

Angewandte EarlyView®

Die folgende Zeitschrift sowie eine Reihe von hier nicht aufgeführten Aufsätzen, Highlights und Essays sind schon online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter www.angewandte.de, Early View.

A. Gutnov,* B. Heller,* C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg,

B. Sundermann, C. Sundermann:

Die Cobalt(1)-katalysierte asymmetrische [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen: Synthese von enantiomerenangereicherten Atropisomeren von 2-Arylpyridinen

DOI: 10.1002/ange.200454164

Online veröffentlicht: 26. Mai 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.

Web Sites

<http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/teaching/teaching.html> _____ 3160

Kristallographie: Schutz für eine gefährdete Gattung

H.-B. Bürgi und T. Weber

Bücher

Developing an Industrial Chemical Process _____ 3161

Joseph Mizrahi

rezensiert von B. Cornils

Introduction to Cluster Dynamics 3161

Paul-Gerhard Reinhard, Eric Suraud

rezensiert von B. Hartke

Modern Carbonyl Olefination _____ 3162

Takeshi Takeda

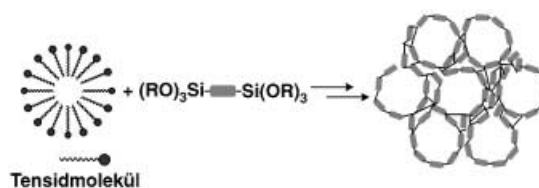
rezensiert von B. Cornils

Highlights

Mesoporöse Komposite

G. Kickelbick* _____ 3164 – 3166

Mesoporöse anorganisch-organische Hybridmaterialien



Funktion(alis)iert: Organische Gruppen mit mehreren Alkoxysilansubstituenten werden in der Synthese mesoporöser organisch-anorganischer Hybridmaterialien verwendet (siehe Schema). Die entstehenden Systeme enthalten die organi-

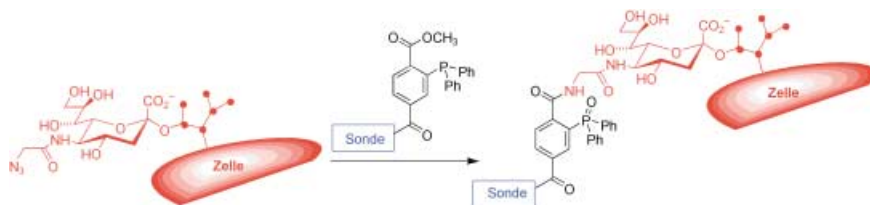
schen Bausteine als integralen Bestandteil der Porenwand. Je nach der Funktionalität der organischen Gruppen und den Eigenschaften der porösen Materialien sind viele Anwendungen vorhersehbar.

Kurzaufsätze

Bioorganische Chemie

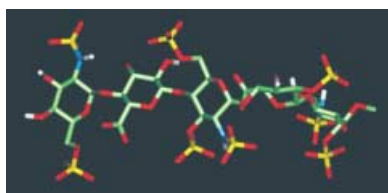
M. Köhn, R. Breinbauer* — 3168–3178

Die Staudinger-Ligation – ein Geschenk für die Chemische Biologie



Biokonjugate leicht gemacht: Die Staudinger-Ligation von Aziden mit acylmodifizierten Phosphanen ist vermutlich die Ligungsreaktion, die unter den mildesten Reaktionsbedingungen und mit der

höchsten Chemoselektivität abläuft. Sie hat in der Chemischen Biologie weit verbreitete Anwendung gefunden und gelingt sogar in der komplexen Reaktionsumgebung einer lebenden Zelle.



Gerinnungshemmend: Heparin wird seit den 40er Jahren als antithrombotischer Wirkstoff klinisch eingesetzt und seit Jahrzehnten suchen Forscher nach Alternativen mit verbesserten pharmakologischen Eigenschaften und definierter Wirkungsweise. Das Bild zeigt die Struktur des synthetischen Pentasaccharids Fondaparinux, wie sie im Komplex mit Antithrombin III nachgewiesen wurde.

Aufsätze

Antithrombotika

M. Petitou,*

C. A. A. van Boeckel* — 3180–3196

Ein synthetisches Antithrombin III bindendes Pentasaccharid ist jetzt ein Wirkstoff! Was kommt danach?

Zuschriften

Elektronentransfer

C. Carbonera, A. Dei,* J.-F. Létard,*

C. Sangregorio, L. Sorace — 3198–3200

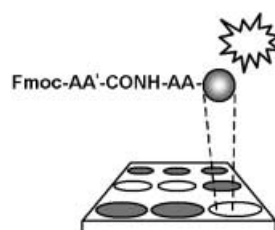
Thermally and Light-Induced Valence Tautomeric Transition in a Dinuclear Cobalt–Tetraoxolene Complex



Stimmig: Ein Material, das eine Valenztautomerisierung eingeht, wurde durch

das Abstimmen der elektronischen Eigenschaften eines zweikernigen Cobalt-Polyoxolen-Komplexes (schematisch gezeigt) erhalten, der ein dreiwertiges Metallion als Hilfspartner enthält. Die thermisch oder durch Licht induzierbare Tautomerisierung ist bei Bestrahlung ($\lambda = 617 \text{ nm}$) quantitativ.

Screening umgekehrt: Das Aufzeichnen der Fluoreszenz während der Protease-katalysierten Kupplung von Aminosäuren auf einem festen Träger vereinfacht das primäre Screening von Protease-Spezifität erheblich gegenüber dem Verfolgen einer Peptidhydrolyse (siehe Bild, AA = Aminosäure). Auf diesem Weg sollte eine flexible und schnelle Hochdurchsatz-Identifizierung und -Charakterisierung von Proteasen ohne teuer markierte Peptidarrays möglich werden.



Enzym-Screening

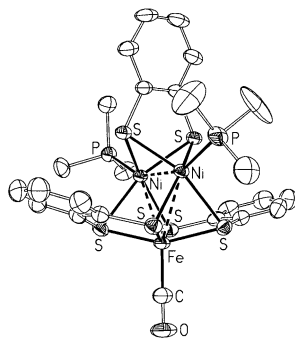
R. H. P. Doeze, B. A. Maltman, C. L. Egan, R. V. Ulijn, S. L. Flitsch* — 3200–3203

Profiling Primary Protease Specificity by Peptide Synthesis on a Solid Support

Bioanorganische Chemie

D. Sellmann, F. Lauderbach,* F. Geipel,
F. W. Heinemann, M. Moll – 3203–3206

A Trinuclear [NiFe] Cluster Exhibiting
Structural and Functional Key Features of
[NiFe] Hydrogenases



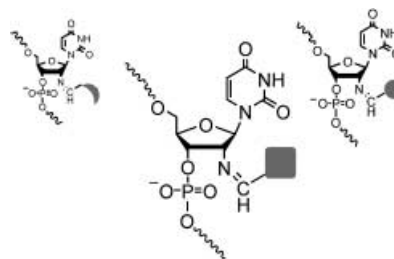
Geladen, aber nicht geändert: Der dreikernige [NiFe]-Cluster, der die zentralen Strukturmerkmale und die Reaktivität von [NiFe]-Hydrogenasen aufweist und dessen Struktur bestimmt wurde (siehe Bild), wird von Protonen zu einem Kation oxidiert, das die gleichen Strukturparameter hat wie die Neutralform und somit ein wesentliches Merkmal vieler Oxidoreduktasen aufweist – die strukturelle Starrheit während Elektronentransferprozessen.

Oligonucleotidkomplexe

A. Bugaut, J.-J. Toulmé,
B. Rayner* – 3206–3209

Use of Dynamic Combinatorial Chemistry
for the Identification of Covalently
Appended Residues that Stabilize
Oligonucleotide Complexes

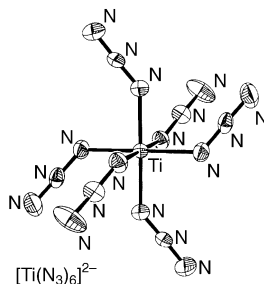
Der beste kovalent gebundene Ligand, der einen Oligonucleotidkomplex stabilisiert, wird mithilfe eines dynamischen kombinatorischen Ansatzes schnell identifiziert, bei dem dieser Ligand amplifiziert wird (siehe schematische Darstellung). Sowohl ein DNA-Duplex als auch ein RNA-„Kiss“-Komplex wurden untersucht. Schmelztemperaturexperimente bestätigten, dass die amplifizierten Spezies die Komplexe stabilisieren.



Azidkomplexe

R. Haiges,* J. A. Boatz, S. Schneider,
T. Schroer, M. Yousufuddin,
K. O. Christe* – 3210–3214

The First Binary Group 4 Azides
[Ti(N₃)₄], [P(C₆H₅)₄][Ti(N₃)₅], and
[P(C₆H₅)₄][Ti(N₃)₆] and on Linear
Ti–N–NN Coordination

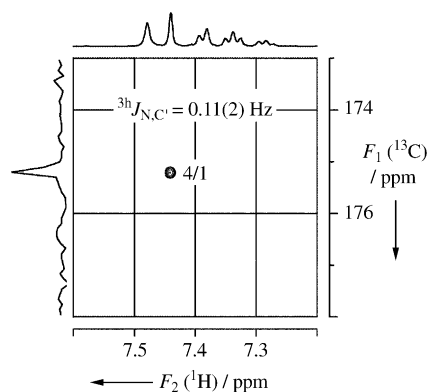


Nicht auf Linie? Nach der Theorie sollte [Ti(N₃)₄] lineare Ti–N–NN-Einheiten aufweisen, weil die α-N-Atome der Azidgruppen als dreizählige Donoren für die unbesetzten tetraedrischen d⁰-Orbitale eines Gruppe-4-Elements in der Oxidationsstufe +IV fungieren. In den synthetisierten und charakterisierten Titelverbindungen (siehe Struktur) allerdings sind diese Einheiten nicht linear, weil die Koordinationszahl größer als vier ist.

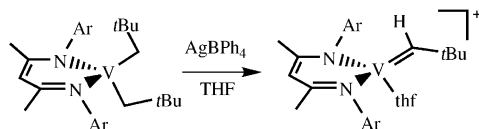
Helicale Strukturen

M. Bellanda, M. Rainaldi,
Q. B. Broxterman, B. Kaptein,
F. Formaggio, M. Crisma, S. Mammì,
C. Toniolo* – 3214–3217

Direct Observation of Intramolecular
Hydrogen Bonds in Peptide ₃₁₀ Helices by
³J_{N,C} Scalar Couplings



Zur Unterscheidung von Helices kann die direkte Beobachtung von Wasserstoffbrücken anhand von skalaren ³J_{N,C}-Kopplungen (siehe Bild) dienen. Diese Beobachtung gelingt nicht nur bei α-Helix- und β-Faltblattpeptiden und -proteinen, sondern auch bei ₃₁₀-helicalen Peptiden. Außerdem liefert das Verfahren Informationen über das Ausfransen am Helixende und erlaubt die Unterscheidung zwischen α- und ₃₁₀-Helices.



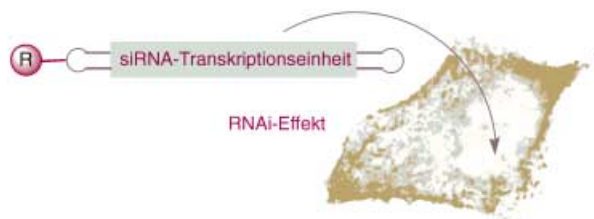
Kinetisch stabile, vierfach koordinierte Vanadium(IV)-Neopentyliden-Komplexe wie $[(\text{Nacnac})\text{V}=\text{CHtBu}(\text{thf})](\text{BPh}_4)$ ($\text{Nacnac}^- = [\text{Ar}]_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}[\text{Ar}]$, $\text{Ar} = 2,6\text{-(CHMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$), das durch oxi-

dativ induzierte α -Wasserstoffabstraktion aus $[(\text{Nacnac})\text{V}(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$ mit AgBPh_4 in THF gebildet wurde (siehe Bild), haben die bislang kürzesten bekannten $\text{V}=\text{C}$ -Bindungen.

Vanadium-Alkyliden-Komplexe

F. Basuli, U. J. Kilgore, X. Hu, K. Meyer, M. Pink, J. C. Huffman, D. J. Mindiola* 3218–3221

Cationic and Neutral Four-Coordinate Alkylidene Complexes of Vanadium(IV) Containing Short $\text{V}=\text{C}$ Bonds



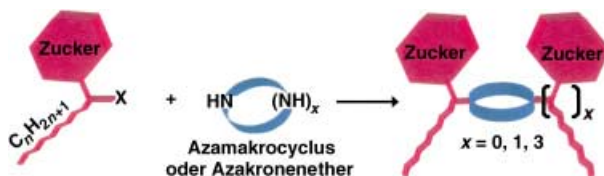
Hantelförmige DNA mit möglichem Nutzen in der Gentherapie ist nach einer neuartigen Methode zugänglich. Mit einem hantelförmigen Vektor (siehe Bild),

der eine siRNA-Kodierungssequenz enthält, wurde der RNAi-Effekt (Genabschaltung) in Zellen untersucht. siRNA = small interfering RNA, RNAi = RNA-Interferenz.

DNA-Synthese

M. Taki, Y. Kato, M. Miyagishi, Y. Takagi, K. Taira* 3222–3225

Small-Interfering-RNA Expression in Cells Based on an Efficiently Constructed Dumbbell-Shaped DNA



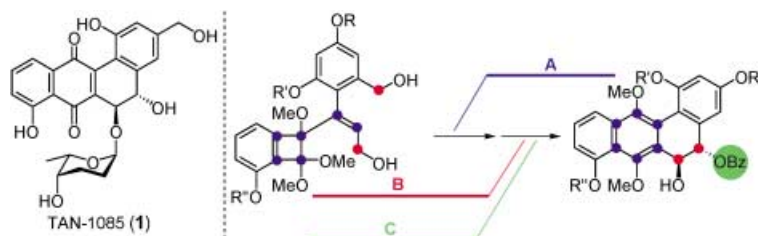
Jeder Block übernimmt seine Aufgabe: Amphiphile Moleküle entstehen, indem eine oder mehrere Tensidblöcke mit sperrigen Zuckerkopfgruppen auf einen makrocyclischen komplexierenden Block

gepfropft werden. Mit diesem Modulansatz lassen sich die Aggregatstruktur (siehe Schema) steuern und Micellen erhalten, die unempfindlich für komplexierte Metallionen sind.

Zuckerbasierte Tenside

C. Larpent,* A. Laplace, T. Zemb 3225–3229

Macrocyclic Sugar-Based Surfactants: Block Molecules Combining Self-Aggregation and Complexation Properties



Einen schnellen Zugang zum tetracyclischen Gerüst von TAN-1085 (1) eröffnete die Nutzung dreier effizienter Prozesse: einer Tandem-Electrocyclisierung (A),

einer Pinakolcyclisierung (B) und einer regioselektiven Monobenzylierung eines 1,2-Diols (C). Auf diesem Weg gelang die erste Totalsynthese von 1.

Naturstoffsynthese

K. Ohmori, K. Mori, Y. Ishikawa, H. Tsuruta, S. Kuwahara, N. Harada, K. Suzuki* 3229–3233

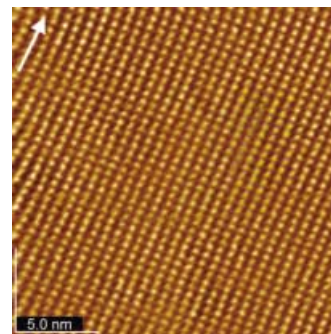
Concise Total Synthesis and Structure Assignment of TAN-1085

Gemischivalente Strukturen

S. Takaishi,* H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita,* H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami **3233–3237**

Visualization of Local Valence Structures in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Complexes $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ by STM

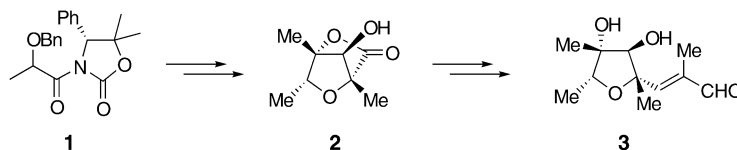
Zustände sichtbar gemacht: Mott-Hubbard- und Ladungsdichtewellen-Zustände wurden in den quasi-eindimensionalen, Brom-verbrückten Ni- bzw. Pd-Komplexen $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ mithilfe der STM-Technik nachgewiesen (für den Ni-Komplex gezeigt, der Pfeil deutet die Richtung der Kette an). Das Spinsoliton wurde außerdem erstmals in Echtzeit in den gemischten Ni-Pd-Komplexen nachgewiesen. $\text{chxn} = (1R,2R)$ -Diaminocyclohexan.



Naturstoffsynthesen

Y. Murata, T. Kamino, T. Aoki, S. Hosokawa, S. Kobayashi* **3237–3239**

Highly Efficient Total Synthesis of (+)-Citroviral



In nur acht Stufen gelang die Totalsynthese von (+)-Citroviral (**3**) aus dem chiralen Imid **1** in einer Gesamtausbeute von 18%. Die Schlüsselschritte für die Synthese des Intermediats **2** waren eine

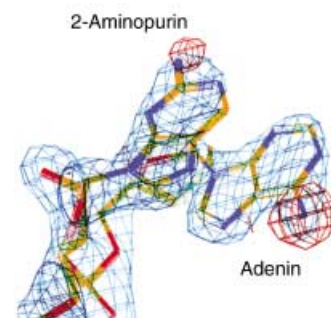
hoch *anti*-selektive Aldolreaktion, die stereoselektive Iodlactonisierung eines γ,δ -ungesättigten β -Hydroxyimids und die intramolekulare $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion eines tertiären Alkohols.

RNA-Strukturen

S. Shandrick, Q. Zhao, Q. Han, B. K. Ayida, M. Takahashi, G. C. Winters, K. B. Simonsen, D. Vourloumis, T. Hermann* **3239–3244**

Monitoring Molecular Recognition of the Ribosomal Decoding Site

Adenin dreht sich raus: Röntgenkristallographie, Fluoreszenzmarkierung mit 2-Aminopurin und die Verwendung von Aminoglycosiden als Liganden ermöglichen den Nachweis von Konformationsänderungen an der RNA-Domäne, die die richtige Proteinsynthese sicherstellt (siehe Bild). Das Auslösen einer Änderung der Konformation einer RNA-Adenineinheit durch die Bindung von Liganden kann als Grundlage für eine Methode zur Suche nach Antibiotika dienen.

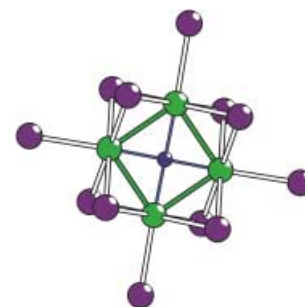


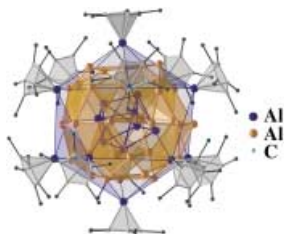
Clusterverbindungen

L. Jongen, A.-V. Mudring, A. Möller, G. Meyer* **3245–3248**

Ein Titan-Quadrat mit zentralem Sauerstoffatom, eingebettet in einem Iod-Kuboktaeder in dem Salz $\text{K}_4[\{\text{Ti}_4\text{O}\}\text{I}_{12}]$

Die ungewöhnliche Bindungssituation in dem neuartigen Cluster-Anion $[\{\text{Ti}_4\text{O}\}\text{I}_{12}]^{4-}$ (siehe Bild) ist zurückzuführen auf die Optimierung stark bindender Ti-Ti- und Ti-O- σ -bindender Wechselwirkungen, die Abwesenheit von Ti-Ti- π -Bindungen sowie die Vermeidung antibindender Ti-I-Wechselwirkungen.



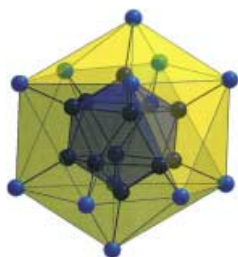


Die größte metallorganische Clusterverbindung, die ausschließlich aus Al, C und H besteht ($\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), weist eine faszinierend einfache Struktur mit relativ hoher Symmetrie auf (siehe Bild). Das von den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden aufgebaute Kohlenstoffgerüst ähnelt dem der Fullerene.

Clusterverbindungen

J. Vollet, J. R. Hartig,
H. Schnöckel* _____ **3248 – 3252**

$\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}$: Eine Pseudofullerenhülle aus 60 Kohlenstoffatomen und 60 Methylgruppen schützt einen Clusterkern aus 50 Aluminiumatomen



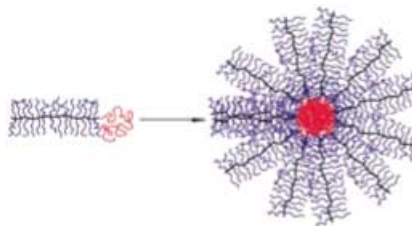
Zwei schalenförmig angeordnete Ga_{12} -Icosaeder charakterisieren die Anordnung von 24 Ga-Atomen in der Titelverbindung (siehe Bild). Die Struktur weist auf Verknüpfungsmöglichkeiten von Ga_{12} -Einheiten analog zur Topologie der α -Bor-Modifikation hin.

Clusterverbindungen

T. Duan, E. Baum, R. Burgert,
H. Schnöckel* _____ **3252 – 3255**

Das polyedrische Galliumsubhalogenid $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]\cdot 10\text{THF}$: ein erster Schritt zu einer neuen Modifikation des Galliums?

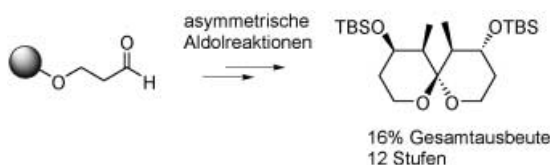
Gigantisch: Riesige amphiphile Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere wurden durch metallocenkatalysierte Polymerisation synthetisiert. Der hydrophile Knäuelblock besteht aus Polymethacrylsäure, die Stäbchenkomponente aus einem zylindrischen Bürstenpolymer. Wegen der ausgezeichneten Löslichkeit der kettensteifen Komponente konnten Micellen gebildet werden (siehe Schema), deren solubilisierende Schale aus dem Stäbchenblock besteht.



Knäuel-Stäbchen-Polymere

M. W. Neiser, S. Muth, U. Kolb,
J. R. Harris, J. Okuda,*
M. Schmidt* _____ **3255 – 3257**

Amphiphile Blockcopolymere mit einem flexiblen Block und einem kettensteifen Segment aus „zylindrischen Bürstenpolymeren“: metallocenkatalysierte Synthese und Bildung von Riesenmicellen



Schritt für Schritt: Durch eine zwölfstufige asymmetrische Festphasensynthese mit einer Bor-Aldolreaktion als Schlüssel-

schritt werden 6,6-Spiroketale in hoher Gesamtausbeute und mit hoher Stereoselektivität zugänglich (siehe Schema).

Asymmetrische Synthesen

O. Barun, S. Sommer,
H. Waldmann* _____ **3258 – 3261**

Asymmetrische Festphasensynthese von 6,6-Spiroacetalen



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 3262

Autorenregister 3263

Stellenanzeigen 3266

Vorschau 3265

Berichtigungen

In der Zuschrift „Direct Evidence for Extremely Facile 1,2- and 1,3-Group-Migrations in an FeSi₂ System“ von H. Tobita et al. (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 223–226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 221–224, DOI 10.1002/ange.200352519)

In der Zuschrift „Hydrogen-Bonded Helices in the Layered Aluminophosphate (C₂H₈N)₂[Al₂(HPO₄)(PO₄)]₂“ von J. Yu, R. Xu et al. (*Angew. Chem.* **2004**, 116, 2453–2456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2399–2402, DOI 10.1002/

wurden die ¹H-NMR-Daten von Komplex **4** im experimentellen Teil nicht korrekt angegeben. Die korrekten Daten für **4** lauten: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Benzol): δ=0.69 (s, 3H, SiMesMe₂), 0.97 (s, 3H, SiMesMe₂), 1.03 (s, 3H, SiMesMe), 1.09

ange.200353118) wurde auf S. 2454, linke Spalte, Zeile 27 versehentlich ein Sauerstoffatom falsch bezeichnet. Der Satz muss richtig lauten: P(1) shares two oxygen atoms with adjacent Al atoms and has one terminal P–OH group

(s, 9H, CMe₃), 1.46 (s, 15H, C₅Me₅), 2.15 (s, 3H, *p*-Me), 2.23 (s, 3H, *p*-Me), 2.45 (s, 6H, *o*-Me), 2.52 (s, 3H, *o*-Me), 2.64 (s, 3H, *o*-Me), 6.78 (s, 2H, *m*-H), 6.84 (s, 1H, *m*-H), 6.88 ppm (s, 1H, *m*-H).

(P(1)–O(12) 1.563(4) Å) and one terminal P=O group (P(1)=O(1) 1.470(3) Å), while P(2) and P(3) each share three oxygen atoms with adjacent Al atoms and have one terminal P=O group (P(2)=O(2) 1.493(3) Å, P(3)=O(5) 1.489(3) Å).