

Angewandte EarlyView®

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

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

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

DOI: 10.1002/ange.200353316

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

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^I Metallacyclophane-Based Metamagnet with a Corrugated Brick Wall Sheet Architecture

DOI: 10.1002/ange.200352604

Online veröffentlicht: 27. Januar 2004

L. J. Gooszen,* J. Paetzold:

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

DOI: 10.1002/ange.200352357

Online veröffentlicht: 29. Januar 2004

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

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

DOI: 10.1002/ange.200353139

Online veröffentlicht: 27. 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

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

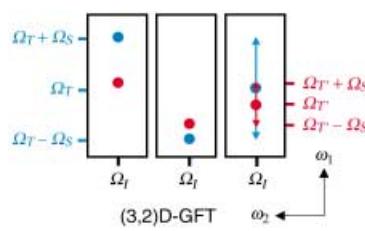
Highlights

Strukturaufklärung

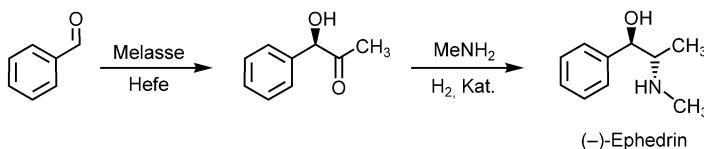
B. Simon, M. Sattler*

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

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).

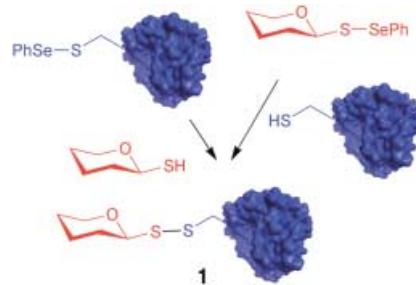
Industrielle Chemie

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

Industrielle Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Zwischenprodukten

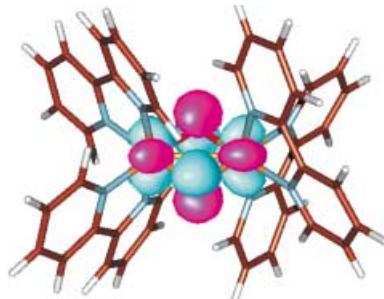
Zuschriften

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.

**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

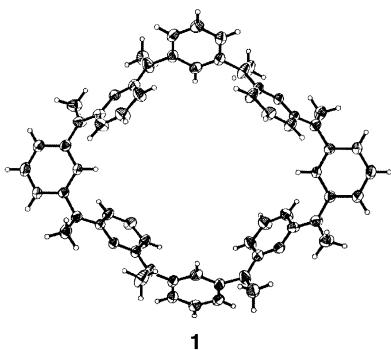


Einblick in die Elektronenstruktur hochvalenter Zwischenstufen mit dem rautenförmigen $\{\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2\}$ -Kern mit lokalen Low-Spin- Fe^{IV} -Zentren wurde durch DFT-Rechnungen erhalten. Diese werden nitridverknüpften Häm-Dimeren auf der gleichen Metalloxidationsstufe gegenübergestellt.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

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)diron(IV) Complex with Locally Low-Spin Metal Centers



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.

Fulleren-Komplexe

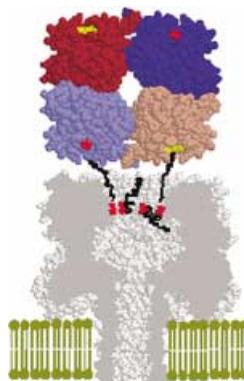
M.-X. Wang,* X.-H. Zhang,
Q.-Y. Zheng _____ 856–860

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

Protein-Ligand-Wechselwirkungen

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

Stochastic Detection of Monovalent and Bivalent Protein–Ligand Interactions

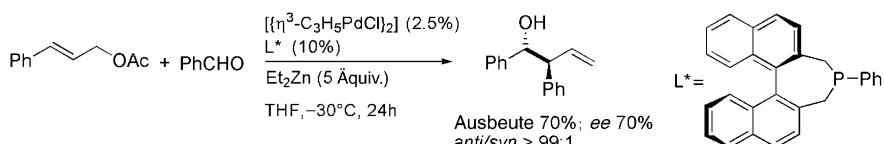


Valenzstudien an Einzelmolekülen: Die Bindungskinetik eines tetravalenten Lectins kann auf Einzelmolekül niveau untersucht werden, die mit bis zu sieben Kohlenhydrat-Liganden modifiziert wurden. Die Bindung des Lectins an die Pore (siehe Molekülmodell) erzeugt kurze und lange reversible Blockaden des Einzelkanalstroms, die als monovalente bzw. divalete 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



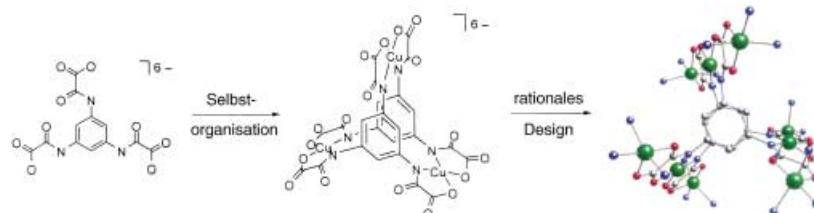
Diethylzink vermittelt die asymmetrische Allylierung von Aldehyden durch Umpolung eines π -Allyl-Palladiumkomplexes. Untersuchungen mit unterschiedlichen Palladiumquellen und chiralen Monophosphanliganden zeigen, dass die

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

Metallacyclopahne

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



Tri kupfer(II)- und Nonakupfer(II)-1,3,5-metallacyclopahne wurden durch kombinierte Selbstorganisation und stufenweise Komplexbildung hergestellt (siehe

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



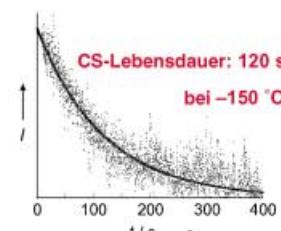
Intramolekularer Elektronentransfer

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

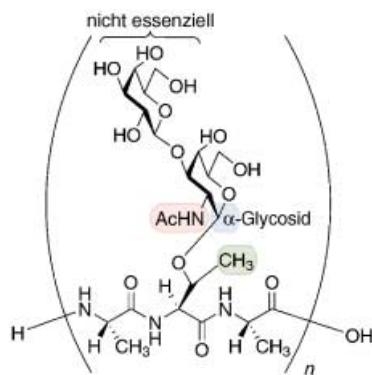
Production of an Ultra-Long-Lived Charge-Separated State in a Zinc Chlorin- C_{60} Dyad by One-Step Photoinduced Electron Transfer



Ein sehr langlebiger Ladungstrennungs-Zustand (CS-Zustand) wird durch Photoanregung einer Zinkporphyrin-Fulleren-Dyade 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).



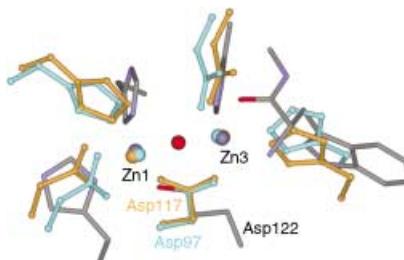
Winterfest: Die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Antifrost-Glycoproteinen (AFGPs) wurden durch chemische Synthese und Konformationsanalyse charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Art der Glycosylierung des Threonylrestes im Tripeptid essentiell für den Gefrierschutzeffekt ist (siehe Bild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

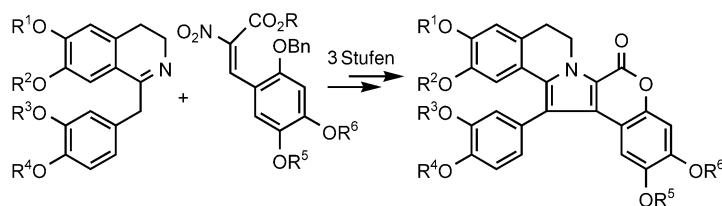
Starke Hemmer: Eine ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen den aktiven Zentren zweikerniger Aminopeptidasen und der dreikernigen Phospholipase C, die weder über ihre Sequenz noch über die Tertiärstruktur miteinander verwandt sind, wurde gefunden. Dies führte zur Entdeckung der Phospholipase-C-Inhibition durch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



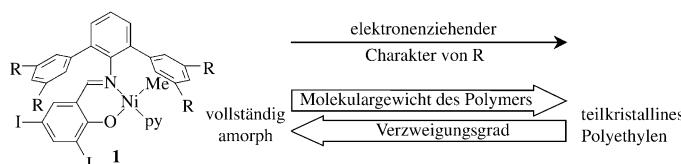
Lamellarine sind eine neue Klasse potenter nichttoxischer Inhibitoren der HIV-1-Integrase, die außerdem gegen Multi-drug-Resistenz in Krebszelllinien wirken. Ihre Synthese gelang ausgehend von zwei einfachen Verbindungen über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 60% (siehe

Schema). Der konvergente Synthesearansatz 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 Benzylidihydroisoquinoline 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. Zuivedeld, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking* **887–891**

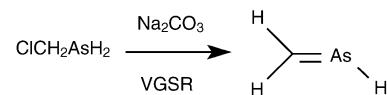
Remote Substituents Controlling Catalytic Polymerization by Very Active and Robust Neutral Nickel(II) Complexes

Organooarsenverbindungen

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 Methylenearnsane

Durch eine Gas-Festkörper-Reaktion im Vakuum (VGSR) wird unter Dehydrohalogenierung von gasförmigem Chlormethylarsan an festem Natriumcarbonat das instabile Methylenarsan erhalten (siehe Schema), das in der Gasphase durch Massenspektrometrie und UV-Photoelektronenspektroskopie 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*-Pentafluorphenyl-substituiertes Pentaphyrin synthetisiert, das einen N-invertierten Pyrrolring und zwei N-anellierte tricyclische Einheiten 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 CF_3 -Substituted Triarylethenes: Synthesis of Panomifene

Die stereoselektive Synthese der Boronate **2** und ihre Pd-katalysierte Kreuzkupplung öffnet einen einfachen und allgemeinen Zugang zu CF_3 -substituierten Triarylethen-Derivaten **3**, in denen sich die CF_3 - und Ar^3 -Gruppen in *cis*-Stellung befinden. Das

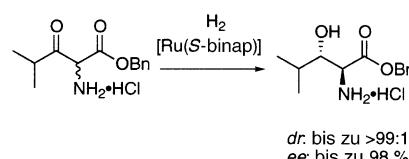


Potenzial dieser neuen Methode zeigt die Totalsynthese von Panomifene ($\text{Ar}^1 = \text{Ar}^3 = \text{Ph}$, $\text{Ar}^2 = 4-(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4$). $\text{Bpin} = (\text{Pinacolato})\text{boryl}$.

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 -aminoäuren mit 74–98 % *ee* und hohem Diastereomerieverhältnis 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.

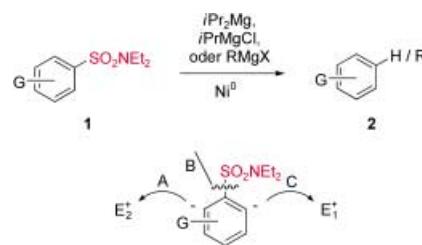


Biomineralisierung

I. Lévéque, 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 Ni⁰-katalysierten Hydrodesulfamoylierung (siehe Schema, Weg B) von Arylsulfonamiden (**1**→**2**) mit iPr₂Mg oder iPrMgCl 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: Ni⁰-Catalyzed Reductive Cleavage and Cross-Coupling Reactions of Aryl Sulfonamides with Grignard Reagents

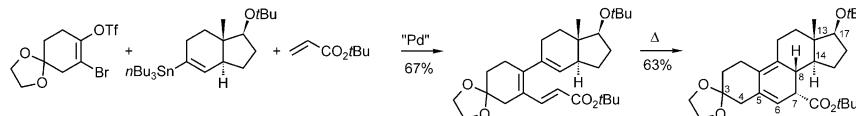


Eine gute Alternative zur Tosylgruppe (Ts) als Schutzgruppe für Amine ist *N*-*ortho*-Anisylsulfonyl (Ans), das unter milden reduktiven Bedingungen Ni⁰-katalysiert abgespalten werden kann (siehe Schema). Die *N*-Anisylierung primärer Amine mit anschließender Alkylierung und Schutzgruppenabspaltung ermöglicht die Synthese einer Vielzahl sekundärer Amine.

Schutzgruppen

R. R. Milburn, V. Snieckus* **910–912**

ortho-Anisylsulfonyl as a Protecting Group for Secondary Amines: Mild Ni⁰-Catalyzed Hydrodesulfonylation



Tricyclische 1,3,5-Hexatriene wurden durch Stille- und Heck-Kupplungsreaktionen aus 4-substituierten 2-Bromcyclohexenyltriflaten, enantiomerenreinen Hexahydroindenylstannanen 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 6π-Electrocyclisierung.

Oligocyclische Diene

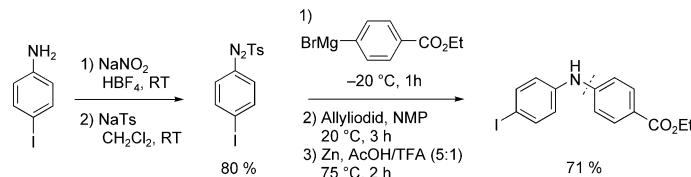
H. W. Sünnemann,
A. de Meijere* **913–915**

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

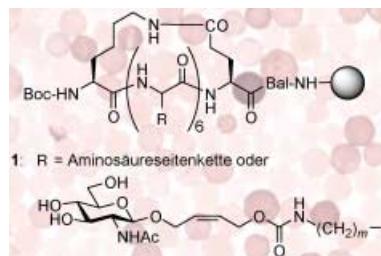
aus den Arylaminen hergestellt werden können, mit einer Vielzahl funktionalisierter Magnesiumverbindungen umgesetzt.

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.



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

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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten** — 922–923

Vorschau — 927