

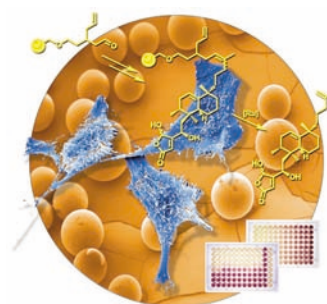
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/2
Seite 203–382

TITELBILD

Das Titelbild zeigt die elfstufige Synthese von 6-*epi*-Dysidiolid am polymeren Träger. Mithilfe dieser anspruchsvollen und langen Festphasensynthese wurde eine kleine Bibliothek von Analoga des Cdc25-Protein-Phosphatase-Inhibitors Dysidiolid aufgebaut. Die Synthese belegt, dass Naturstoffe und davon abgeleitete Substanzbibliotheken am polymeren Träger synthetisiert werden können – ein Eckpfeiler eines neuen Prinzips zur Erhöhung der Trefferrate bei der Hit- und Lead-Suche in der pharmazeutischen Forschung, das auf Naturstoffen und deren Wechselwirkungen mit Proteindomänen beruht. Im Hintergrund sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polymer-Beads und Tumorzellen zu sehen. Auf die Kugeln wurde eine 2 nm dicke Goldschicht aufgedampft. Die vor den Polymer-Beads schwebenden Tumorzellen wurden in einem Cytotoxizitäts-Assay eingesetzt. Das Ergebnis des Assays ist auf den ebenfalls gezeigten Mikrotiterplatten schon mit bloßem Auge zu erkennen: Lebende Zellen reduzieren ein gelbes Tetrazoliumsalz zu einem rotvioletten Farbstoff. Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchungen finden Sie in der Zuschrift von H. Waldmann et al. auf S. 319 ff.

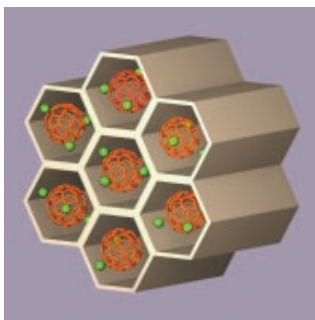


AUFSÄTZE

Inhalt

Halbleiter, Brennstoffzellen und stöchiometrische Elektronenacceptoren sind nur drei Beispiele für eine Vielzahl von Anwendungen mesoporöser nichtsilicatischer Materialien mit nützlichen elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien ist so vielfältig wie ihre Chemie und umfasst unter anderem Strukturen auf der Basis von Übergangsmetalloxiden, -sulfiden und -seleniden mit eingelagerten Metallocenen oder Alkalimetallfulleriden. Das Bild zeigt einen Nioboxidwirt mit eingelagertem K_3C_{60} , das innerhalb der Poren des Oxidgitters eindimensionale Drähte bildet.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 214–229



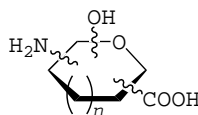
X. He, D. Antonelli* 222–238

Synthesen und Anwendungen von
übergangsmetallhaltigen mesoporösen
Molekularsieben

Stichwörter: Elektronische
Eigenschaften • Festkörperstrukturen •
Halbleiter • Mesoporöse Materialien •
Templatsynthesen



Zucker-Aminosäure-Hybride verbinden die Molekülmerkmale von Aminosäuren und Kohlenhydraten. Diese Hybride (siehe Bild) sind wegen ihres polyfunktionalen Charakters interessante Bausteine und Gerüstverbindungen für die kombinatorische Synthese. Die Oligomerisierung und Derivatisierung dieser Hybride führte zu neuen Glycomimetika, Peptidmimetika und Biopolymeren, von denen viele eine biologische Wirkung aufweisen.



F. Schweizer* 240–264

Glycosaminosäuren und ihre Verwendung als Bausteine in der kombinatorischen Synthese sowie ihre Bedeutung für die Wirkstoff-Forschung

Stichwörter: Glycokongjugate • Glycomimetika • Kombinatorische Chemie • Peptidmimetika • Zuckeraminosäuren

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 230–253

ESSAY

Morbus Alzheimer, Diabetes vom Typ II, Creutzfeldt-Jakob-Krankheit und Erkrankungen unter Amyloid-Bildung: In all diesen pathologischen Situationen durchlaufen gut gefaltete Proteine einen irreversiblen Übergang vom korrekt gefalteten Zustand in eine kollabierte, β -Faltblatt-reiche Struktur. In diesem Beitrag wird postuliert, dass der aggregierte Zustand das globale Minimum der Gibbs-Energie für jedes beliebige Protein-Ensemble darstellt und dass bei unbegrenzter Zeit *jede* Proteinlösung oberhalb einer kritischen Konzentration irgendwann die Strukturumwandlung in den aggregierten Zustand durchlaufen wird.

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 257–259

E. Gazit* 267–269

„Korrekt gefaltete“ Proteine – ein metastabiler Zustand?

Stichwörter: Aggregation • Amyloidose • Proteine • Proteinfaltung

VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft). Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „<http://www.angewandte.de>“ abgerufen werden.

Gold-Xenon-Komplexe

T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt* ♦

Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution

G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson,* P. J. Maddox, M. van Meurs* ♦

The Uronium/Guanidinium Peptide Reagents: Finally the True Uronium Salts

L. A. Carpino,* H. Imazumi, A. El-Faham, F. J. Ferrer, C. Zhang, Y. Lee, B. M. Foxman, P. Henklein, C. Hanay, C. Mügge, H. Wenschuh, J. Klose, M. Beyermann, M. Bienert ♦

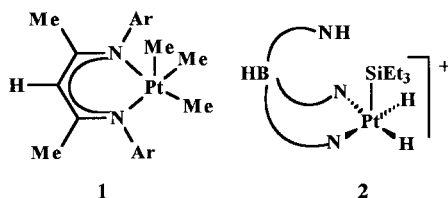
Nonrelaxable Anisotropic Organization of Organic-Inorganic Hybrid Materials Induced by an Electric Field

G. Cerveau, R. J. P. Corriu,* E. Framery, S. Ghosh, M. Nobili

A Nanoporous Metal-Organic Framework Based on Bulky Phosphane Ligands

X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James*

Ein Durchbruch beim Verständnis von C-C- und C-H-Aktivierungen durch Platinkomplexe wurde erzielt. Koordinativ ungesättigte Platin(IV)-Intermediate wurden bei der Kohlenwasserstoffaktivierung an Pt-Zentren schon lange postuliert. Kürzlich gelang es nun zwei Arbeitsgruppen, die beiden Modellkomplexe **1** und **2** zu isolieren und zu charakterisieren.



R. J. Puddephatt* 271–273

Koordinativ ungesättigte Platin(IV)-Verbindungen: von postulierten Intermediaten zu den ersten strukturell charakterisierten Komplexen

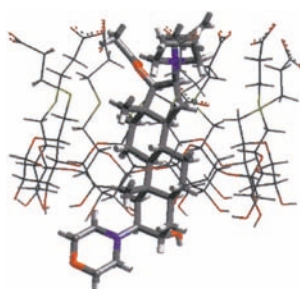
Stichwörter: C-C-Aktivierung • C-H-Aktivierung • Homogene Katalyse • Koordinationschemie • Platin

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 261–263

ZUSCHRIFTEN

Stark wirksam bei geringen Nebenwirkungen: In der Anästhesie dienen Muskelrelaxantien zum Einstellen guter Intubationsbedingungen über eine tiefe neuromuskuläre Blockade; am häufigsten wird hierfür Rocuroniumbromid verwendet.

Die hierdurch hervorgerufene neuromuskuläre Blockade wird durch die Bildung eines fest gebundenen, binären Komplexes ($K_a \approx 10^7 \text{ M}^{-1}$) zwischen dem Gastmolekül Rocuroniumbromid und einer synthetischen Wirtverbindung auf Cyclodextrinbasis (siehe Struktur im Kristall) aufgehoben. Im Hinblick auf Wirksamkeit und geringe Nebenwirkungen ist dieses Wirkstoff-System den derzeit klinisch verwendeten überlegen.



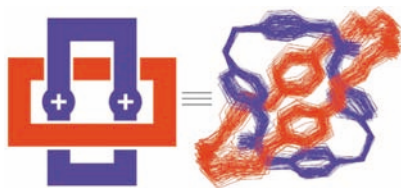
A. Bom, M. Bradley, K. Cameron, J. K. Clark, J. van Egmond, H. Feilden, E. J. MacLean, A. W. Muir, R. Palin, D. C. Rees, M.-Q. Zhang* 275–280

A Novel Concept of Reversing Neuromuscular Block: Chemical Encapsulation of Rocuronium Bromide by a Cyclodextrin-Based Synthetic Host

Stichwörter: Cyclodextrine • Medizinische Chemie • Neuromuskuläre Blocker • Wirkstoff-Design • Wirt-Gast-Systeme

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 265–270

Ein dikationischer Makrocyclus mit zwei NH_2^+ -Zentren kann sich spontan in einen Bis(paraphenyl)[34]-Krone-10-Ring einschieben unter Bildung eines hoch geordneten, stabilen 1:1-Komplexes, der sowohl in Lösung als auch im Festkörper vorliegt (siehe Bild). Die Bildung dieser Überstruktur, in der die gemittelten Ebenen der beiden Makrocyclen fast senkrecht zueinander stehen, zeigt, wie die Supramolekulare Chemie die „kovalente“ Synthese beim Aufbau von Durchdringungsverbindungen unterstützen kann, die nicht als Catenane oder Rotaxane zu klassifizieren sind.



S.-H. Chiu, A. R. Pease, J. F. Stoddart,* A. J. P. White, D. J. Williams* . 280–284

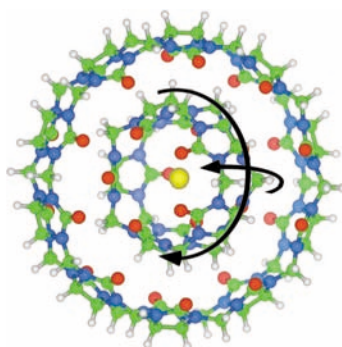
A Ring-in-Ring Complex

Stichwörter: Kronenverbindungen • Molekulare Erkennung • Selbstorganisation • Wasserstoffbrücken

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 270–274



Konzentrische rotierende und präzedierende Makrocyclen: Einer Kristallstrukturanalyse des Einschlusskomplexes von Cucurbit[5]uril in Cucurbit[10]uril zufolge sind die beiden Makrocyclen konzentrisch, aber nicht koaxial, und ganz im Innern befindet sich ein Chloridion (siehe Bild). Beide Ringe bewegen sich in Lösung relativ zueinander, wie NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Die Rotation und Präzession des inneren Rings im äußeren lässt das Bild eines „molekularen Gyroskops“ zu.



A. Day,* R. J. Blanch,* A. P. Arnold,
S. Lorenzo, G. R. Lewis,
I. Dance 285–287

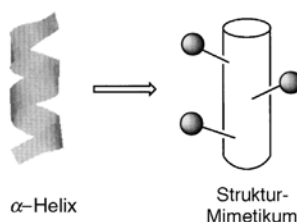
A Cucurbituril-Based Gyroscop:
A New Supramolecular Form

Stichwörter: Molekulare Maschinen •
Nanostrukturen • Selbstorganisation •
Supramolekulare Chemie •
Wirt-Gast-Systeme

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 275–277



Gewissermaßen als Stachel des Virus HIV-1 dient das Transmembranprotein gp41; mit seiner Hilfe erfolgt die Zellfusion zwischen HIV-1 und der Zielzelle, was das Eindringen des Virus in die Zielzelle ermöglicht. Eine Inhibierung dieses Prozesses wurde bei mikromolaren Konzentrationen mit einem niedermolekularen Proteinmimetikum erreicht, das Struktur motive einer α -helicalen Region von gp41 imitiert (siehe schematische Darstellung).



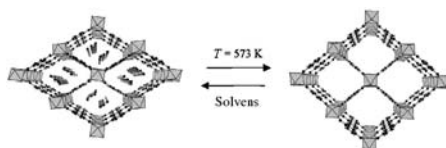
J. T. Ernst, O. Kutzki, A. K. Debnath,
S. Jiang, H. Lu,
A. D. Hamilton* 288–291

Design of a Protein Surface Antagonist
Based on α -Helix Mimicry: Inhibition of
gp41 Assembly and Viral Fusion

Stichwörter: HIV • Proteine •
Proteinmimetika • Wirkstoff-Design

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 278–281

Atmende Festkörper: Die Vanadocarboxylate MIL-47as (links) und MIL-47 (rechts) weisen großporige Strukturen auf, zusammengesetzt aus unendlichen Ketten eckenverknüpfter $V^{III}O_4(OH)_2^-$ (MIL-47as) und $V^{IV}O_6$ -Oktaeder (MIL-47), die durch starre Terephthalat-Ionen verbunden sind. Der schematisch dargestellte reversible Adsorptions/Desorptionsprozess lässt sich als Atmungsbewegung der Struktur auffassen. Die Kombination aus magnetischen Metalloxid-Einheiten und der Gegenwart der π -Elektronen im Terephthalat-Gerüst führt zu bemerkenswerten Eigenschaften; die Néel-Temperatur liegt mit 95 K recht hoch.



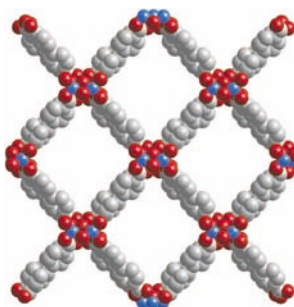
K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou,*
G. Férey 291–294

A Breathing Hybrid Organic–Inorganic
Solid with Very Large Pores and High
Magnetic Characteristics

Stichwörter: Carboxylatliganden •
Magnetische Eigenschaften •
Mikroporöse Materialien • Organisch-
anorganische Hybridverbindungen •
Vanadium

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 281–284

Hochporöse Strukturen durch unendliche Koppelung von Zn-O-C-Sekundärbaueinheiten (SBUs) bilden das Grundmotiv der neuartigen metallorganischen Gerüste (MOFs) der Zusammensetzung $[Zn_3(OH_2)(X)_2] \cdot 4DEF \cdot 2H_2O$ (siehe Bild, MOF-69A: $X = 4,4'$ -Biphenyldicarboxylat; MOF-69B: $X = 2,6$ -Naphthalindicarboxylat; $DEF = N,N'$ -Diethylformamid). Die Bildung von Catenanstrukturen, die häufig in niedrigen Porositäten resultiert, wird aufgrund der unendlichen Struktur der SBUs verhindert.



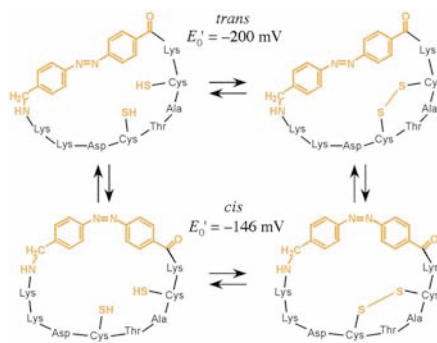
N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim,
M. O’Keeffe, O. M. Yaghi* ... 294–297

Infinite Secondary Building Units and
Forbidden Catenation in Metal-Organic
Frameworks

Stichwörter: Carboxylatliganden •
Copolymerisationen •
Durchdringungsstrukturen •
Sekundärbaueinheiten • Zeolithanaloga •
Zink

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 284–287

Der Konformationsübergang des Disulfid-verbrückten bicyclischen Peptids (siehe Abbildung) und des entsprechenden reduzierten monocyclischen Peptids wird durch Photoisomerisierung der Azobenzolgruppe ausgelöst und ist verantwortlich für deutliche Unterschiede im Redoxverhalten. Diese können genutzt werden, um in vitro die Rückfaltungsgeschwindigkeit und -effizienz der oxidativen Faltung von reduzierter und denaturierter RNase als Modellprotein zu photomodulieren.



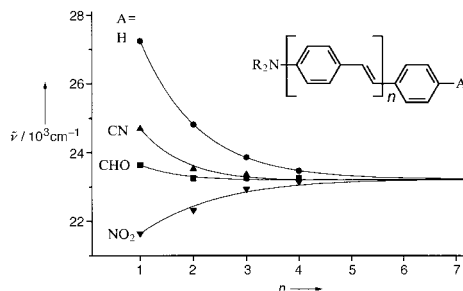
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 289–292

A. Cattani-Scholz, C. Renner, C. Cabrele, R. Behrendt, D. Oesterheld, L. Moroder* 299–302

Photoschaltbare cyclische Bis(cysteiny)peptide katalysieren die oxidative Proteinfaltung

Stichwörter: Azoverbindungen • Isomerisierungen • Konformationsanalyse • Peptide • Redoxchemie

Hypso- oder bathochrom? In Abhängigkeit von der Acceptorgruppe ($A = H, CN, CHO, NO_2$) ändern sich Lage und Intensität des Absorptionsmaximums bei einer Reihe von substituierten Oligo(phenylenvinylene) (siehe Bild). Ausmaß und Richtung der Verschiebung (hypso- oder bathochrom) werden, gestützt auf semiempirische Rechnungen, auf gegenläufige Einflüsse der Konjugationslänge und des Ladungstransfers zurückgeführt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 292–295

H. Meier,* J. Gerold, H. Kolshorn, W. Baumann,* M. Bletz 302–306

Oligo(phenylenvinylene) mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution

Stichwörter: Absorption • Donor-Acceptor-Systeme • Konjugation • Oligomere • Semiempirische Rechnungen

124 Silberatome und 57 Selenidliganden enthält der Clusterkomplex $[Ag_{124}Se_{57}(SePrBu_2)_4Cl_6(tBu_2P(CH_2)_3PrBu_2)_{12}]$. Er hat Abmessungen von etwa 3 nm. Das Selenteilgerüst (siehe Bild) zeigt einen schalenartigen Aufbau mit einem Frank-Kasper-Polyeder (rot) im Zentrum. Außer der Struktur dieses Komplexes werden auch die von drei kleineren Silber-Selen-Clusterkomplexen beschrieben.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 300–304

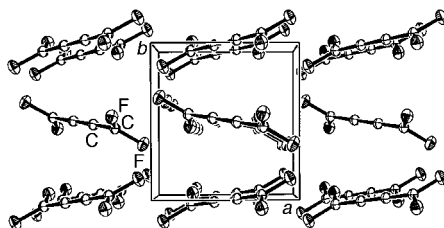
D. Fenske,* T. Langetepe 306–310

Synthesen und Strukturen der Silber-Selen-Clusterkomplexe

$[Ag_4(SePr)_4(dppm)_2]$, $[Ag_8(SeEt)_8(dppp)]_\infty$, $[Ag_{28}Se_6(SeNBu)_{16}(dppp)_4]$ und $[Ag_{124}Se_{57}(SePrBu_2)_4Cl_6(tBu_2P(CH_2)_3PrBu_2)_{12}]$

Stichwörter: Clusterverbindungen • Festkörperstrukturen • Nanopartikel • Selen • Silber

Trotz seiner hohen Instabilität gelang die Kristallzüchtung und die röntgenographische Charakterisierung des Cumulens 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien, das im festen Zustand eine Fischgrätenanordnung einnimmt (siehe Bild). Aus experimentellen und berechneten Ladungsdichteverteilungen ergibt sich erwartungsgemäß, dass die zentrale Doppelbindung kürzer ist und eine höhere Ladungsdichte aufweist als die beiden äußeren Bindungen.



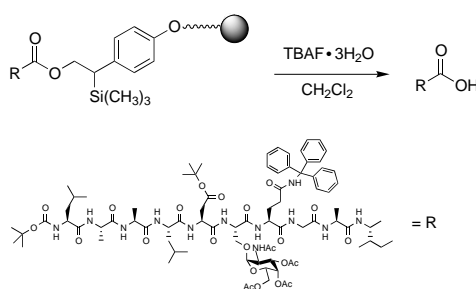
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 296–299

A. Bach, D. Lentz,* P. Luger,* M. Messerschmidt, C. Olesch, M. Patzschke 311–314

Kristallstrukturanalyse von 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien und experimentelle Bestimmung der Ladungsdichte von 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien

Stichwörter: Ladungsdichte • C-C-Kupplungen • Cumulene • Festkörperstrukturen • Röntgenbeugung

Zur Verankerung von Carbonsäuren eignet sich der neue, mit Fluorid spaltbare (2-Phenyl-2-trimethylsilyl)ethyl-Linker. Die Spaltung mit Tetraäthylammoniumfluorid (TBAF)-Trihydrat in CH_2Cl_2 unter nahezu neutralen Bedingungen liefert die entsprechenden Peptide und Glycopeptide in hoher Ausbeute und Reinheit unter Erhaltung der Aspartatstrukturen und den meisten gebräuchlichen Schutzgruppen (siehe Schema).



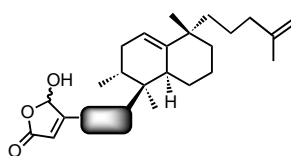
M. Wagner, H. Kunz* 315–319

Der (2-Phenyl-2-trimethylsilyl)ethyl (PTMSEL)-Linker – ein neuer, mit Fluorid spaltbarer Anker für die Festphasensynthese von geschützten Peptiden und Glycopeptiden

Stichwörter: Festphasensynthesen • Glycopeptide • Peptide • Schutzgruppen

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 317–321

Durch vielstufige Festphasensynthesen können Naturstoffe und ihre Analoga erfolgreich hergestellt werden. So wurde eine Reihe Analoga (siehe Bild) des Protein-Phosphatase-Inhibitors Dysidiol an der festen Phase in 8–12 linearen Stufen mit Gesamtausbeuten von 6–27 % synthetisiert. Die Analoga zeigten bemerkenswerte Antitumoraktivität in Zell-Assays.



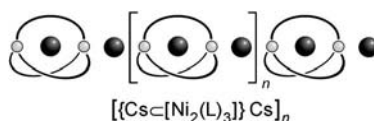
D. Brohm, S. Metzger, A. Bhargava, O. Müller, F. Lieb, H. Waldmann* 319–323

Naturstoffe sind biologisch validierte Startpunkte im Strukturraum zur Entwicklung von Substanzbibliotheken: Festphasensynthese von Analoga des Protein-Phosphatase-Inhibitors Dysidiol

Stichwörter: Festphasensynthesen • Kombinatorische Chemie • Naturstoffe • Proteine • Totalsynthesen

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 307–311

Ein molekularer, aus selbstkomplementären Waggonen zusammengesetzter Zug (schematisch gezeigt) ist das Ergebnis der Reaktion catecholaterverbrückter Bis-1,3-diketone mit Nickelacetat in Gegenwart eines Überschusses an Cäsiumionen. Markantes Merkmal dieser Konstruktion ist ein in ihr verlaufender oxoverbrückter Metallstrang.



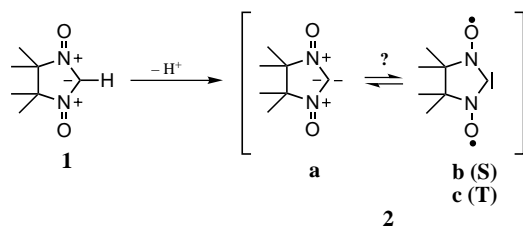
R. W. Saalfrank,* H. Maid, N. Mooren, F. Hampel 323–326

Durch Selbstorganisation zu hybriden Metallacoronaten oder eindimensionalen, oxoverbrückten Metallsträngen – Koordinationszahl-gesteuerte Produktbildung

Stichwörter: Kupfer • Metallacryptate • Nickel • Oxoverbrückte Metallstränge • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 304–307

Durch Deprotonierung des Nitronylnitrosoniumkations 1 wurde das Dinitroxidcarben 2 in Lösung hergestellt (siehe Schema, S = Singulett, T = Triplett). 2 ist das erste Beispiel für eine neue Klasse selbstumpolungsfähiger Carbene, für die die elektronischen Konfigurationen 2a–c diskutiert werden. Von 2a abgeleitete, stabile Übergangsmetallkomplexe wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert.



R. Weiss,* N. Kraut 327–329

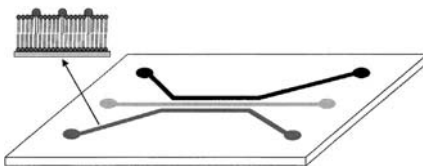
Dinitroxidcarbene, eine neue Klasse selbstumpolungsfähiger Carbene: Herstellung in Lösung und Stabilisierung in Übergangsmetallkomplexen

Stichwörter: Carbenliganden • Palladium • Radikale • Selbstumpolung

Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 311–314

Selektiv funktionalisierte mikrometergroße Kompartimente

aus festkörperunterstützten Lipiddoppelschichten (siehe schematische Darstellung) wurden nach einem neuen Verfahren hergestellt. Diese Kompartimente eignen sich hervorragend zur optischen und rasterkraftmikroskopischen Untersuchung von Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 314–316

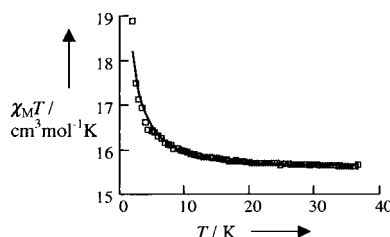
S. Künneke, A. Janshoff* 330–332

Rasterkraftmikroskopische In-situ-Detektion von molekularen Erkennungsreaktionen an mikrostrukturierten Lipidmembransegmenten

Stichwörter: Biosensoren • Lipide • Molekulare Erkennung • Rastersondenverfahren • Softlithographie

**Eine intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung**

(siehe Graphik) wurde erstmals bei einem zweikernigen Gadoliniumkomplex nachgewiesen, der vier Carboxylatbrücken aufweist. Eine ähnliche Wechselwirkung wurde bei einem zweikernigen Erbiumkomplex beobachtet, aber, infolge der Depopulierung der angeregten Stark-Zustände, nur bei sehr tiefen Temperaturen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 323–325

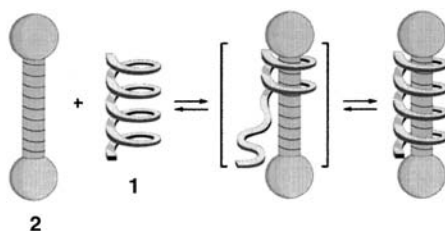
J.-P. Costes,* J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodème, M. Verelst 333–335

Unprecedented Ferromagnetic Interaction in Homobinuclear Erbium and Gadolinium Complexes: Structural and Magnetic Studies

Stichwörter: Koordinationschemie • Lanthanoide • Magnetische Eigenschaften

**Ein dynamischer Bindungsmechanismus**

ermöglicht die Assoziatbildung des hantelförmigen Liganden **2** mit helicalen gefalteten Oligo(*m*-phenylenethynylenen) **1** (siehe Schema). Die Assoziationskonstanten hängen von der Länge des Oligomers ab, wobei man die höchsten Werte für das Icosamer und das Docosamer findet. Die Oligomere nehmen helicale Konformationen ein, die formkomplementär zu **1** sind; kürzere und längere Oligomere weisen um etwa eine Größenordnung kleinere Assoziationskonstanten auf.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 325–328

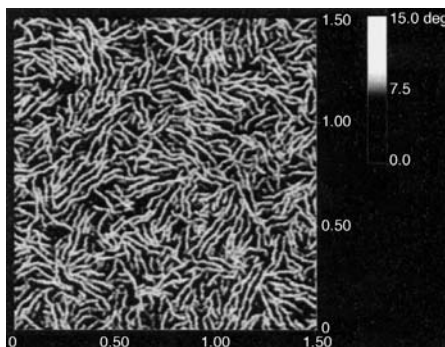
A. Tanatani, T. S. Hughes, J. S. Moore* 335–338

Foldamers as Dynamic Receptors: Probing the Mechanism of Molecular Association between Helical Oligomers and Rodlike Ligands

Stichwörter: Chiralität • Foldamere • Molekulare Erkennung • Selbstorganisation • Wirt-Gast-Systeme

**Einfach durch Wechsel des Lösungsmittels**

oder durch andere Bedingungen beim Verdampfen lassen sich die physikalischen Eigenschaften von Polythiophen-Blockcopolymeren und Polyurethanelastomeren gezielt beeinflussen. Die hier beschriebenen Copolymere zeigen hohe Leitfähigkeit sowie ausgezeichnete mechanische und Filmeigenschaften, sodass sich daraus Nanodrähte mit Längen im Mikrometerbereich herstellen lassen (siehe Rasterkraftmikroskopie-Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 329–332

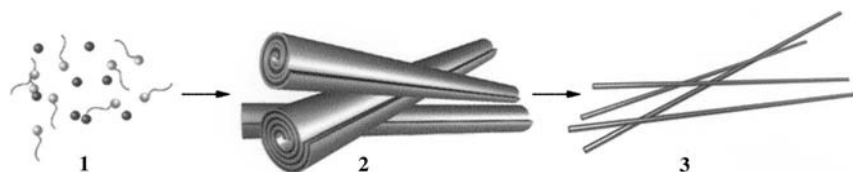
J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough* 339–342

Tuning the Electrical Conductivity and Self-Assembly of Regioregular Polythiophene by Block Copolymerization: Nanowire Morphologies in New Di- and Triblock Copolymers

Stichwörter: Leitfähige Materialien • Nanostrukturen • Polymere • Selbstorganisation • Thiophene



Makroskopische Mengen einheitlicher Wolfram-Nanodrähte 3 mit Durchmessern von 20 bis 80 nm und Längen zwischen 5 und 30 μm entstehen bei einer einfachen Vakuumpyrolyse lamellarer Komposite aus WO_4^{2-} -Ionen und Cetyltrimethylammonium(CTA^+)-Tensidionen. Die lamellaren Komposite bildeten sich aus Aggregaten von CTA-WO_4 -Ionenpaaren (**1**). Zylindrische Rollen **2** sind vermutlich das erste Pyrolyseprodukt; damit ist die carbothermische Reaktion räumlich begrenzt, was zur Bildung der Nanodrähte führt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 333–335

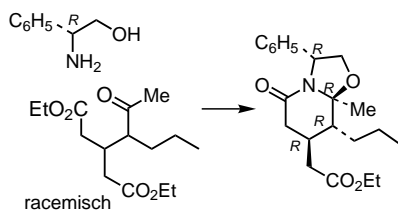
Y. D. Li,* X. L. Li, Z.-X. Deng,
B. C. Zhou, S. S. Fan, J. W. Wang,
X. M. Sun 343–345

From Surfactant–Inorganic
Mesosstructures to Tungsten Nanowires

Stichwörter: Lamellare Strukturen •
Nanostrukturen • Tenside • Wolfram



Enantiotope Estergruppen werden desymmetrisiert bei der Cyclodehydrierung prochiraler δ -Oxodiester mit (*R*)-Phenylglycinol. Diese Reaktion lässt sich auch auf racemische δ -Oxodiester erweitern, die in einem Tandemprozess aus dynamischer kinetischer Racematspaltung und diastereoselektiver Differenzierung reagieren (siehe Schema). Die erhaltenen bicyclischen Lactame sind präparativ nützlich für die Herstellung pharmakologisch bedeutsamer enantiomerenreiner Piperidinderivate.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 335–338

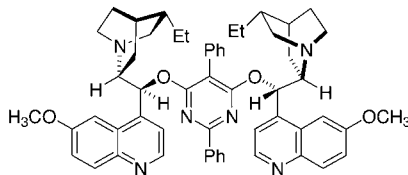
M. Amat,* M. Cantó, N. Llor, V. Ponzo,
M. Pérez, J. Bosch 345–348

Dynamic Kinetic Resolution and
Desymmetrization of Enantiotopic
Groups by Cyclodehydration of Racemic
or Prochiral δ -Oxoesters with
(*R*)-Phenylglycinol: Enantioselective
Synthesis of Piperidines

Stichwörter: Diastereoselektivität •
Dynamische kinetische
Racematspaltung • Lactame •
Stickstoffheterocyclen •
Synthesemethoden



Den Mechanismus kennt man noch nicht, aber jedenfalls katalysiert das gezeigte modifizierte Biscinchona-Alkaloid die hoehenantioselektive 1,4-Addition von Thiolen an cyclische Enone ausgezeichnet. Selektivitäten zwischen 93 und >99% *ee* wurden bei der Addition von 2-Thionaphthol an sechs- bis neungliedrige Enone erzielt.



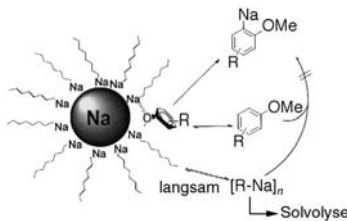
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 338–340

P. McDaid, Y. Chen, L. Deng* 348–350

A Highly Enantioselective and General
Conjugate Addition of Thiols to Cyclic
Enones with an Organic Catalyst

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Cinchona-Alkaloide • Enone •
Michael-Additionen • Thiole

Fein dispergiertes metallisches Natrium in Kombination mit einem Alkylchlorid RCl kann Organolithiumreagentien in der *ortho*-Metallierung aromatischer Verbindungen ersetzen (siehe Schema). Die in situ erzeugte Base wird in dem Maß, in dem sie gebildet wird, verbraucht, was Wurtz-Kupplungen, die übliche Nebenreaktion, verhindert und die Handhabung und Lagerung von hochreaktiven Alkylnatriumbasen umgeht. Die Reaktionsbedingungen sind mild, die Reaktion lässt sich leicht in großem Maßstab durchführen, und die benötigten Reagentien sind preiswert.



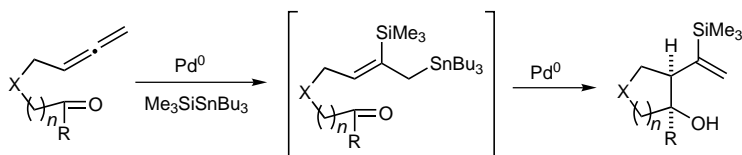
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 340–343

A. Gissot, J.-M. Becht, J. R. Desmurs,
V. Pèvère, A. Wagner,*
C. Mioskowski* 350–353

Directed *ortho*-Metalation, a New Insight
into Organosodium Chemistry

Stichwörter: Metallierung • Natrium •
Substituenteneffekte •
Synthesemethoden

Zwei in einem: Die Palladium-katalysierte regio- und diastereoselektive Silastannylierung von Allenylaldehyden und -ketonen und nachfolgende Allyladdition an die Carbonylgruppe führen zu *cis*-Cycloalkanolen (siehe Schema; $n = 1, 2$; $R = H, CH_3$; $X = NTs, O, C(CO_2Et)_2$ usw.). Dieser Tandemprozess erfordert nur einen einzigen Katalysator und kann bei einheitlich konstanter Temperatur durchgeführt werden.



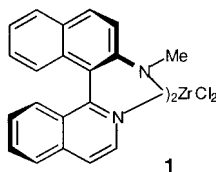
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 343–345

S.-K. Kang,* Y.-H. Ha, B.-S. Ko, Y. Lim, J. Jung 353–355

Palladium-Catalyzed Regio- and Diastereoselective Tandem Silastannylation/Allyl Addition of Allene Aldehydes and Allene Ketones: Synthesis of *cis* Cyclopentanol and Cyclohexanol

Stichwörter: Allene • Allylverbindungen • Cyclisierungen • Homogene Katalyse • Silastannylierung

Die Binaphthyl-Familie bekommt Zuwachs: Die IAN-Amine sind rasch synthetisierbare und konfiguratativ stabile N,N-Liganden auf Binaphthylbasis, die Zr^{IV} mit bemerkenswerter Diastereoselektivität komplexieren, wobei C_2 -symmetrische 2:1-Komplexe des Typs **1** entstehen. Obwohl die Liganden als Racemat eingesetzt werden, sind sie im bevorzugt gebildeten Komplex homochiral.



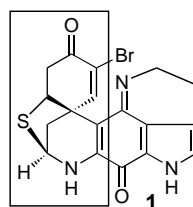
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 345–348

S. B. Cortright, J. N. Johnston* 355–358

IAN-Amines: Direct Entry to a Chiral C_2 -Symmetric Zirconium(IV) β -Diketamine Complex

Stichwörter: Biaryle • N-Liganden • Zirkonium

Eine elegante und effiziente Methode zum Aufbau der charakteristischen Schwefel-überbrückten Einheit der marinen antitumoralen Discorhabdin-Alkaloide wurde entwickelt. Durch Anwendung dieser Methode gelang die erste Totalsynthese von (\pm)-Discorhabdin **1**.



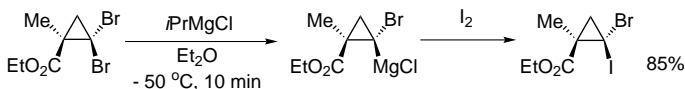
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 348–350

H. Tohma, Y. Harayama, M. Hashizume, M. Iwata, M. Egi, Y. Kita* 358–360

Synthetic Studies on the Sulfur-Cross-Linked Core of Antitumor Marine Alkaloid, Discorhabdins: Total Synthesis of Discorhabdin A

Stichwörter: Alkaloide • Schwefelheterocyclen • Spiroverbindungen • Stickstoffheterocyclen • Totalsynthesen

Dank einer I-Mg- oder Br-Mg-Austauschreaktion gelang erstmals die Synthese Ester-funktionalisierter Cyclopropylmagnesiumderivate, darunter Magnesiumcarbenoide, in hoher Ausbeute. Diese Magnesiumreagentien sind konfiguratativ stabil und reagieren stereoselektiv mit Elektrophilen (siehe Schema).



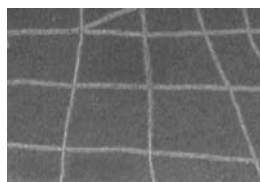
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 351–352

V. A. Vu, I. Marek, K. Polborn, P. Knochel* 361–362

Preparation of New Functionalized Cyclopropylmagnesium Reagents

Stichwörter: Carbenoide • Halogen-Metall-Austausch • Kleinringssysteme • Magnesium • Stereoselektivität

Nanonetze: Aus einer Suspension von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (single-walled carbon nanotubes; SWNTs) wurden elektrisch leitende Gitter mit 8 bis 14 Knotenpunkten (siehe Bild) erhalten. Die entscheidenden Strukturparameter dieser „Miniaturschaltkreise“ wurden hauptsächlich durch chemisch gesteuerte Selbstorganisation, nicht so sehr durch lithographische Musterbildung, erreicht. Alle Arbeitsschritte wurden unter Normalbedingungen ausgeführt.



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 353–356

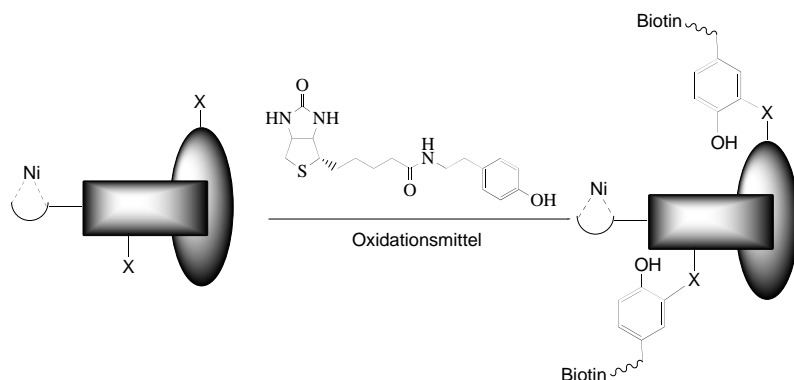
M. R. Diehl, S. N. Yaliraki, R. A. Beckman, M. Barahona, J. R. Heath* 363–366

Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks

Stichwörter: Leitfähige Materialien • Nanoröhren • Nanostrukturen • Selbstorganisation



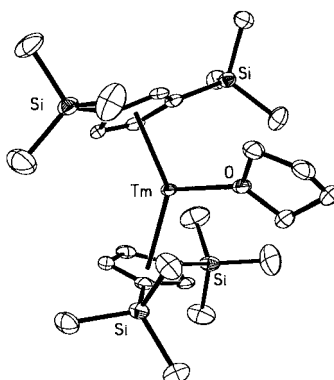
Eine nützliche Methode zur Identifizierung der Bindungspartner von Proteinen: Der Komplex aus Ni^{II} mit dem Tripeptid $\text{NH}_2\text{-Gly-Gly-His}$ (oder mit His_6) vermittelt die Biotinylierung von Proteinen durch eine oxidativ ausgelöste Reaktion (siehe schematische Darstellung).



Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 356–359



Dank der richtigen Wahl der Lösungsmittel, des Liganden ($[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]^-$) und der Reaktionsbedingungen konnte das erste Tm^{II} -Metalloccen isoliert und strukturell charakterisiert werden (siehe Bild). Am Beispiel des in situ gebildeten Dy^{II} -Ions, das N_2 unter Bildung des $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-N}_2$ -Komplexes $[[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Dy}]_2\text{N}_2$ reduziert, konnte bestätigt werden, dass sich derartige Reaktionen nicht unter Stickstoff durchführen lassen, sondern erst in einer noch „inerteren“ Atmosphäre gelingen.



F. Amini, T. Kodadek,*
K. C. Brown* 366–369

Protein Affinity Labeling Mediated by Genetically Encoded Peptide Tags

Stichwörter: Affinitätsmarkierung • Biotinylierung • Nickel • Oxidationen • Proteine

W. J. Evans,* N. T. Allen,
J. W. Ziller 369–371

Expanding Divalent Organolanthanide Chemistry: The First Organothulium(II) Complex and the In Situ Organodysprosium(II) Reduction of Dinitrogen

Stichwörter: Cyclopentadienylliganden • Dysprosium • Lanthanoide • Metallocene • Thulium



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).

* Korrespondenzautor



Beschleunigt publizierte Zeitschriften

Die REM-Bilder wurden von Dr. Peter Herter aufgenommen, das Titelbild wurde von Gesine Schulte entworfen und gestaltet (beide Max-Planck-Institut für Molekulare Physiologie Dortmund).



BÜCHER

Inhalt

Was die Welt zusammenhält	Heiner Müller-Krumbhaar, Hermann-Friedrich Wagner	<i>W.-C. Pilgrim</i> 373
Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications	John D. Wright, Nico A. J. M. Sommerdijk	<i>U. Schwarz</i> 374
Chemometrik	Klaus Danzer, Hartmut Hobert, Christoph Fischbacher, Kay-Uwe Jagemann	<i>M. von Löwis</i> 375
Biotechnology	Christoph W. Sensen	<i>H. Kubinyi</i> 375
Membrane Technology in the Chemical Industry	Suzana Pereira Nunes, Klaus-Viktor Peinemann	<i>G. Maier</i> 376
Colour Chemistry	R. M. Christie	<i>G. Seybold</i> 377
Computational Chemistry	David Young	<i>F. M. Bickelhaupt</i> 377



WEB SITES

http://www.sbu.ac.uk/water/	Großartige Wasserwelt	<i>R. Ludwig</i> 379
---	-----------------------	----------------------------

SERVICE

• VIPs	206	• Stichwortregister	380
• Inhalt der Schwestern- Zeitschriften der <i>Angewandten</i>	217–219	• Autorenregister	381
• Stellenangebote	A11	• Vorschau	382

Heft 1, 2002 wurde am 4. Januar online veröffentlicht.

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse
und alle deutschen ab 1998
finden Sie im WWW unter
<http://www.angewandte.de>