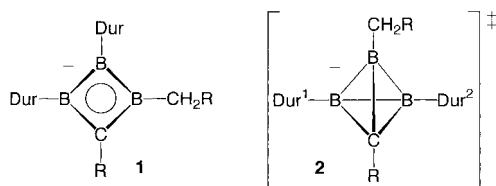
Supramolekulares Strukturgedächtnis

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 = SiMe₃, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).

Fluktuierende Gerüst-Bindungen

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

Triboracyclobutanide: viergliedrige Zweielektronen-Aromaten mit fluktuierenden Gerüst-Bindungen

Stichwörter:

Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Enantiomerisierungen · Kleinringssysteme · Ringinversion

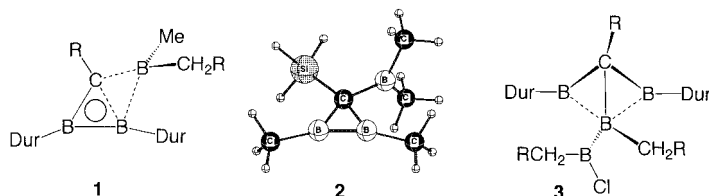
Bor-haltige Drei- und Vierringe

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
Triborabicyclobutan

Stichwörter:

Anti-van't-Hoff/Le Bel-Verbindungen ·
Bor · Dichtefunktionalrechnungen ·
Kleinsystems · 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**. ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.)

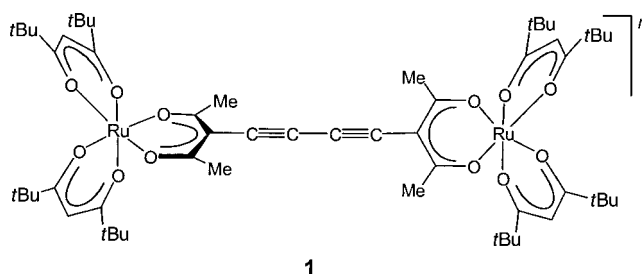
Elektronische Kopplungen

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 $\text{Ru}_2^{\text{IV,III}}$ -Zustand ($n = 1 +$) des Komplexes **1**ⁿ nachgewiesen werden. Das vollständig valenzdelokalisierte System **1**⁺ ist durch

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

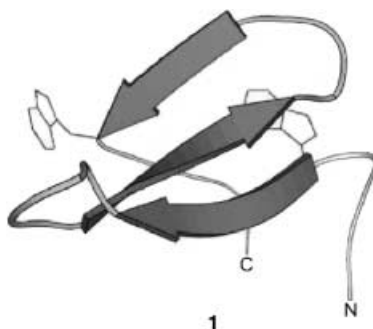
Peptide mit D-Aminosäuresequenzen

N. Wehofske, S. Thust, J. Burmeister,
S. Klusmann, F. Bordusa* — 701–704

all-D-Polypeptide: Zielmoleküle für die
Semisynthese

Stichwörter:

Clostripain · Peptide · Proteasen ·
Semisynthesen · Substratmimetika



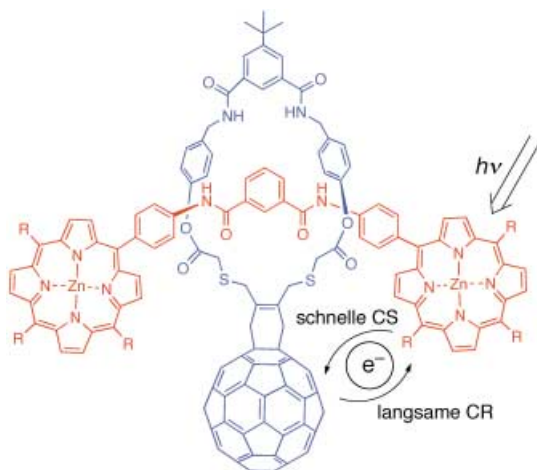
Die chemoenzymatische Synthese von all-D-Polypeptiden, z. B. der all-D-Form der WW-Domäne von hPin1 (**1**), durch kombinierte Anwendung der Substratmimetika-Strategie und Clostripain als Biokatalysator wird beschrieben. Die all-D-Peptide sind kurioserweise die besseren Synthesetargets als die all-L-Analoga,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

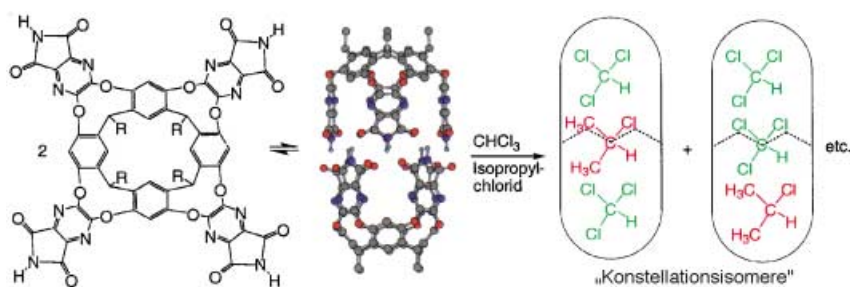


Ein Through-Space-Supraaustausch
scheint für die Ladungsrekombination
(CR) nach Photoanregung und Ladungs-
trennung (CS) in Zinkporphyrin- C_{60} -Rota-
xanen maßgeblich zu sein (siehe Bild).

Darauf weist die niedrige Aktivierungs-
energie dieses Prozesses hin, an dem
außerdem ein relativ langlebiger La-
dungstrennungszustand beteiligt ist.

Stichwörter:

Fluoreszenz · Fullerene · Ladungstransfer ·
Porphyrinoide · Rotaxane



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

Selbstorganisation vorhanden sind, ver-
ursacht eine neue Art von Isomerie (siehe
Schema).

Eine neue Art von Isomerie

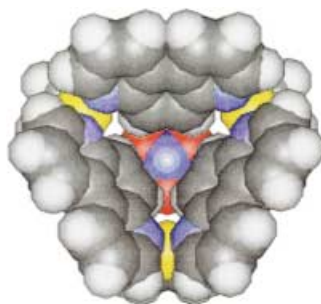
A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr.* — 708–710

Isomeric Constellations of Encapsulation
Complexes Store Information on the
Nanometer Scale

Stichwörter:

Datenspeicherung ·
Einschlussverbindungen · Isomerie ·
Nanostrukturen · Selbstorganisation

Nitrat wird pyramidalisiert: Eine modula-
re [3+3]-Selbstassoziation dreier Metall-
ionen und dreier N,N-Liganden führt zur
Bildung molekularer Schüsseln oder Kro-
nen mit *syn,syn,syn*-Konformation (siehe
Bild). Diese Strukturen, Analoga von
Calix[3]arenen, können als Anionenrezepto-
ren dienen. Im Falle von NO_3^- 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:

Metallacyclen · Palladium · Platin ·
Selbstorganisation · Supramolekulare
Chemie

Gold-Trägerkatalysatoren

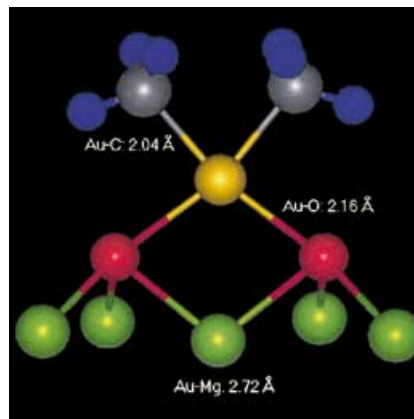
J. Guzman, B. C. Gates* — 714–717

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

Stichwörter:

Clusterverbindungen · EXAFS-Spektroskopie · Gold · Hydrierungen · Trägerkatalysatoren

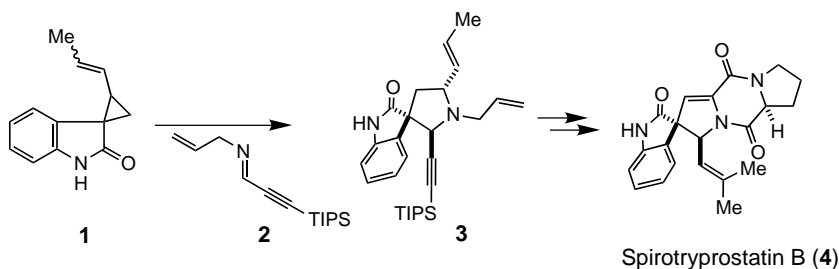
Das goldene Zeitalter der Katalyse? Auf der Grundlage von Abständen und Koordinationszahlen, die durch EXAFS-Spektroskopie bestimmt wurden, wurde das Strukturmodell des MgO enthaltenden Trägerkatalysators $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2[\text{OMg}]_2]$ entwickelt (siehe Bild), in dem die MgO-Liganden Teil des Trägers sind. Diese Verbindung ist die Vorstufe eines einkernigen 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



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 Alkynylimin 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 = Triisopropylsilyl.

Stichwörter:

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



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 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