

## Web Sites

- <http://www.dnafdb.org/dnafdb/> 503 Von Mendel zum post-genomischen Zeitalter A. Marx

## Bücher

- Organometallics in Synthesis 504 Manfred Schlosser N. Krause
- Global Environmental Change 505 Ronald E. Hester, Roy M. Harrison J. Hahn

## Highlights

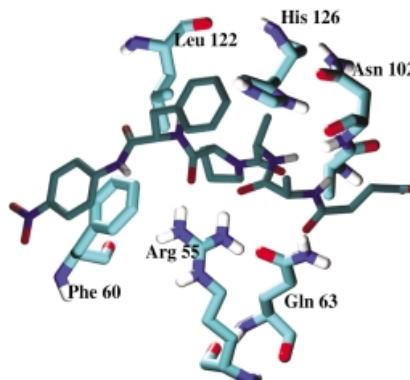
### Peptidbindungsisomerisierung

J. Fanghanel\* 506–508

Enzymatische Katalyse der Peptidyl-Prolyl-Bindungsrotation: Sind die Bildung des Übergangszustands und die Enzymdynamik direkt gekoppelt?

**Stichwörter:**

Cyclophilin · Enzymkatalyse · Moleküldynamik · PPIasen · Proteine



**Bei der Beantwortung der Titelfrage helfen** die Ergebnisse von Eisenmesser et al. zur Cyclophilin-18-katalysierten Peptidyl-Prolyl-*cis/trans*-Isomerisierung. Hier werden sie vorgestellt und mit bereits publizierten Daten zum Katalysemechanismus dieser Enzymklasse verknüpft. Für einige der im aktiven Zentrum des Enzyms gelegenen Aminosäureseitenketten (siehe Bild) konnte gezeigt werden, dass sie entweder an der Substratbindung oder an der Bildung des Übergangszustands beteiligt sind.

## Kurzaufsätze

### Protein-Mikroarray-Verfahren

D. S. Wilson, S. Nock\* 510–517

Protein-Mikroarray-Technologie – Prinzipien und neuere Entwicklungen

**Stichwörter:**

Immunassays · Mehrfachanalysen · Proteine · Proteomik · Wirkstoff-Design

**Klein und schnell:** Das Miniaturisieren und Parallelisieren von Protein-Arrays ermöglicht die gleichzeitige Messung von Wechselwirkungen zwischen Proteinen und zahlreichen Analyten in einer kleinen biologischen Probe. Diese Mikroarrays bestehen aus zahlreichen, etwa 50–200  $\mu\text{m}$  großen Punkten mit oberflächengebundenen Proteinen (siehe Bild). Der Durchsatz von Proteomanalysen lässt sich somit drastisch erhöhen.



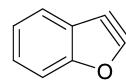
## Aufsätze

### Didehydroaromaten

H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander\* 518–546

100 Jahre Didehydroaromaten

**Stichwörter:**  
Arine · Cyclisierungen · Endiine · Matrixisolation · Quantenchemie



1



2



3

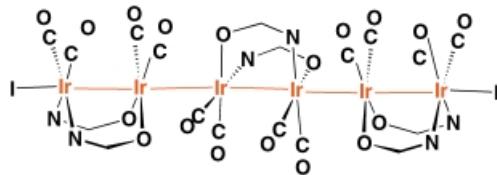


4

**100 Jahre nach der Postulierung** des ersten Didehydroaromaten (Didehydrobenzofuran 1) befindet sich dieses Gebiet in stürmischerer Entwicklung als jemals zuvor. Insbesondere die Entdeckung der Endiin-Cytostatika hat einer Renaissance der Arin-Chemie Vorschub geleistet. Trotz

bedeutender Fortschritte in den letzten Jahren bleiben viele Fragen nach wie vor unbeantwortet, sodass die Didehydroaromaten – Stammsysteme siehe 2–4 – auch zukünftig Gegenstand anhaltenden Interesses bleiben dürften.

## Zuschriften



**Elektronen in Ketten:** Eine Kette aus sechs Iridiumatomen (siehe Bild) mit der mittleren Oxidationszahl +1.33 findet sich im Komplex  $\text{HH,HT,HH-}[\text{Ir}_6(\mu\text{-OPy})_6(\text{I})_2\text{-}(\text{CO})_{12}]$  ( $\text{Opy} = 2\text{-Pyridonat}$ ,  $\text{H} = \text{head}$ ,

$\text{T} = \text{tail}$ ). Dieser Komplex ist ein neues Bindeglied in der elektronischen Sequenz, die die zweikernigen  $\text{Ir}^{\text{I}}$ - und  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Komplexe verbindet.

## Ketten aus Metallatomen

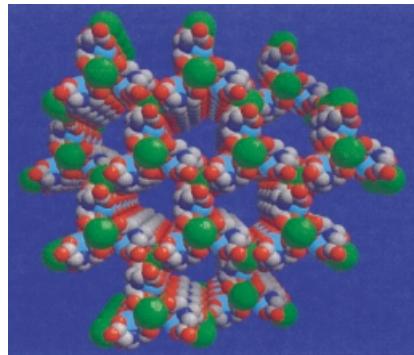
C. Tejel, M. A. Ciriano,\* B. E. Villarroya,  
J. A. López, F. J. Lahoz,  
L. A. Oro\* **547–550**

A Hexanuclear Iridium Chain

## Stichwörter:

Elektronenstruktur · Iridium ·  
Kettenstrukturen · Metall-Metall-  
Wechselwirkungen · N,O-Liganden

**Wasserknappheit:** Die Strukturen der dreidimensionalen Koordinationspolymere  $\{[\text{M}_2(\text{Cu}_3(\text{Iminodiacetat})_6)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{M} = \text{La}$  (**1**),  $\text{Nd}$  (**2**) und  $\text{Eu}$  (**3**)) enthalten Wassermoleküle, die sich in den Kanälen der Gitterstruktur befinden (siehe Bild). Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität zeigen, dass das Wirtgitter intakt bleibt, wenn der Gast Wasser entfernt wird. Die Hydratisierung der dehydrierten La- und Eu-Spezies führt zu Polymeren, die nur fünf Wassermoleküle pro Polymerseinheit enthalten, was mit einer Änderung der Bindungseigenschaften der Wassermoleküle einhergeht.



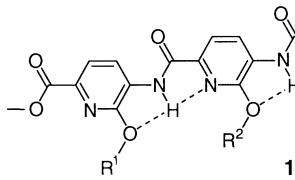
## Nanoporöse Koordinationspolymere

Y.-P. Ren, L.-S. Long,\* B.-W. Mao,  
Y.-Z. Yuan, R.-B. Huang,  
L.-S. Zheng **550–553**

Nanoporous Lanthanide–Copper(II) Coordination Polymers: Syntheses and Crystal Structures of  $\{[\text{M}_2(\text{Cu}_3(\text{Iminodiacetat})_6)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{M} = \text{La, Nd, Eu}$ )

## Stichwörter:

Kupfer · Lanthanoide · Nanostrukturen ·  
Polymere · Strukturaufklärung



**Die Verhinderung des programmierten Zelltods** durch das antiapoptotische Protein Bcl-xL, das an die BH3-Domäne des

proapoptotischen Proteins Bak bindet, spielt bei mehreren Arten von Krebs eine Rolle. Ein kompetitiver Assay und Bindungsstudien haben ergeben, dass das Polyamidgerüst **1**, das auf der Grundlage eines gezielten Strukturdesigns synthetisiert wurde, die Bindung von Bcl-xL an die BH3-Domäne beeinflussen kann.

## Protein-Protein-Wechselwirkungen

J. T. Ernst, J. Becerril, H. S. Park, H. Yin,  
A. D. Hamilton\* **553–557**

Design and Application of an  $\alpha$ -Helix-Mimetic Scaffold Based on an Oligoamide-Foldamer Strategy: Antagonism of the Bak BH3/Bcl-xL Complex

## Stichwörter:

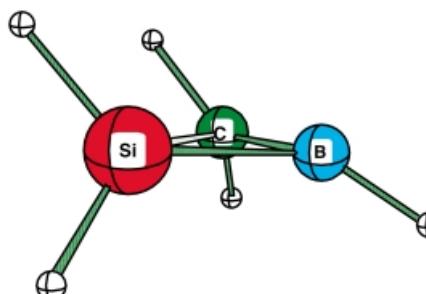
Amide · Helicale Strukturen ·  
Peptidmimetika · Proteine ·  
Proteinmodelle

## Pyramidal koordinierte Boratome

K. T. Giju, A. K. Phukan,  
E. D. Jemmis\* **557–560**

Stabilization of Tricoordinate Pyramidal Boron: Theoretical Studies on CBSiH<sub>5</sub>, BSi<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CBGeH<sub>5</sub>, and CBSnH<sub>5</sub>

**Stichwörter:**  
Bor · Computerchemie ·  
Dichtefunktionalrechnungen ·  
Kleinringsysteme



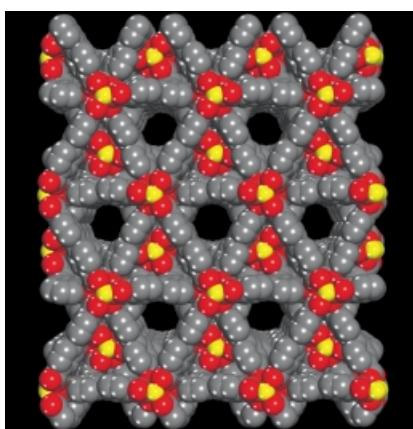
**Die Entdeckung neuartiger Pyramiden:** CBSiH<sub>5</sub>, BSi<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CBGeH<sub>5</sub> und CBSnH<sub>5</sub> wurden mithilfe von theoretischen Untersuchungen charakterisiert. Die vier Verbindungen haben jeweils ein pyramidal dreifach koordiniertes Boratom (siehe Struktur) als Minimum auf ihren Potentialflächen. Das Ausmaß dieser Pyramidalisierung und die für die Inversion durch die planare Ebene benötigte Energie hängen von den Substituenten am Boratom ab.

## „Flaschenschiff-Photochemie“

L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang,  
D. H. Olson, N. J. Turro,  
J. Li\* **560–564**

IRPM-1: A Recyclable Nanoporous Material Suitable for Ship-In-Bottle Synthesis and Large Hydrocarbon Sorption

**Stichwörter:**  
Cobalt · Koordinationspolymere ·  
Photochemie · Wirt-Gast-Systeme ·  
Zeolithanaloga



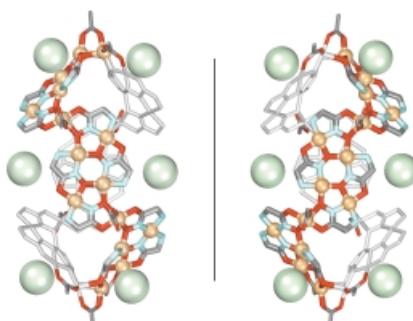
**Kleine Fenster, aber riesige Hohlräume** kennzeichnen die neuartige metallorganische mesoporöse Struktur IRPM-1, die ein Durchdringungsnetzwerk mit einzigartigen offenen Kanälen aufweist (siehe Bild). IRPM-1 hat zudem eine hohe Sorptionskapazität für große Kohlenwasserstoffe und zeigt besonders gute Größen/Form-selektivität bei der Photolyse von *ortho*-Methyldibenzylketon. Eine reversible Strukturumwandlung zwischen IRPM-1 und einem nichtporösen Material ist möglich, die es erlaubt, die Reaktionsprodukte vollständig zu isolieren.

## Chirale Metallahelicate

J. A. Johnson, J. W. Kampf,  
V. L. Pecoraro\* **564–567**

The Preparation of a Double Metallahelicate Containing 28 Copper Atoms

**Stichwörter:**  
Helicale Strukturen · Kupfer ·  
Makrocyclen · Selbstorganisation ·  
Supramolekulare Chemie



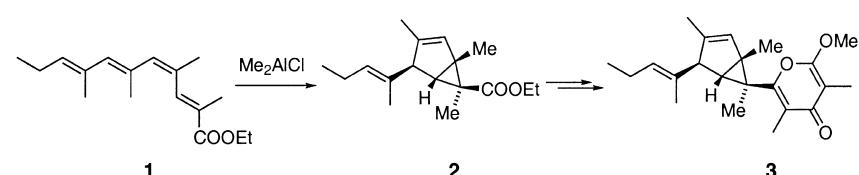
**L- oder D-Norvalinhydroxamsäuren** bilden in einstufigen Reaktionen mit Acetat-, Chlorid- und Cu<sup>II</sup>-Ionen selbstorganisierte Metallahelicate, die zwanzig asymmetrische Kohlenstoff- und vier asymmetrische Metallzentren enthalten. Es wurden enantiomerenreine Komplexe von über 3 nm Länge isoliert, die aus doppelsträngigen helicalen Oligomeren mit entweder P- oder M-Helizität bestehen (siehe Bild).

## Lewis-Säuren in der Totalsynthese

A. K. Miller, D. Trauner\* **567–570**

Total Synthesis of (±)-Photodesoxytridachione through a Lewis Acid Catalyzed Cyclization

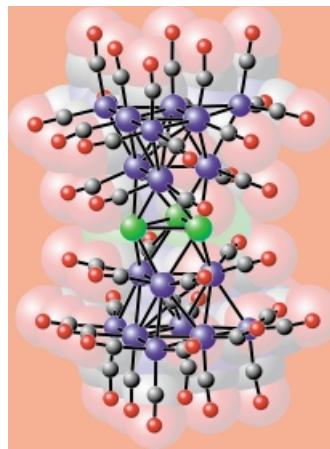
**Stichwörter:**  
Cyclisierungen · Cycloadditionen ·  
Homogene Katalyse · Lewis-Säuren ·  
Totalsynthesen



**Konzertiert oder schrittweise?** Die kurze Totalsynthese des aus Mollusken isolierten Polypropionats Photodesoxytridachion (3) gelang mit einer Lewis-Säure-katalysierten Cyclisierung des Tetraen-

esters 1 zum Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivat 2 als Schlüsselschritt. Der stereochemische Verlauf der Cyclisierung ist sowohl mit einem schrittweisen als auch mit einem konzertierten Mechanismus in Einklang.

**Sandwiche mit Palladiumfüllung:** Die Reaktion von  $[\text{Os}_{10}(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{24}]^{2-}$  mit  $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$  führt zum Osmium-Palladium-Cluster  $[\{\text{N}(\text{PPh}_3)_2\}_2 \cdot \{\text{Os}_{18}\text{Pd}_3(\mu_6\text{-C})_2(\text{CO})_{42}\}]$ , der unter vergleichbaren Clustern die bislang meisten Metallzentren aufweist. Eine Röntgenstrukturanalyse brachte die hier gezeigte „Metallsandwich“-Struktur hervor, bei der zwei  $\text{Os}_9$ -Einheiten durch einen dreieckigen  $\text{Pd}_3$ -„Subcluster“ verbunden sind. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden fünf reversible Reduktionswellen beobachtet.



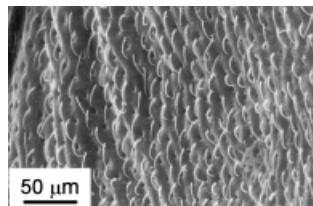
### Osmium-Palladium-Cluster

K.-F. Yung, W.-T. Wong\* — 571–573

$[\{\text{N}(\text{PPh}_3)_2\}_2 \cdot \{\text{Os}_{18}\text{Pd}_3(\mu_6\text{-C})_2(\text{CO})_{42}\}]$ : An Osmium–Palladium Mixed-Metal High-Nuclearity Carbonyl Cluster

### Stichwörter:

Clusterverbindungen · Elektrochemie · Osmium · Palladium · Redoxchemie



**Die Oxidation von Silan** mit Wasserstoffperoxid auf der Oberfläche filigran strukturierter biologischer Proben führt zur

Bildung einer dünnen Silicatschicht. Nach dem Entfernen der Probe durch Calcinieren erhält man einen exakten, ausschließlich anorganischen Abdruck der Originalstruktur (hier die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Silicatreplika eines Fliegenflügels). Damit ist die Konservierung empfindlicher archäologischer Proben in greifbare Nähe gerückt.

### Biomimetische Materialien durch CVD

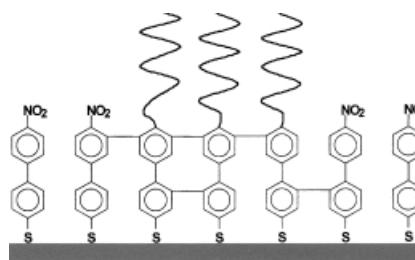
G. Cook, P. L. Timms, C. Göltner-Spickermann\* — 575–577

Exakte Replikation biologischer Strukturen durch chemische Gasphasenabscheidung

### Stichwörter:

Beschichtungen · Biomimetika · CVD (chemical vapor deposition) · Replikation · Silicate

**Die Kombination von Selbstorganisation und Lithographie** ermöglicht die Bildung von strukturierten Polymerbürsten im Mikrometer- und auch Nanometerbereich. Durch chemische Lithographie wurden selbstorganisierte Monoschichten aus Biphenylthiolen hergestellt und diese selektiv mithilfe der oberflächeninitiierten Polymerisation zu strukturierten Polymerbürsten (siehe Bild) umgesetzt.



### Strukturierte Polymerbürsten

U. Schmelmer, R. Jordan,\* W. Geyer, W. Eck, A. Gölzhäuser,\* M. Grunze, A. Ulman — 577–581

Oberflächeninitiierte Polymerisation auf selbstorganisierten Monoschichten: strukturierte Polymerbürsten auf der Mikrometer- und Nanometerskala

### Stichwörter:

Azoverbindungen · Lithographie · Polymere · Polymerisationen · Selbstorganisation

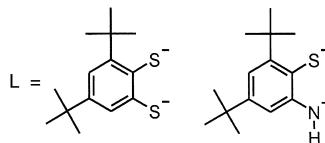
## Radikal anionenkomplexe

P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian,  
E. Bothe, K. Hildenbrand, T. Weyhermüller,  
K. Wieghardt\* **581 – 585**

Koordinierte *o*-Dithio- und  
*o*-Iminothiobenzosemichinonat(1-)– $\pi$ -  
Radikale in  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L}^{\cdot})](\text{PF}_6)$ -Komplexen

### Stichwörter:

Elektronenstruktur · Palladium · Platin ·  
Radikalliganden · S-Liganden



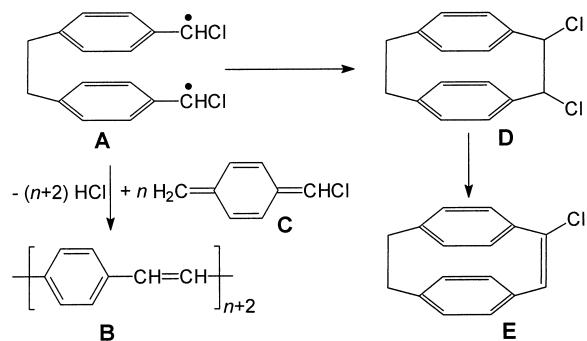
**Reversible ligandenzentrierte Einelektro-**  
**nenoxidation** von quadratisch-planaren  
Neutralkomplexen von Palladium(II) und

Platin(II),  $[\text{M}(\text{bpy})(\text{L}^{\cdot})]$  ( $\text{bpy} = \text{Bipyridin}$ ,  $\text{L}^{\cdot}$ : siehe Bild), führt zu den paramagneti-  
schen Komplexen  $[\text{M}(\text{bpy})(\text{L}^{\cdot})]^{\pm}$ . Damit  
gelang es, die Existenz von S,S-koordi-  
nierten *o*-Dithiobenzosemichinonat(1-)– $\pi$ -  
Radikalionen zweifelsfrei nachzuwei-  
sen.

## Polymerisationsmechanismen

J. Wiesecke, M. Rehahn\* **585 – 589**

[2.2]Paracyclophane mit definiertem  
Substitutionsmuster – Schlüsselverbin-  
dungen zum mechanistischen Verständ-  
nis der Gilch-Reaktion zu Poly(*p*-pheny-  
lenvinylenen)



### Stichwörter:

Cyclophane · Gilch-Reaktion · Polymere ·  
Radikalreaktionen ·  
Reaktionsmechanismen

**Als wichtigste Nebenprodukte** bei der  
Gilch-Reaktion zum Poly(*p*-phenylenviny-  
len) (PPV, **B**) wurden die beiden [2.2]Pa-  
racyclophane **D** und **E** identifiziert. Deren  
Entstehung weist darauf hin, dass die

Bildung von PPV über eine radikalische  
Polymerisation von **C** verläuft, die durch  
Diradikale **A** ausgelöst wird. Das alternativ  
diskutierte anionische Kettenwachstum  
kann ausgeschlossen werden.

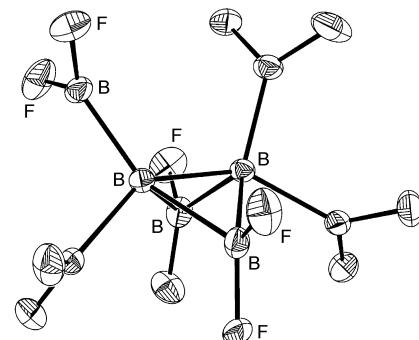
## Strukturen von Polyborfluoriden

J. A. J. Pardoe, N. C. Norman,  
P. L. Timms,\* S. Parsons,\* I. Mackie,  
C. R. Pulham,  
D. W. H. Rankin **591 – 593**

The Surprising Structures of  $\text{B}_8\text{F}_{12}$  and  
 $\text{B}_{10}\text{F}_{12}$

**Stichwörter:**  
Bor · Brückenliganden ·  
Clusterverbindungen · Fluoride ·  
Strukturaufklärung

**Instabil, reaktiv und gelb:** Mehr als 30  
Jahre nahm man an, dass  $\text{B}_8\text{F}_{12}$  als  
 $\text{B}_2(\text{BF}_2)_6$  mit einer Struktur ähnlich der des  
Diborans vorliege, doch wurde jetzt eine  
kurze, zentrale B-B-Bindung nachgewie-  
sen. Darüber befinden sich zwei verbrückende  
 $\text{BF}_2$ -Gruppen, die durch intramo-  
lekulare F···B-Wechselwirkungen aus der  
Ebene herausgedrückt werden. Die B-  
( $\mu$ - $\text{BF}_2$ )-Bindungen sind lang und – über-  
raschenderweise – asymmetrisch, doch  
Rechnungen bestätigen, dass diese  
Struktur dem Molekül eigen ist.





**Unsolvatisierte Hydridederivate**  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{LnH}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ho}$ ) sind aus den *ansa*-Lanthanoidocen-Komplexen *rac*- $[\{\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2\}\text{Ln}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)]$  durch eine neuartige  $[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]/[\text{H}]$ -Umwandlung zugänglich, die durch Di-

isobutylaluminiumhydrid (DIBAH) vermittelt wird (siehe Schema;  $\text{R} = \text{SiHMe}_2$ ). Die Molekülstruktur des THF-Addukts entspricht einem „Flyover“-Dimer der Zusammensetzung  $[\{\text{Y}(\text{thf})\}_2\{\mu_2\}(\eta^5\text{-2-Me-C}_9\text{H}_5)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-2-Me-C}_9\text{H}_5)\}_2(\mu_2\text{-H})_2$ .

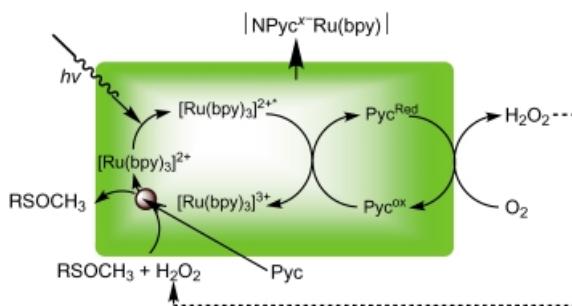
### Amid/Hydrid-Umwandlung

M. G. Klimpel, P. Sirsch, W. Scherer,  
R. Anwander\* 594–597

DIBAH-Mediated Amide/Hydride Transformation in *ansa*-Lanthanidocene(III) Complexes

#### Stichwörter:

DIBAH · Holmium · Hydride · Metallocene · Silylamine · Yttrium



Eine heterogene Nafion-Membran, die Bleiruthenat-Pyrochlor (Pyc) und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bezeichnet als  $|\text{NPyc}^x\text{-Ru}(\text{bpy})|$ ) enthält, katalysiert photochemisch die selektive Oxidation

organischer Sulfide in Gegenwart von  $\text{O}_2$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Intermediat (siehe Schema;  $\text{R} = \text{Ph, PhCOCH}_3, \text{PhOCH}_3$ ).

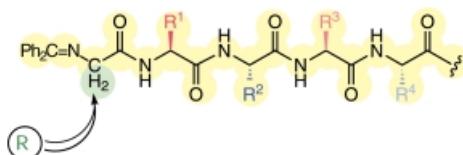
### Photokatalytische Oxidationen

J.-M. Zen,\* S.-L. Liou, A. S. Kumar,  
M.-S. Hsia 597–599

An Efficient and Selective Photocatalytic System for the Oxidation of Sulfides to Sulfoxides

#### Stichwörter:

Heterogene Katalyse · Membranen · Photochemie · Ruthenium · Sulfoxidierung



Unter nahezu vollständigem Chiralitäts- transfer gelang die Alkylierung am N- Terminus kleiner Schiff-Basen-aktivierter Peptide unter milden Phasentransferbedingungen und mit fein abgestimmten chiralen quartären Ammoniumsalzen als

Katalysatoren. Durch wiederholte Verlängerung und Alkylierung am N-Terminus sind so nichtnatürliche Oligopeptide mit hoher Selektivität zugänglich (siehe Bild).

### Stereoselektive Alkylierungen

T. Ooi, E. Tayama,  
K. Maruoka\* 599–602

Highly Stereoselective N-Terminal Functionalization of Small Peptides by Chiral Phase-Transfer Catalysis

#### Stichwörter:

Alkylierungen · Asymmetrische Katalyse · Peptide · Phasentransferkatalyse · Synthesemethoden



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](http://www.angewandte.de) oder [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).

# 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** 604

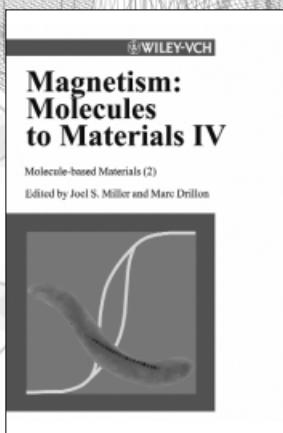
**Autorenregister** 605

**Inhalt der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten** 606

**Bezugsquellen** A11–A14

**Vorschau** 607

# Magnetism: Molecules to Materials



**J.S. MILLER**, University of Utah, Salt Lake City, USA; **M. DRILLON**, Inst. de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, France (Eds.)

**John Wiley & Sons, Ltd.**  
Baffins Lane Chichester, West Sussex, PO 19 1UD, UK  
Fax: +44 (0)1243-775878

**WILEY**

As a depository of contemporary knowledge on key topics related to magnetism, this open series of volumes provides a much-needed comprehensive overview of this growing interdisciplinary field. In topical reviews written by foremost scientists trends and recent advances focusing on the correlations between electronic structure and magnetic properties are explained in a clear and detailed way. The balance between theory and experiment within this series will guide advanced students and specialists alike to this research area. It will help evaluate own experimental observations and serve as a base for the design of new magnetic materials. A unique reference work, indispensable for everyone concerned with the phenomena of magnetism!

#### Reviews for Volume II:

“...presents a good ... current overview of an active and diverse research area.”  
*Journal of the American Chemical Society*

#### NEW: **Magnetism: Molecules to Materials IV**

Molecule-based Materials (2)

2002. XI, 492 pp. 300 fig. HC

€ 159.-/£ 95.-/US\$ 125.-

3-527-30429-0

#### **Magnetism: Molecules to Materials III**

Nanosized Magnetic Materials

2001. XV, 388 pp. 209 fig. 14 tab. HC

€ 139.-/£ 80.-/US\$ 125.-

3-527-30302-2

#### **Magnetism: Molecules to Materials II**

Molecule-Based Materials

2001. XIV, 489 pp. 323 fig. 43 tab. HC

€ 159.-/£ 95.-/US\$ 125.-

3-527-30301-4

#### **Magnetism: Molecules to Materials I**

Models and Experiments

2001. XVI, 437 pp. 270 fig. 33 tab. HC

€ 139.-/£ 80.-/US\$ 125.-

3-527-29772-3

**WILEY-VCH** · P.O. Box 10 11 61 · 69451 Weinheim,  
Germany · Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail:  
[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) · <http://www.wiley-vch.de>

**WILEY-VCH**