

Die folgenden Artikel sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Volltext, Early View.

F. F. Kneisel, M. Dochnahl, P. Knochel*:

Nucleophile Katalyse der Iod-Zink-Austauschreaktion: Synthese von hochfunktionalisierten Diarylzinkverbindungen

DOI: 10.1002/ange.200353316

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, H. O. Stumpf,* M. A. Novak, L. Ricard, R. Ruiz-García, E. Rivière, Y. Journaux*:

A Cu^{II}Co^{II} Metallocyclophane-Based Metamagnet with a Corrugated Brick Wall Sheet Architecture

DOI: 10.1002/ange.200352604

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

H. Chun, D. Kim, D. N. Dybtsev, K. Kim*:

Metal–Organic Replica of Fluorite Built with an Eight-Connecting Tetranuclear Cadmium Cluster and a Tetrahedral Four-Connecting Ligand

DOI: 10.1002/ange.200353139

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

D. Liu, S. Choi, B. Chen, R. J. Doerksen, D. J. Clements, J. D. Winkler, M. L. Klein, W. F. DeGrado*:

Nontoxic Membrane-Active Antimicrobial Arylamide Oligomers

DOI: 10.1002/ange.200352791

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

L. J. Gooßen,* J. Paetzold:

Decarbonylierende Heck-Olefinierung von Enolestern: ein salzfreier und umweltfreundlicher Zugang zu Vinylarenen

DOI: 10.1002/ange.200352357

Online veröffentlicht: 29. Januar 2004

L. Hogg, D. A. Leigh,* P. J. Lusby, A. Morelli, S. Parsons, J. K. Y. Wong:

A Simple General Ligand System for Assembling Octahedral Metal–Rotaxane Complexes

DOI: 10.1002/ange.200353186

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

Beiträge, die von zwei Gutachtern oder der Redaktion als sehr wichtig oder sehr dringlich eingestuft werden, werden nach Erhalt der Endfassung umgehend redigiert, korrigiert und elektronisch publiziert. Solange keine Seitenzahlen für die Beiträge vorliegen, sollten sie wie folgt zitiert werden:

Autor(en), *Angew. Chem.*, Online-Publikationsdatum, DOI.

Autoren

Carl Djerassi erhält Bundesverdienstkreuz _____ **794**

Thorsten Bach mit Novartis Award ausgezeichnet _____ **794**

Peptid-Preis an Dieter Seebach und Stephan Kent _____ **794**

Bücher

The Chemistry of Phenols _____ **796**

Zvi Rappoport

rezensiert von S. R. Waldvogel

Modern Methods of Drug Discovery _____ **797**

Alexander Hillisch, Rolf Hilgenfeld

rezensiert von N. Heinrich

Organolithiums in Enantioselective Synthesis _____ **798**

David M. Hodgson

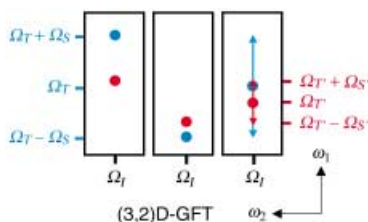
rezensiert von B. Goldfuss

Highlights

Strukturaufklärung

B. Simon, M. Sattler* _____ **800–804**

Biomolekulare NMR-Spektroskopie auf der Überholspur

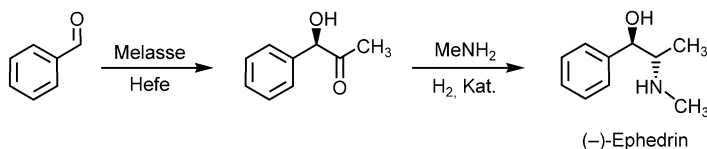


Erheblich Zeit sparen lässt sich, wenn die Dimensionalität mehrdimensionaler NMR-Experimente reduziert wird. Für alle Fälle, in denen nicht das Signal-Rausch-Verhältnis zeitbestimmend ist, sondern die Auflösung in den indirekten Dimensionen, verspricht die kürzlich vorgestellte GFT-NMR-Spektroskopie (siehe Bild) Abhilfe, vor allem bei der Bestimmung der räumlichen Struktur von Proteinen.

Aufsätze

Industrielle Chemie

M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher,
B. Hauer,* M. Keßeler, R. Stürmer,
T. Zelinski _____ 806–843



Eine wichtige Grundlage für die pharmazeutische Industrie ist die Verfügbarkeit enantiomerenreiner Zwischenstufen wie Aminosäuren, Aminoalkohole, Amine, Alkohole und Epoxide in großem Maß-

stab. Hier werden industriell relevante Synthesen dieser Intermediate vorgestellt, die sowohl auf chemischen als auch auf enzymatischen und fermentativen Prozessen beruhen (siehe Schema).

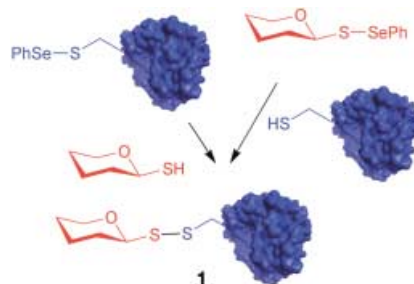
Industrielle Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Zwischenprodukten

Zuschriften

Glycoproteine

D. P. Gamblin, P. Garnier, S. van Kasteren,
N. J. Oldham, A. J. Fairbanks,
B. G. Davis* _____ 846–851

Glyco-SeS: Selenenylsulfide-Mediated Protein Glycoconjugation—A New Strategy in Post-Translational Modification

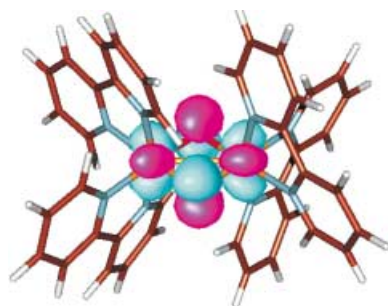


Ortsselektive Glycosylierung durch Se-S-vermittelte Anbindung führte ohne großen Überschuss der Kohlenhydratverbindung zur effizienten Bildung einer Vielzahl von Konjugaten **1**. Durch diese konvergente Methode wurde eine Heptasaccharid-Glycan-Selektivität eingeführt und eine mehrfache ortsselektive chemische Glycosylierung von Proteinen erzielt. Ein chemisch Cys-glycosyliertes Protein wurde enzymatisch hergestellt.

Dichtefunktionalrechnungen

A. Ghosh,* E. Tangen, E. Gonzalez,
L. Que, Jr.* _____ 852–856

Models of High-Valent Intermediates of Non-Heme Diiron Alkane Monooxygenases: Electronic Structure of a Bis(μ -oxo)diiron(IV) Complex with Locally Low-Spin Metal Centers

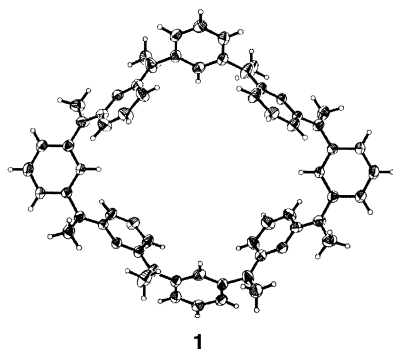


Einblick in die Elektronenstruktur hoch-valenter Zwischenstufen mit dem rautenförmigen $\{\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2\}$ -Kern mit lokalen Low-Spin- Fe^{IV} -Zentren wurde durch DFT-Rechnungen erhalten. Diese werden nitridverknüpften Häm-Dimeren auf der gleichen Metalloxidationsstufe gegenübergestellt. Solche Zwischenstufen können in Katalyzyklen von Dieisen-Alkan-Monooxygenasen wie AlkB auftreten.

Fulleren-Komplexe

M.-X. Wang,* X.-H. Zhang,
Q.-Y. Zheng _____ 856–860

Synthesis, Structure, and [60]Fullerene Complexation Properties of Azacalix[m]-arene[n]pyridines

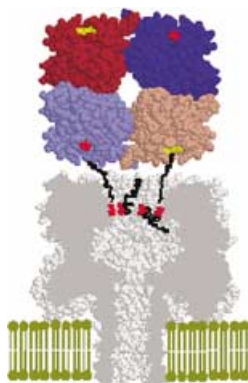


Bemerkenswert stabil sind die Komplexe von Azacalix[4]aren[4]pyridin **1** mit C_{60} und C_{70} ($K_s = 70\,680 \pm 2060$ bzw. $136\,620 \pm 3770 \text{ M}^{-1}$). Verbindung **1** und das kleinere Homologe Azacalix[2]-aren[2]pyridin sind einfach zugänglich. Im Festkörper liegen sie in einer 1,2,3-*partial-cone*-Konformation bzw. in einer stark verdrehten 1,3-*alternate*-Konformation vor.

Protein-Ligand-Wechselwirkungen

S. Howorka,* J. Nam, H. Bayley,
D. Kahne ————— 860–864

Stochastic Detection of Monovalent and
Bivalent Protein–Ligand Interactions

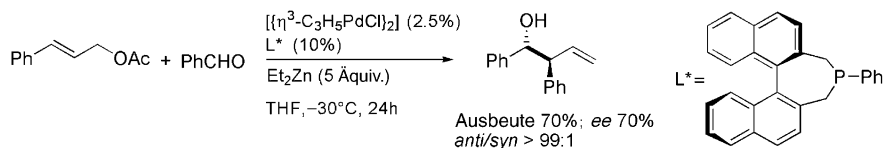


Valenzstudien an Einzelmolekülen: Die Bindungskinetik eines tetravalenten Lectins kann auf Einzelmolekülniveau unter Verwendung von Proteinporen untersucht werden, die mit bis zu sieben Kohlenhydrat-Liganden modifiziert wurden. Die Bindung des Lectins an die Pore (siehe Molekülmodell) erzeugt kurze und lange reversible Blockaden des Einzelkanalstroms, die als monovalente bzw. divalente Bindungsereignisse interpretiert werden.

Enantioselektive Allylierungen

G. Zanoni,* S. Gladiali, A. Marchetti,
P. Piccinini, I. Tredici,
G. Vidari ————— 864–867

Enantioselective Catalytic Allylation of
Carbonyl Groups by Umpolung of
 π -Allyl Palladium Complexes



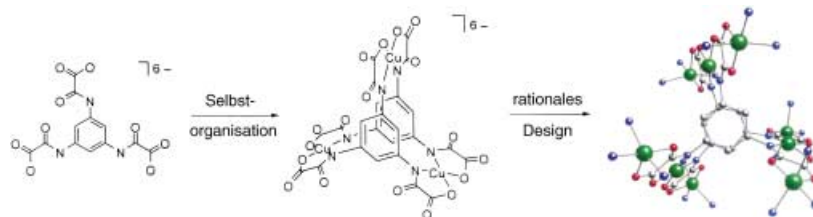
Diethylzink vermittelt die asymmetrische Allylierung von Aldehyden durch Umpolung eines π -Allyl-Palladiumkomplexes. Untersuchungen mit unterschiedlichen Palladiumquellen und chiralen Monophosphanliganden zeigen, dass die

Abgangsgruppe einen drastischen Effekt auf die Enantioselektivität hat. Die Produkte werden in zufriedenstellenden Ausbeuten mit bis zu 70% ee erhalten (siehe Schema).

Metallacyclopheane

X. Ottenwaelder, J. Cano, Y. Journaux,*
E. Rivière, C. Brennan, M. Nierlich,
R. Ruiz-García ————— 868–870

Rational Design of an Enneanuclear
Copper(II) Complex with a Metalla-
cyclophane Core



Trikupfer(II)- und Nonakupfer(II)-1,3,5-metallacyclopheane wurden durch kombinierte Selbstorganisation und stufenweise Komplexierung hergestellt (siehe

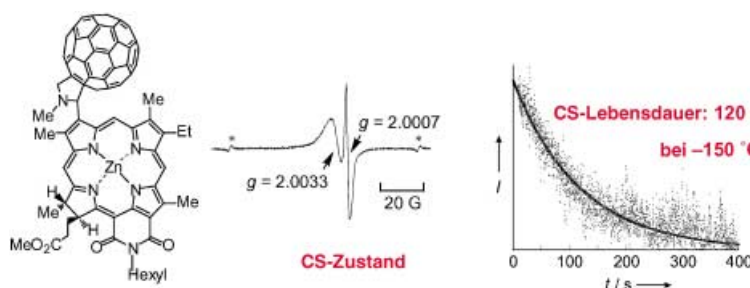
Schema). Beide Komplexklassen zeichnen sich durch ferromagnetische Kopplung über einen Spinpolarisationsmechanismus im Kern aus.



Intramolekularer Elektronentransfer

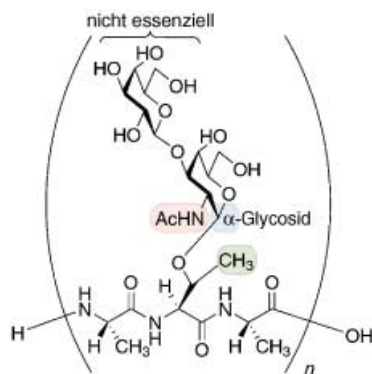
K. Ohkubo, H. Kotani, J. Shao, Z. Ou,
K. M. Kadish,* G. Li, R. K. Pandey,*
M. Fujitsuka, O. Ito,* H. Imahori,*
S. Fukuzumi* ————— 871–874

Production of an Ultra-Long-Lived Charge-Separated State in a Zinc Chlorin–C₆₀ Dyad by One-Step Photoinduced Electron Transfer



Ein sehr langlebiger Ladungstrennungszustand (CS-Zustand) wird durch Photoanregung einer Zinkporphyrin-Fullerendyade erzeugt. Zugrunde liegt ein einstufiger photoinduzierter Elektronen-

transfer, der anders als mehrstufige Elektronentransferprozesse ohne Energieverlust abläuft. Die Lebensdauer des CS-Zustands in gefrorenem Benzonitril bei -150°C beträgt 120 s (siehe Bild).



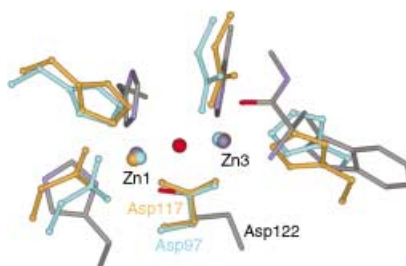
Winterfest: Die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Antifrost-Glycoproteinen (AFGPs) wurden durch chemische Synthese und Konformationsanalyse charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Art der Glycosylierung des Threonylrestes im Tripeptid essenziell für den Gefrierschutzeffekt ist (siehe Bild für die strukturellen Anforderungen von AFGPs).

Glycoproteine

Y. Tachibana, G. L. Fletcher, N. Fujitani, S. Tsuda, K. Monde, S.-I. Nishimura* — 874–880

Antifreeze Glycoproteins: Elucidation of the Structural Motifs That Are Essential for Antifreeze Activity

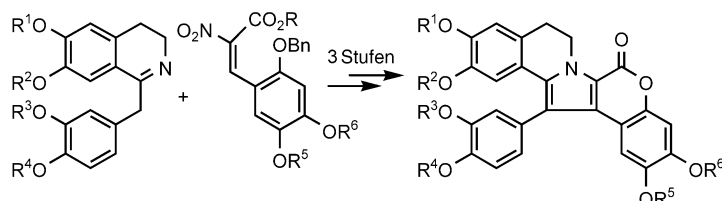
Starke Hemmer: Eine ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen den aktiven Zentren zweikerniger Aminopeptidasen und der dreikernigen Phospholipase C, die weder über ihre Sequenz noch über die Tertiärstruktur miteinander verwandt sind, wurde gefunden. Dies führte zur Entdeckung der Phospholipase-C-Inhibition durch α -Aminohydroxamsäuren, eine typische Gruppe von Aminopeptidase-Inhibitoren.



Inhibitoren aktiver Zentren

A. González-Roura, I. Navarro, A. Delgado, A. Llebaria,* J. Casas — 880–883

Disclosing New Inhibitors by Finding Similarities in Three-Dimensional Active-Site Architectures of Polynuclear Zinc Phospholipases and Aminopeptidasen



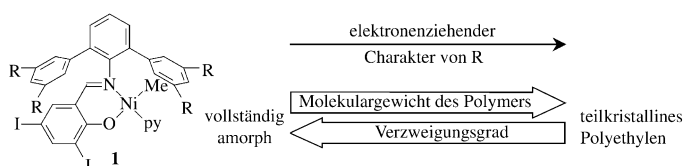
Lamellarine sind eine neue Klasse potenter nichttoxischer Inhibitoren der HIV-1-Integrase, die außerdem gegen Multi-drug-Resistenz in Krebszelllinien wirken. Ihre Synthese gelang ausgehend von zwei einfachen Verbindungen über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 60% (siehe

Schema). Der konvergente Synthesansatz enthält als Schlüsselschritt eine Michael-Addition/Ringschluss-Reaktion zum Aufbau des Pyrrolkerns und der für die folgende Lactonbildung benötigten Esterfunktion.

Alkaloid-Synthese

P. Ploypradith, C. Mahidol, P. Sahakitpichan, S. Wongbundit, S. Ruchirawat* — 884–886

A Highly Efficient Synthesis of Lamellarins K and L by the Michael Addition/Ring-Closure Reaction of Benzyldihydroisoquinoline Derivatives with Ethoxycarbonyl- β -nitrostyrenes



Ferngesteuert: Trotz ihrer Entfernung zum aktiven Zentrum haben Substituenten einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Komplex 1 bei

der Ethylenpolymerisation. Ein geeignetes Substitutionsmuster führt zu hochaktiven und stabilen Katalysatoren.

Katalytische Polymerisation

M. A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking* — 887–891

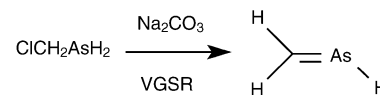
Remote Substituents Controlling Catalytic Polymerization by Very Active and Robust Neutral Nickel(II) Complexes

Organoarsenverbindungen

A. Chrostowska,* A. Dargelos, V. Lemierre,
J.-M. Sotiropoulos, P. Guenot,
J.-C. Guillemin* 891–893

First Synthesis and Characterization by
Mass Spectrometry and UV-Photoelectron
Spectroscopy of Methylenarsane

Durch eine Gas-Festkörper-Reaktion im
Vakuum (VGSR) wird unter Dehydrohalo-
genierung von gasförmigem Chlormethyl-
arsan an festem Natriumcarbonat das
instabile Methylenarsan erhalten (siehe
Schema), das in der Gasphase durch
Massenspektrometrie und UV-Photoelek-
tronenspektroskopie charakterisiert



werden konnte. Anhand dieses Beispiels
wird eine neue Methode zur Berechnung
von Ionisierungspotentialen vorgestellt.



Porphyrinoide

A. Srinivasan, T. Ishizuka,
H. Furuta* 894–897

Doubly N-Fused Pentaphyrin



Invertiert und anelliert: Nach einem
[3+2]-Ansatz wurde ein *meso*-Pentafluor-
phenyl-substituiertes Pentaphyrin synthe-
tisiert, das einen N-invertierten Pyrrolring
und zwei N-anellierte tricyclische Einhei-
ten aufweist. Das Bild zeigt die Struktur
im Kristall (F grün, N blau).

Organofluorverbindungen

X. Liu, M. Shimizu,*
T. Hiyama 897–900

A Facile Stereocontrolled Approach to CF₃-
Substituted Triarylethenes: Synthesis of
Panomifene



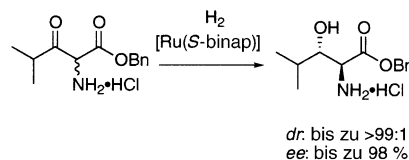
Die **stereoselektive Synthese** der Boronate
2 und ihre Pd-katalysierte Kreuzkupplung
öffnet einen einfachen und allgemeinen
Zugang zu CF₃-substituierten Triarylethen-
Derivaten **3**, in denen sich die CF₃- und
Ar³-Gruppen in *cis*-Stellung befinden. Das

Potenzial dieser neuen Methode zeigt die
Totalsynthese von Panomifen
(Ar¹=Ar³=Ph, Ar²=
4-(OHCH₂CH₂NHCH₂CH₂O)-C₆H₄).
Bpin = (Pinacolato)boryl.

Stereoselektive Hydrierungen

K. Makino, T. Goto, Y. Hiroki,
Y. Hamada* 900–902

Stereoselective Synthesis of
anti-β-Hydroxy-α-amino Acids through
Dynamic Kinetic Resolution



Asymmetrische anti-selektive Hydrierung
von α-Amino-β-ketoestern durch dynami-

sche kinetische Racematspaltung wurde
erstmals mit einem Ru-binap-Katalysator
realisiert. Die Reaktion ermöglicht die
Herstellung wichtiger *anti*-β-Hydroxy-α-
amino-säuren mit 74–98% *ee* und hohem
Diastereomerenverhältnis in sehr guten
Ausbeuten (siehe Schema; binap = 2,2'-
Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl).

Die geologische Langlebigkeit von *Lingula* (siehe Bild) spricht dafür, dass sich die leicht mineralisierte carbonatsubstituierte Fluorapatit(FAP)-Schale evolutionär gut angepasst hat. Entgegen früheren Untersuchungen wurde gezeigt, dass aus *Lingula* isolierte, lösliche Makromoleküle spezifisch die FAP-Kristallisation durch Destabilisierung einer amorphen Calciumphosphat-Vorstufe begünstigen.



Biomineralisierung

I. Lévêque, M. Cusack, S. A. Davis, S. Mann* — 903–906

Promotion of Fluorapatite Crystallization by Soluble-Matrix Proteins from *Lingula Anatina* Shells

Eine milde Methode zur Ni^0 -katalysierten Hydrodesulfamoylierung (siehe Schema, Weg B) von Arylsulfonamiden (**1**→**2**) mit $i\text{Pr}_2\text{Mg}$ oder $i\text{PrMgCl}$ als β -Hydrid-Transferquelle kann mit der gerichteten *ortho*-Metallierung (Wege A und C) zur Herstellung *meta*-substituierter Arene **2** kombiniert werden. Kreuzkupplungen mit Alkyl- und Aryl-Grignard-Reagentien ergeben disubstituierte Benzolderivate sowie Bi- und Terarylverbindungen.



Kreuzkupplungen

R. R. Milburn, V. Snieckus* — 906–909

The Tertiary Sulfonamide as a Latent Directed-Metalation Group: Ni^0 -Catalyzed Reductive Cleavage and Cross-Coupling Reactions of Aryl Sulfonamides with Grignard Reagents

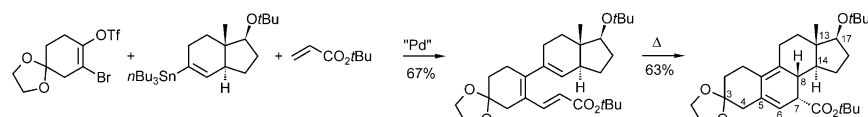


Eine gute Alternative zur Tosylgruppe (Ts) als Schutzgruppe für Amine ist *N*-*ortho*-Anisylsulfonyl (Ans), das unter milden reduktiven Bedingungen Ni^0 -katalysiert abgespalten werden kann (siehe Schema). Die *N*-Anisylisierung primärer Amine mit anschließender Alkylierung und Schutzgruppenabspaltung ermöglicht die Synthese einer Vielzahl sekundärer Amine.

Schutzgruppen

R. R. Milburn, V. Snieckus* — 910–912

ortho-Anisylsulfonyl as a Protecting Group for Secondary Amines: Mild Ni^0 -Catalyzed Hydrodesulfonylation



Tricyclische 1,3,5-Hexatriene wurden durch Stille- und Heck-Kupplungsreaktionen aus 4-substituierten 2-Bromcyclohexenyltriflaten, enantiomerenreinen Hexahydroindenylnastannanen und *tert*-Butylacrylat hergestellt. Das als Beispiel

gezeigte enantiomerenreine Steroid mit geschützten Funktionalitäten in 3-, 7- und 17-Position bildete sich aus dem Trien beim Erhitzen auf 220°C durch 6 π -Elektrocyclisierung.

Oligocyclische Diene

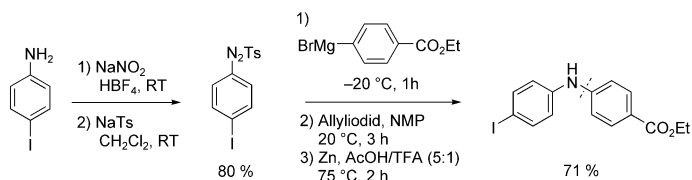
H. W. Sünneemann, A. de Meijere* — 913–915

Synthese substituierter Steroide und Steroidanaloga durch Stille-Heck-Kupplungssequenzen

Aminierungen

I. Sapountzis, P. Knochel* — 915–918

Eine generelle Aminierungsmethode durch Addition von polyfunktionalisierten Arylmagnesiumreagentien an Arylazotosylate



Eine Eintopf-Reaktionssequenz aus Grignard-Reaktion, Allylierung und Reduktion (siehe Schema) liefert neue funktionalisierte Diarylamine in guten Ausbeuten. Dabei werden Arylazotosylate, die einfach

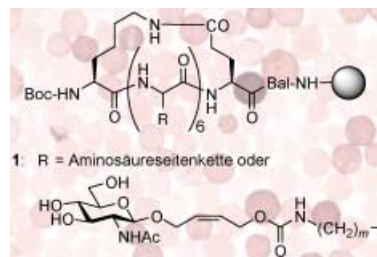
aus den Arylaminen hergestellt werden können, mit einer Vielzahl funktionalisierter Magnesiumverbindungen umgesetzt.

Bioorganische Chemie

V. Wittmann,* S. Seeberger — 918–921

Räumliches Screening cyclischer Neoglycopeptide: Identifizierung von polyvalenten Weizenkeimagglutinin-Liganden

Eine bis zu 619fach erhöhte Affinität zu dem Pflanzenlectin Weizenkeimagglutinin gegenüber *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) als Referenz weisen polyvalente Neoglycopeptide auf, die durch Screening einer räumlich diversen Bibliothek des Typs **1** identifiziert wurden. Dabei zeigt sich, dass nicht allein die Zahl der GlcNAc-Reste in den Liganden die Bindungsstärke bestimmt, sondern auch die Ligandenarchitektur von großer Bedeutung ist.



Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister _____ **924**

Autorenregister _____ **925**

**Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 922–923**

Vorschau _____ **927**