

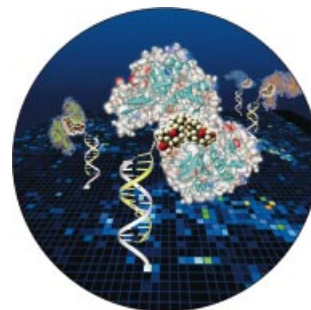
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2001
113/17
Seite 3177–3362

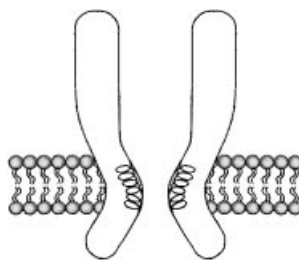
TITELBILD

Das Titelbild zeigt niedermolekulare Verbindungen, die nach einer neuen Methode, die Anwendung in der Proteomanalyse finden könnte, in einem räumlich adressierbaren Format angeordnet wurden. Jede niedermolekulare Verbindung (als Kalottenmodell dargestellt) ist an einen Peptidnucleinsäure-(PNA)-Marker (gelbes Band) gebunden, der den Ablauf der Synthese der niedermolekularen Verbindung kodiert. Nach dem Durchmustern der Bibliothek potentieller Proteinliganden mit einer Proteinprobe erfolgt die Hybridisierung mit einem Oligonucleotid-Mikro-Array, um die biologisch aktiven Verbindungen und/oder die Aktivität der Proteine zu bestimmen. Einzelheiten über diese Methode beschreiben Schultz und Mitarbeiter auf S. 3254 ff. (Das Bild wurde von einem der Coautoren, Nicolas Winssinger, erstellt.)



AUFSÄTZE

Für die biologische Informationsverarbeitung sind ligandengesteuerte Ionenkanäle (siehe schematische Darstellung) von entscheidender Bedeutung. Diese Proteine umfassen unter anderem wichtige Neurotransmitter-Rezeptoren des Nervensystems. Durch die kürzlich gelösten Kristallstrukturen von Kanaldomänen und von verwandten spannungsabhängigen Ionenkanälen werden ihre Funktionsmechanismen erkennbar.



F. Hucho,* C. Weise 3194–3211

Ligandengesteuerte Ionenkanäle

Stichwörter: Ionenkanäle •
Neurotransmitter • Proteine •
Rezeptoren • Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3100–3116

Ist das zielgerichtete Design tot?

Dem Wunsch nach hochselektiven Rezeptormolekülen steht die Aussicht auf Mehrkomponenten-Arrays aus differentiellen Rezeptoren gegenüber (siehe schematische Darstellung). Grundlage dieser Strategie ist die Herstellung einer Reihe von querempfindlichen, unspezifischen Sensoren, deren analytische Kapazität in der Auswertung der Muster, die von Arrays derartiger Rezeptoren erzeugt werden, liegt.

spezifisch



differenziell



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3118–3130

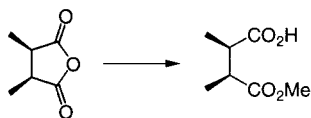
J. J. Lavigne, E. V. Anslyn* 3212–3225

Aufspüren eines Paradigmenwechsels auf dem Gebiet der molekularen Erkennung: von den selektiven Rezeptoren zu den differenziellen Rezeptoren

Stichwörter: Analytische Methoden • Kombinatorische Chemie • Molekulare Erkennung • Sensoren • Rezeptoren

HIGHLIGHTS

Eine einzige Umwandlung unter Symmetrieverlust bei einer relativ einfachen *meso*-Verbindung kann einen äußerst hilfreichen Zugang zu vielen nützlichen chiralen Synthesebausteinen eröffnen. Jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der asymmetrisch induzierten Desymmetrisierung (ADS) durch tertiäre Amine als nichtenzymatische Katalysatoren zur Ringöffnung cyclischer *meso*-Anhydride mit Alkoholen [siehe z.B. Gl. (1)] werden hier erörtert.



(1)

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3131–3134

A. C. Spivey,* B. I. Andrews 3227–3230

Die katalytisch durchgeführte Desymmetrisierung cyclischer Anhydride durch nucleophile Ringöffnung mit Alkoholen

Stichwörter: Alkaloide • Anhydride • Asymmetrische Katalyse • Desymmetrisierung • Ringöffnungen

VIPs

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

Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell

J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim, B. Park* ♦

High Turnover Numbers for Catalytic Selective Epoxidation of Alkenes with 1 atm Molecular Oxygen

Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, N. Mizuno*

Experimental Detection of Tetraoxygen

F. Cacace,* G. de Petris, A. Troiani

[12.12]Paracyclophanedodecaynes $C_{36}H_8$ and $C_{36}Cl_8$: The Smallest Paracyclopynes and Their Transformation into the Carbon Cluster Ion C_{36}^-

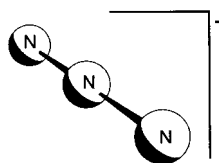
Y. Tobe,* R. Furukawa, M. Sonoda, T. Wakabayashi

Fluorescence Quenching via Sequential Hydrogen, Electron, and Proton Transfer in the Proximity of a Conical Intersection

A. Sinicropi, R. Pogni*, R. Basosi, M. A. Robb, G. Gramlich, W. M. Nau,* M. Olivucci*

Nicht explosiv sind Azidometallate, wenn im Festkörper genügend voluminöse Kationen vorhanden sind. Strukturuntersuchungen an Einkristallen solcher Verbindungen ergaben, dass das Azidion (siehe Bild) als kovalent gebundener, z.T. auch auf verschiedene Weisen verbrückender Ligand fungieren kann.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3135–3136



A. Kornath* 3231–3232

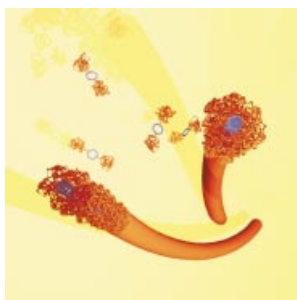
Homoleptische Azidometallate

Stichwörter: Azide • Azidometallate • Stickstoff

ZUSCHRIFTEN

Die lösungsmittelunterstützte Selbstorganisation Oligomer-substituierter formtreuer Makrocyclen führt zur Bildung von Zylinderaggregaten (siehe schematische Darstellung), die in Lösung vollständig charakterisiert wurden und sich als supramolekulare hohle Polymerbürsten bezeichnen lassen.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3138–3141

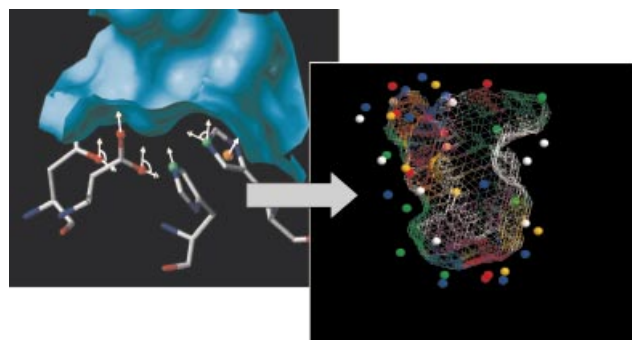


S. Rosselli, A.-D. Ramminger, T. Wagner, B. Silier, S. Wiegand, W. Häußler, G. Lieser, V. Scheumann, S. Höger* 3234–3237

Knäuel-Ring-Knäuel-Blockcopolymere als Bausteine supramolekularer hohler Polymerbürsten

Stichwörter: Aggregation • Flüssigkristalle • Lösungsmittelleffekte • Makrocyclen • Supramolekulare Chemie

Die Funktion eines Proteins ist in aller Regel direkt an die spezifische Erkennung von Substraten oder endogenen Liganden in einer wohldefinierten Proteinbinde-tasche gekoppelt, Proteine mit verwandten Funktionen sollten daher auch ähnliche Bindetaschen aufweisen. Basierend auf dieser Vorstellung wurde ein neues Computerverfahren zum Auffinden funktioneller Verwandtschaften zwischen Proteinen unabhängig von einer Sequenz- oder Faltungshomologie entwickelt, bei dem die Aminosäurefunktionalitäten in einfache physikochemische Deskriptoren übersetzt werden (siehe Bilder). Mit diesem Verfahren können Vorschläge für neue Liganden im Drug Design erhalten werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3141–3144

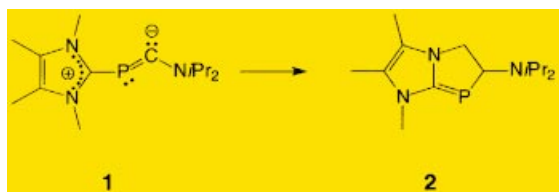
S. Schmitt, M. Hendlich, G. Klebe* 3237–3241

Von der Struktur zur Funktion: ein neuer Ansatz zum Erkennen von funktionellen Ähnlichkeiten zwischen Proteinen unabhängig von Sequenz- und Faltungshomologie

Stichwörter: Computerchemie • Molekulare Erkennung • Protein-Ligand-Wechselwirkungen • Proteinstrukturen



Das neuartige 1:1-Addukt 2 aus einem N-heterocyclischen Carben und einem Phosphaalkin entsteht nahezu quantitativ bei der Umsetzung von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden mit $\text{P}\equiv\text{CNiPr}_2$. Laut Dichtefunktionalrechnungen ist **2** das Ergebnis der Stabilisierung des intermediär gebildeten Carbens **1** durch intramolekulare CH-Insertion in die Methylgruppe des Aminosubstituenten.



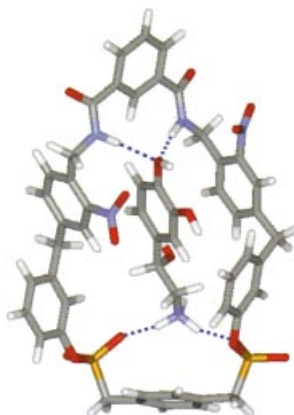
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3144–3148

F. E. Hahn,* D. Le Van, M. C. Moyes,
T. von Fehren, R. Fröhlich,
E.-U. Würthwein 3241–3244

Ungewöhnliche Bildung eines
Azaphospholens aus 1,3,4,5-
Tetramethylimidazol-2-yliden und
Diisopropylaminophosphaethin

Stichwörter: Carbene •
Dichtefunktionalrechnungen •
Insertionen • Phosphaalkine •
Phosphorheterocyclen

Ein neues, rational entworfenes Rezeptormolekül bindet Adrenalininderivate in Wasser. Sein Bindungsmuster (siehe Bild) ahmt das Zusammenspiel von nichtkovalenten Wechselwirkungen im natürlichen Rezeptor-Substrat-Komplex nach. Eine hohe Formselektivität wird für das schlanke Dopamingerüst erreicht, sodass Substrate mit einem α -Substituenten wie Aminosäurederivate kaum gebunden werden.



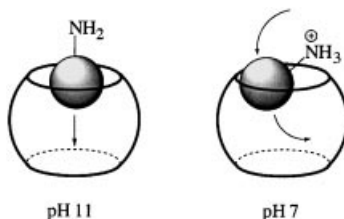
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3148–3151

M. Herm, O. Molt,
T. Schrader* 3244–3248

Auf dem Weg zu synthetischen
Adrenalinrezeptoren – formselektive
Adrenalin-Erkennung in Wasser

Stichwörter: Adrenalin • Hormone •
Molekulare Erkennung • Rezeptoren •
Supramolekulare Chemie

20-mal schneller wird Cyclohexylmethylamin gegenüber seinem Ammoniumion vom organischen Ammoniumionenrezeptor Cucurbit[6]uril (CB6) innerhalb eines engen pH-Bereiches um den pK_a -Wert des Amins komplexiert (siehe schematische Darstellung). In diesem pH-Bereich wird die Komplexbildung beschleunigt, während die Bindungskonstante nahezu unverändert bleibt. Der Ammoniumkomplex entsteht hier durch eine Bindung des Amins und nachfolgende, rasche Protonierung und nicht durch eine direkte Komplexbildung des Ammoniumions. Moleküldynamikrechnungen zufolge dringt das Amin direkt in CB6 ein, während der Eintritt des Ammoniumions durch die vorgelagerte Bildung eines Assoziationskomplexes verzögert wird, der über einen energetisch höher liegenden Übergangszustand zum Einschlusskomplex reagiert.



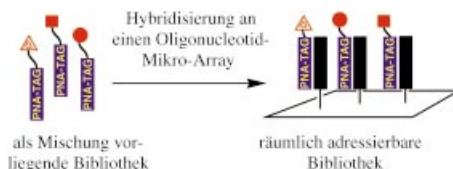
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3155–3160

C. Marquez, W. M. Nau* 3248–3254

Zwei Mechanismen für die langsame
Wirt-Gast-Komplexierung zwischen
Cucurbit[6]uril und
Cyclohexylmethylamin: pH-abhängige
supramolekulare Kinetik

Stichwörter: Cucurbituril • Kinetik •
Protonierungen • Supramolekulare
Chemie • Wirt-Gast-Systeme

Kleine, mit Peptidnucleinsäuren (PNAs) kodierte Moleküle wurden zum Testen von Proteinfunktionen in einer Mikroarray-Anordnung eingesetzt. Die PNA diente zur Kodierung der Synthesegeschichte der kleinen Moleküle und ihres Ortes nach der Hybridisierung an einen Oligonucleotid-Array (siehe Bild).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3152–3155

N. Winssinger, J. L. Harris, B. J. Backes,
P. G. Schultz* 3254–3258

Von Split-Pool-Molekülbibliotheken zu
räumlich adressierbaren Mikro-Arrays
und deren Einsatz in der funktionellen
Proteomik

Stichwörter: Cystein-Protease •
Genomforschung • Hydrolasen •
Kombinatorische Chemie •
Split-Pool-Synthesen

Mit bis zu 70 unterschiedlichen Metallsalzen dotiert wurden drei Halbleiteroxide (TiO_2 , SnO_2 und WO_3), um so drei Bibliotheken aus Mischoxiden zu erhalten. Unter diesen fanden sich in einem Hochdurchsatzverfahren über 30 Oxide, die ähnlich wie das bekannte Pt-dotierte TiO_2 in der Lage sind, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Zersetzung von 4-Chlorphenol, einer Modellschadstoff, zu katalysieren. Zwei der neuen Materialien (Irdotiertes WO_3 und Ce-dotiertes SnO_2) wurden konventionell synthetisiert, und ihre katalytische Aktivität konnte bestätigt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3160–3164

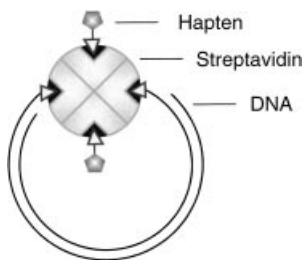
C. Lettmann, H. Hinrichs,
W. F. Maier* 3258–3262

Kombinatorische Entdeckung neuer
Photokatalysatoren zur
Wasseraufbereitung mit sichtbarem Licht

Stichwörter: Kombinatorische Chemie •
Photokatalysatoren • Titan •
Wasseraufbereitung • Wolfram • Zinn

Supramolekulare Nanoringe aus bisbiotinylierter DNA und Streptavidin, die in hohen Ausbeuten aus oligomeren Vorstufen hergestellt werden können, lassen sich am endogen gebundenen Protein leicht mit biotinylierten Haptengruppen funktionalisieren (siehe schematische Darstellung). Diese modular aufgebauten Konjugate können als Reagentien in einem neuartigen kompetitiven Immunoassay zum ultrasensitiven Nachweis niedermolekularer Analyten eingesetzt werden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3169–3172



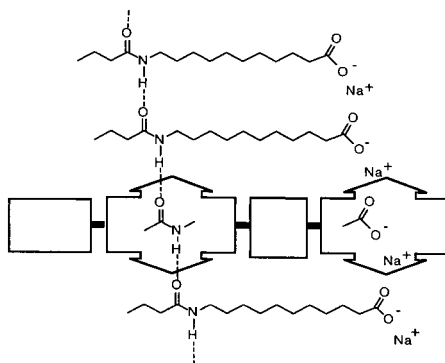
C. M. Niemeyer,* R. Wacker,
M. Adler 3262–3265

Hapten-funktionalisierte DNA-
Streptavidin-Nanoringe als
supramolekulare Reagentien für einen
kompetitiven Immuno-PCR-Nachweis

Stichwörter: Analytische Methoden •
DNA-Konjugate • Nanostrukturen •
Streptavidin • Supramolekulare Chemie

N-Acylaminosäuren $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}^1$ werden als neue vielseitige Familie von Organogelatoren vorgestellt, die durch kombinatorische Anwendung aus aktivierten Säure- und Aminosäurebibliotheken erhalten werden können. Die für die Gelbildung (siehe Schema) erforderlichen Mengen an Lösungsmitteln wie DMF betragen weniger als 1 mg mL^{-1} , und die gebildeten Gele sind sehr stabil. $n = 5, 7, 10, 12$; R = aromatische oder aliphatische Gruppe; $\text{R}^1 = \text{H}$, Alkalimetall (Na).

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3164–3166



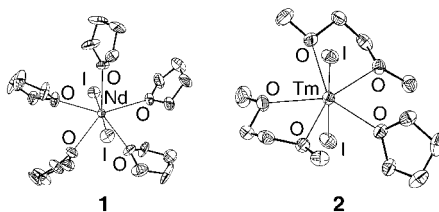
G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer,
F. Vögtle,* K. Heuzé, J.-L. Pozzo,
M. Vallier, F. Fages* 3266–3267

Rationales Design von nieder-
molekularen Organogelatoren: auf dem
Weg zu einer Bibliothek von
funktionellen N-Acyl-1, ω -Aminosäure-
Derivaten

Stichwörter: Aminosäuren • Fettsäuren •
Gele • Selbstorganisation •
Supramolekulare Chemie

Zwei Ausgangsverbindungen für eine neue Chemie niedervalenter Lanthanoidverbindungen sind der erste kristallographisch charakterisierte Molekülkomplex des seltenen Nd^{2+} -Ions $[\text{NdI}_2(\text{thf})_5]$ **1** und $[\text{TmI}_2(\text{thf})(\text{dme})_2]$ **2** ($\text{dme} = 1,2$ -Dimethoxyethan). Diese haben eine pentagonal-bipyramidale Struktur, in der sich die beiden Iodatome jeweils in den axialen Positionen befinden.

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3176–3178



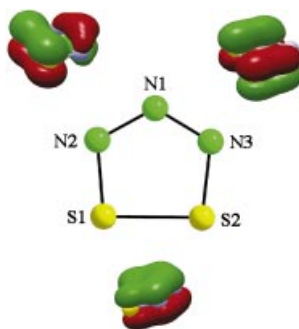
M. N. Bochkarev,* I. L. Fedushkin,
S. Dechert, A. A. Fagin,
H. Schumann* 3268–3270

$[\text{NdI}_2(\text{thf})_5]$, der erste kristallographisch
charakterisierte Neodym(II)-Komplex

Stichwörter: Lanthanoide • Neodym •
Niedervalente Verbindungen •
Strukturaufklärung • Thulium



Überraschend stabil ist das erste binäre aromatische 6π -Elektronen-SN-Kation mit einer N_3 -Einheit, $S_2N_3^+$ (siehe Bild). Es kann mit einem großen Anion als Gegenion in makroskopischen Mengen hergestellt werden. Die röntgenographisch ermittelte Struktur stimmt mit theoretisch berechneten Daten gut überein. Abgesichert wurde die Identifizierung durch Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen. Die Struktur und die Bindung werden auf der Basis von Molekülorbital(MO)- und Atoms-in-molecules(AIM)-Analysen diskutiert.



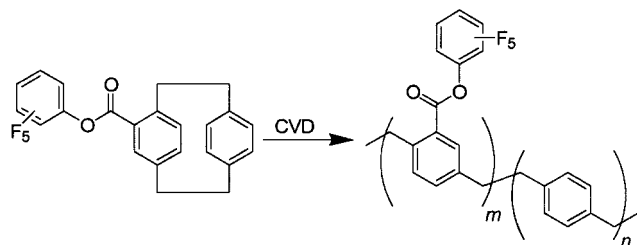
S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz,*
M. Suter, M. Vogt 3270–3273

$S_2N_3^+$: ein aromatisches SN-Kation mit einer N_3 -Einheit

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen •
Bindungstheorien • Kationen •
Schwefel • Stickstoff

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3173–3175

Durch chemische Dampfabcheidung (CVD) wurden verschiedenartige Substrate mit einem hochreaktiven Polymer beschichtet, das aktive Pentafluorphenylestergruppen enthält (siehe Schema). Durch Mikrokontaktdrukken wurden dann Biotin-modifizierte Mikrostrukturen auf der Substratoberfläche hergestellt, die spezifisch mit Fluorescein-markiertem Streptavidin wechselwirken und somit auch fluoreszenzmikroskopisch sichtbar gemacht werden können.



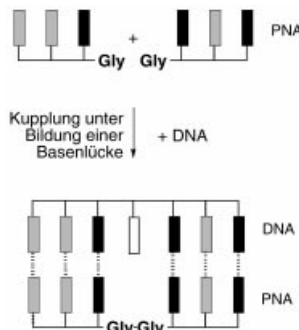
J. Lahann, I. S. Choi, J. Lee, K. F. Jensen,
R. Langer* 3273–3276

Mikrostrukturierung von Oberflächen
durch reaktive Polymerbeschichtungen

Stichwörter: Beschichtungen • CVD •
Cyclophane • Immobilisierungen •
Mikrokontaktdrukken

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3166–3169

Eine Verknüpfungsreaktion unter Bildung einer Basenlücke könnte eine Multiplex-Analyse von DNA-Einzelbasenmutationen in homogener Lösung ermöglichen. Die Kupplungsstrategie basiert auf den nichtionischen DNA-analogen Peptidnucleinsäuren (PNAs) und vereint die hohen sequenzspezifischen Basenpaarungseigenschaften kurzer PNA-Stränge (siehe Schema) mit ihrer einfachen und präzisen Nachweisbarkeit durch MALDI-TOF-MS.



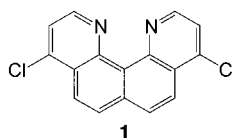
A. Mattes, O. Seitz* 3277–3280

Multiplex-Nachweis von
Einzelbasenpolymorphie in DNA durch
massenspektrometrische Verfolgung einer
PNA-Verknüpfung

Stichwörter: DNA-Erkennung •
Massenspektrometrie • Multiplex-
Nachweis • Nucleinsäuren •
Peptidnucleinsäuren

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3178–3181

Eine bemerkenswert hohe thermische und chemische Stabilität sowie eine einzigartige „Out-of-plane“-Position des Metallatoms weisen die ersten stabilen Übergangsmetallkomplexe mit dem Protonenschwamm **1** als Liganden auf. Diese Eigenschaften lassen ein breites Anwendungsspektrum in der Katalyse und im medizinischen Bereich erwarten.



H.-U. Wüstefeld, W. C. Kaska,*
F. Schüth,* G. D. Stucky, X. Bu,
B. Krebs 3280–3282

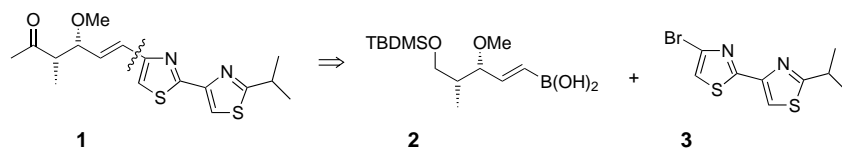
Übergangsmetallkomplexe des
Protonenschwammes 4,9-Dichlor-
chino[7,8-*h*]chinolin: ein stark
gekrümmtes aromatisches System und
extreme „Out-of-plane“-Position des
Übergangsmetallzentrums

Stichwörter: N-Liganden • Platin •
Protonenschwamm • Rhenium

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3182–3184



Keine Probleme machen Bithiazole bei der Pd-katalysierten Kreuzkupplung. Daher war es möglich, die erste Synthese von Cystothiazol E **1** mit einer Suzuki-Kupplung der Bausteine **2** und **3** als zentralem C-C-Verknüpfungsschritt (94 % Ausbeute, TBDMS = *t*BuMe₂Si) zu realisieren. Das Bithiazol **3** konnte ebenfalls sehr einfach aus 2,4-Dibromthiazol durch regioselektive Kreuzkupplung hergestellt werden.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3184–3185

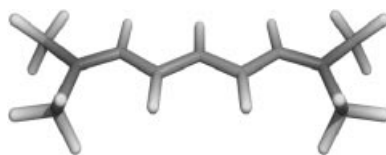
T. Bach,* S. Heuser 3283–3284

Regioselektive Kreuzkupplung als Zugang zu biologisch relevanten Bithiazolen – erste Totalsynthese von Cystothiazol E

Stichwörter: Aldolreaktionen • Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Kreuzkupplungen • Totalsynthesen

Manchmal benötigen die einfachsten Systeme den höchsten Aufwand! Nur mit einem Multikonfigurations-SCF-Verfahren und anschließender Störungsrechnung zweiter Ordnung (CASPT2) gelingt es,

die Lage der intensiven Methinbande der Streptocyaninfarbstoffe (siehe Bild) quantitativ zu reproduzieren.



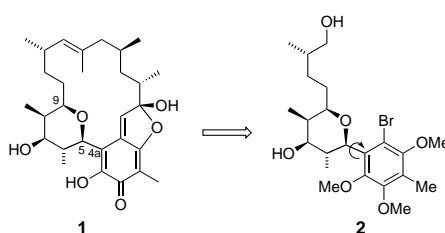
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3189–3190

V. Buß,* M. Schreiber, M. P. Fülcher 3284–3286

Nichtempirische Berechnung der angeregten Zustände von Polymethinen

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Chromophore • Computerchemie • Cyanine • Polymethine

Die „Westhälfte“ **2** des neuartigen Antibiotikums Kendomycin **1** wurde durch Aldoladditionen und eine Michael-analoge 1,4-Addition eines C5-Alkohols an ein C9–C11-Enon synthetisiert. **2** weist eine interessante Atropisomerie bezüglich der C4a–C5-sp²–sp³-Bindung auf. Die Atropisomere können durch Tieftemperatur-HPLC in reiner Form isoliert werden.



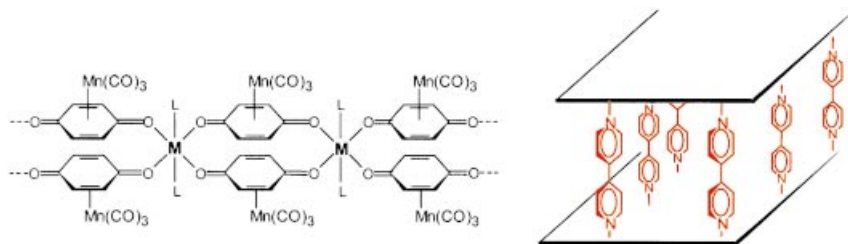
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3186–3188

H. J. Martin, M. Drescher, H. Kählig, S. Schneider, J. Mulzer* 3287–3289

Synthese des C1–C13-Fragments von Kendomycin: Atropisomerie bezüglich einer glycosidischen C-Aryl-Bindung

Stichwörter: Aldolreaktionen • Antibiotika • Atropisomerie • Glycoside • Michael-Additionen

Die Koordination von Mn(CO)₃⁺ an das Hydrochinon-π-System erleichtert die Protonenabgabe bei der Bildung von Benzochinonkomplexen (siehe Bild). Anschließend σ-Koordination des Benzochinon-Sauerstoffatoms an das Metallion führt zu neutralen, ein-, zwei- oder dreidimensionalen chinoiden Polymeren, wobei der sterische Anspruch des Metallions und zusätzliche, als Spacer eingesetzte Liganden den gebildeten Polymertyp bestimmen.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3191–3194

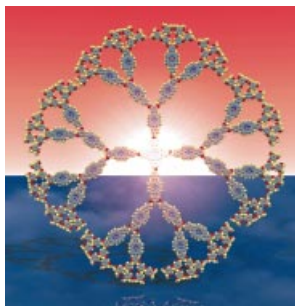
M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Schweigart* 3291–3294

Metal-Mediated Self-Assembly of π-Bonded Benzoquinone Complexes into Polymers with Tunable Geometries

Stichwörter: Chinonkomplexe • Mangan • Polymere • Selbstorganisation • Wirt-Gast-Systeme

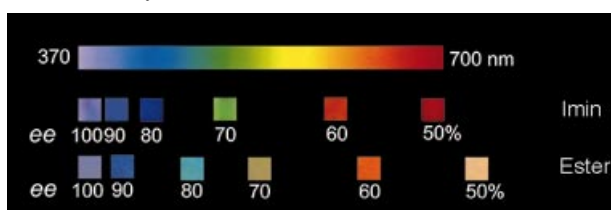


Auch ohne π -Konjugation gelingen Energiewandlung und -transfer über große Entfernungen: Schnell ($k_{\text{ENT}} = 1.04 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) und effizient ($\Phi_{\text{EXT}} = 71\%$) ist der Energietransfer von den 28 photoangeregten Zinkporphyrin-Einheiten auf die zentrale freie Porphyrinbase in einer großen, sternförmigen dendritischen Multiporphyrin-Anordnung, in der die Chromophor-Einheiten durch flexible Ethergruppen verknüpft sind (siehe Bild).



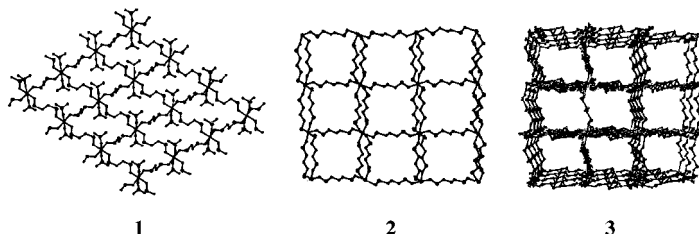
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3194–3198

Mit einem einfachen Farbstest, für den keine chiralen Auxiliare und bloß Mikrogramm-Mengen der chiralen Produkte benötigt werden, können Enantiomerenüberschüsse bestimmt werden. Das schnelle Durchmustern von Bibliotheken nichtracemischer Verbindungen sollte mit dieser Methode möglich sein; sie beruht auf einer chiralitätsabhängigen Farbbildung in dotierten Flüssigkristallfilmen nach Bildung eines Imins oder Esters (siehe Bild) aus einem Amin und einem Aldehyd bzw. aus einem Alkohol und einem Säurechlorid.



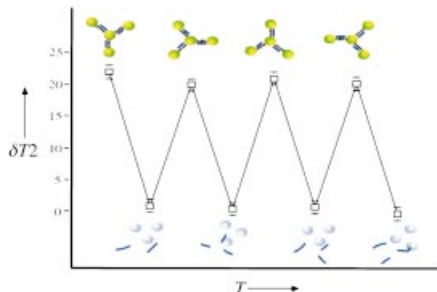
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3198–3200

Füllungen und Hohlräume: Die drei neuartigen metallorganischen Pseudooktaedergerüste **1–3** wurden aus Cu^{II} -Zentren und *R,S*-Bis(sulfinyl)-Liganden verschiedener Größe aufgebaut. Die Gerüste bestehen aus metallacyclischen Netzwerken ohne Durchdringung und zeigen schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen. Die Größe der Hohlräume innerhalb des Netzwerkes lässt sich durch Variation der Kettenlänge des Liganden steuern.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3201–3203

Superparamagnetische Nanopartikel, die an Oligonucleotide gebunden sind, führen nach Hybridisierung mit komplementären Oligonucleotiden zu einer reversiblen Erhöhung der Spin-Spin-Relaxationsgeschwindigkeiten nahe gelegener Wasserprotonen (siehe Temperaturzyklus im Bild). Somit ist ein Einsatz als magnetische Nanosensoren für die Flüssigphase denkbar zur Detektion spezifischer Nucleinsäuresequenzen in trüben Medien und vielleicht sogar in vivo in Geweben.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3204–3206

M.-S. Choi, T. Aida,* T. Yamazaki,
I. Yamazaki 3294–3298

A Large Dendritic Multiporphyrin Array as a Mimic of the Bacterial Light-Harvesting Antenna Complex: Molecular Design of an Efficient Energy Funnel for Visible Photons

Stichwörter: Dendrimere •
Energietransfer •
Fluoreszenzspektroskopie •
Photosynthese • Porphyrinoide

R. A. van Delden,
B. L. Feringa* 3298–3300

Color Indicators of Molecular Chirality Based on Doped Liquid Crystals

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse •
Chiralität • Enantioselektivität •
Flüssigkristalle • Kombinatorische
Chemie

X.-H. Bu,* W. Chen, S.-L. Lu,
R.-H. Zhang, D.-Z. Liao, W.-M. Bu,
M. Shionoya, F. Brisse,
J. Ribas 3301–3303

Flexible *meso*-Bis(sulfinyl) Ligands as Building Blocks for Copper(II) Coordination Polymers: Cavity Control by Varying the Chain Length of Ligands

Stichwörter: Koordinationspolymere •
Kristall-Engineering • Kupfer •
Magnetische Eigenschaften •
S-Liganden

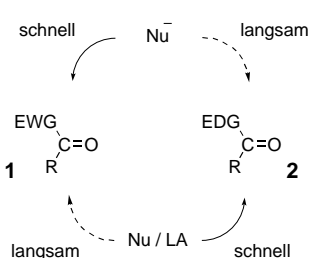
L. Josephson, J. M. Perez,
R. Weissleder* 3304–3306

Magnetic Nanosensors for the Detection of Oligonucleotide Sequences

Stichwörter: DNA-Erkennung •
Magnetische Eigenschaften •
Nanostrukturen • Oligonucleotide



Eine entscheidende Rolle bei der Addition von Nucleophilen (Nu) an Carbonylverbindungen spielen Lewis-Säuren (siehe Schema, EWG = Elektronenacceptorgruppe, EDG = Elektronendonatorgruppe), bei dieser Reaktion entstehen chemoselektiv primäre, sekundäre und homoallylische Alkohole sowie Diels-Alder-Addukte.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3206–3208

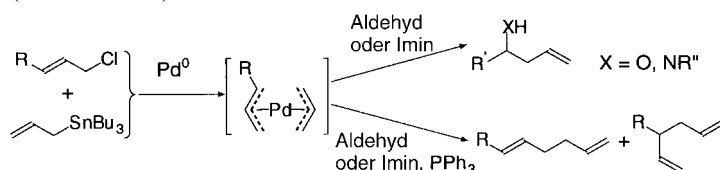
N. Asao, T. Asano,
Y. Yamamoto* 3306–3308

Do More Electrophilic Aldehydes/
Ketones Exhibit Higher Reactivity
toward Nucleophiles in the Presence of
Lewis Acids?

Stichwörter: Chemoselektivität •
Elektrophile • Lewis-Säuren •
Nucleophile Additionen



Das bloße Vorhandensein oder Fehlen von PPh₃ genügt, um die Reaktivität von Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexen zu steuern. Ohne PPh₃ gehen sie sogar in Gegenwart von Allylchloriden eine chemoselektive allylische Addition an Aldehyde oder Imine ein; in Gegenwart von PPh₃ dagegen läuft die Stille-Kupplung chemoselektiv ab, auch wenn Aldehyde oder Imine vorhanden sind (siehe Schema).



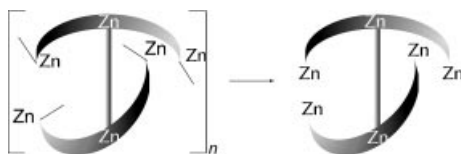
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3208–3210

H. Nakamura, M. Bao,
Y. Yamamoto* 3308–3310

The Fate of Bis(η^3 -allyl)palladium
Complexes in the Presence of Aldehydes
(or Imines) and Allylic Chlorides: Stille
Coupling versus Allylation of Aldehydes
(or Imines)

Stichwörter: Allylierungen •
Allylliganden • C-C-Kupplungen •
Palladium • Stille-Kupplung

Die gezielte Spaltung von Koordinationspolymeren, die aus definierten, großen Einheiten bestehen, kann für eine rationale Synthese von vielkernigen Clustern genutzt werden. Dies wurde mit der Überführung (schematisch gezeigt) eines dreidimensionalen Zn^{II}-Koordinationspolymers mit hexameren Wiederholungseinheiten, in denen die Metallionen in einer „Zwillingsanker“-Form angeordnet sind, in den entsprechenden sechskernigen Cluster durch Umsetzung mit einem Donorlösungsmittel belegt.



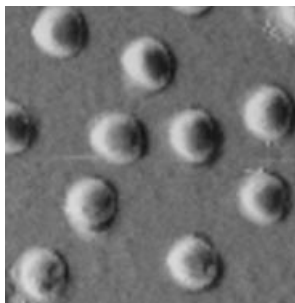
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3211–3214

N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis,
A. E. Aliev, I. P. Gerothanassis,*
E. Manessi-Zoupa,*
S. P. Perlepes* 3311–3314

High Nuclearity Zn^{II}/MeCO₂[−]/
(C₅NH₄)₂CO₂^{2−} Clusters by
„Depolymerization“: Conversion of a
Three-Dimensional Coordination
Polymer Containing Hexameric Units
into Its Constituent Hexanuclear
Complex

Stichwörter: Clusterverbindungen •
Koordinationspolymere • N-Liganden •
Synthesemethoden • Zink

Als Reaktor für die Synthese von Gold-Nanopartikeln (siehe rastertunnelmikroskopische Aufnahme) kann das Triblock-Copolymer aus Polystyrol, *block*-Poly(2-vinylpyridin) und *block*-Polyethylenoxid (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO), das in Wasser Kern-Hülle-Corona-Micellen bildet, genutzt werden. Die runden Micellen mit einer sehr geringen Polydispersität haben einen PS-Kern, der von einer pH-empfindlichen P2VP-Hülle umgeben ist, und eine Corona aus PEO-Ketten, an deren Enden sich Hydroxygruppen befinden; an die Corona können Sensormoleküle gebunden werden.



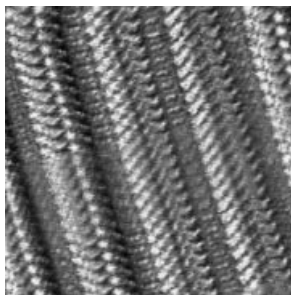
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3214–3216

J.-F. Gohy, N. Willet, S. Varshney,
J.-X. Zhang, R. Jérôme* 3314–3316

Core–Shell–Corona Micelles with a
Responsive Shell

Stichwörter: Gold • Micellen •
Nanostrukturen • Polymere •
Selbstorganisation

Enantiomorphe Monoschichten bilden sich aus enantiomerenreinen Formamiden auf einer Graphitoberfläche; das Racemat wird unter ähnlichen Bedingungen allerdings nicht in die Enantiomere gespalten, sondern bildet racemische Bandstrukturen (das Bild zeigt eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme des auf Graphit adsorbierten Racemats). Der röntgenographischen Analyse des Racemats zufolge liegen im Kristall ebenfalls racemische Bänder vor.




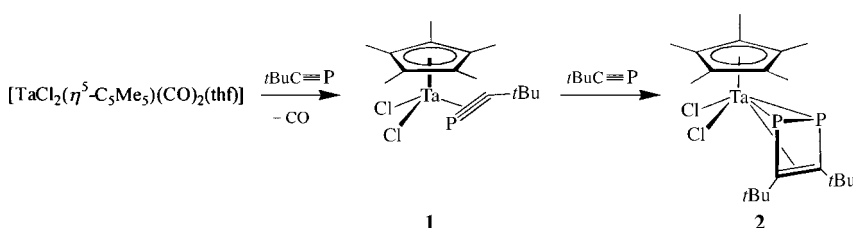
S. De Feyter, A. Gesquière, K. Wurst,
D. B. Amabilino, J. Veciana,*
F. C. De Schryver* 3317–3320

Homo- and Heterochiral Supramolecular
Tapes from Achiral, Enantiopure, and
Racemic Promesogenic Formamides:
Expression of Molecular Chirality in Two
and Three Dimensions

Stichwörter: Chiralität •
Oberflächenchemie •
Rastertunnelmikroskopie •
Röntgenbeugung • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3217–3220

 **Nur das 1,2-Diphosphacyclobutadien** ohne Anteil der 1,3-Isomere entstand bei der Reaktion von **1** mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ zu **2**. In **1**, das aus $[\text{TaCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{thf})]$ und $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ erhalten wurde, liegt das Phosphaalkin laut NMR-Daten, Röntgenstrukturanalyse und Berechnungen $\eta^2(4e)$ -gebunden vor.




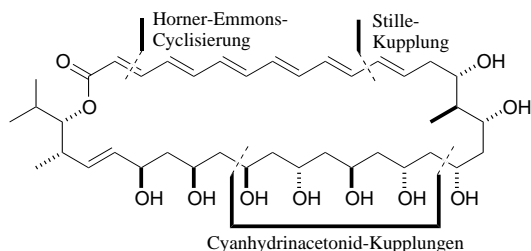
A. D. Burrows, A. Dransfeld, M. Green,*
J. C. Jeffery, C. Jones, J. M. Lynam,
M. T. Nguyen* 3321–3324

Mononuclear $\eta^2(4e)$ -Bonded
Phosphaalkyne Complexes;
Selective Formation of a
1,2-Diphosphacyclobutadiene Tantalum
Complex

Stichwörter: Dichtefunktional-
rechnungen • Phosphaalkyne •
Phosphorheterocyclen • Tantal

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3221–3224

 **Das Antibiotikum Dermostatin A** (siehe Bild), ein Oxo-Hexaen-Makrolid, wurde synthetisiert. Schlüsselschritte dabei sind die Cyanhydrinacetamid-Kupplung für die Synthese der Polyolkette und die konvergente Einführung des Polyens durch eine Stille-Kupplung.




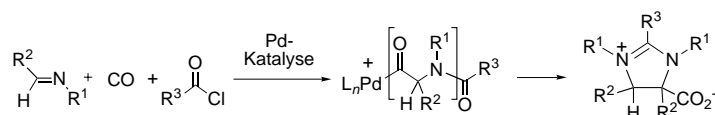
C. J. Sinz,
S. D. Rychnovsky* 3324–3327

Total Synthesis of Dermostatin A

Stichwörter: Alkylierungen •
Asymmetrische Synthesen •
Kreuzkupplungen • Polyene •
Totalsynthesen

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3224–3227

 **Ein besonders einfacher Zugang** zu Carboxylatoimidazolinen ist die palladium-katalysierte Kupplung von Kohlenmonoxid, einem Imin und einem Säurechlorid. Bei dieser Reaktion wird eine Peptideinheit gebildet und in situ in das Heterocyclengerüst eingebaut (siehe Schema).



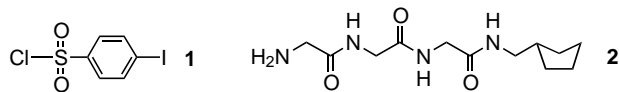
R. D. Dghaym, R. Dhawan,
B. A. Arndtsen* 3328–3330

The Use of Carbon Monoxide and Imines
as Peptide Derivative Synthons: A Facile
Palladium-Catalyzed Synthesis of
 α -Amino Acid Derived Imidazolines

Stichwörter: Homogene Katalyse •
Mehrkomponentenreaktionen •
Palladium • Peptide •
Stickstoffheterocyclen

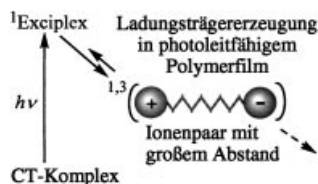
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3228–3230

44 Elemente enthält die Trisaccharid-Bibliothek, die mit der hier beschriebenen Methode synthetisiert wurde. Sechs unterschiedlich geschützte Glucosidbausteine wurden mit **1** sulfonyliert, durch Pd⁰-katalysierte carbonylierende Amidierung an den festen Träger **2** (eine Kronenverbindung) gekuppelt, zweimal glycosyliert und mit Hilfe von vier Nucleophilen vom Sulfonat-Linker abgespalten.



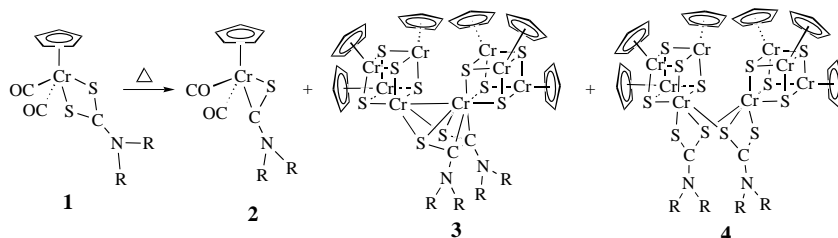
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3230–3233

Der Leitungsmechanismus in Charge-Transfer-Materialien mit photoleitenden Eigenschaften umfasst offenbar ein Ionenpaar mit großem interionischem Abstand (ca. 8 Å), wie durch zeitaufgelöste EPR-Spektroskopie an einem dotierten Poly(*N*-vinylcarbazol)-Film gezeigt werden konnte (siehe Schema).



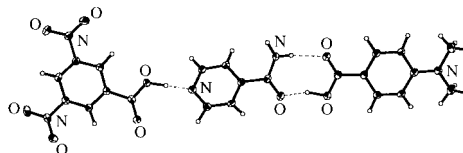
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3234–3236

Die Thermolyse des Dithiocarbamatkomplexes 1 lieferte den Thiocarbenoidkomplex **2** und zwei doppelte Cubane: **3** mit einer Intercuban-Cr-Cr-Bindung und einem μ - η^2 , η^4 -gebundenen Dithiooxamidliganden und **4**, das zwei Dithiocarbamatliganden μ - η^1 , η^2 -gebunden enthält.



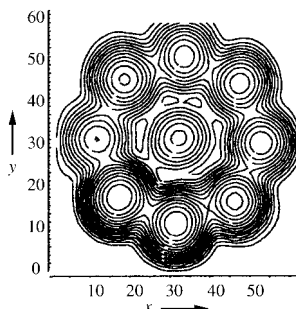
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3236–3239

Die richtige Balance zwischen intermolekularen Wechselwirkungen ist für die gezielte Synthese von Übermolekülen entscheidend. Das Dreikomponenten-Übermolekül (siehe Bild) im ternären Cokristall aus 3,5-Dinitrobenzoesäure, Isonicotinamid und 4-(Dimethylamino)benzoesäure (1:1:1) entsteht durch eine „primäre“ (zwischen stärkerer Säure und Pyridin) und eine „sekundäre“ Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung (zwischen schwächerer Säure und Amid).



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3240–3242

Um einen Faktor 10 lässt sich die Messzeit für die Aufnahme hochaufgelöster NMR-Spektren mit einem gewöhnlichen NMR-Spektrometer reduzieren. Die Zeitersparnis gelingt durch Chemical-Shift-Imaging an parallel angeordneten, zu Kapillarbündeln zusammengefassten Proben. Das Bild zeigt eine Querschnittsaufnahme eines Bündels aus neun 1-mm-Kapillaren, die nach Fourier-Transformation (nur räumliche Dimensionen) erhalten wurde.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3243–3245

T. Takahashi,* H. Inoue, Y. Yamamura, T. Doi 3330–3333

Synthesis of a Trisaccharide Library by Using a Phenylsulfonate Traceless Linker on Synphase Crowns

Stichwörter: Festphasensynthesen • Kohlenhydrate • Kombinatorische Chemie • Trisaccharide

T. Ikoma,* M. Nakai, K. Akiyama, S. Tero-Kubota,* T. Ishii 3334–3336

Direct Observation of a Distant Ion Pair Generated in a Photoconductive Poly(*N*-vinylcarbazole) Film with Dopant

Stichwörter: Dünne Filme • Elektronentransfer • EPR-Spektroskopie • Ionenpaare • Photoleitfähige Polymere

L. Y. Goh,* Z. Weng, W. K. Leong,* P. H. Leung 3336–3339

C–S Bond Cleavage and C–C Coupling in Cyclopentadienylchromium Complexes To Give the First Dithiooxamide-Bridged and Doubly Dithiocarbamate-Bridged Double Cubanes: [Cp₂Cr₈S₈{(C(S)N₂Et₂)₂}] and [Cp₂Cr₈S₈(S₂CN₂Et₂)₂]

Stichwörter: Chrom • Clusterverbindungen • Cubane • S-Liganden

C. B. Aakeröy,* A. M. Beatty, B. A. Helfrich 3340–3342

„Total Synthesis“ Supramolecular Style: Design and Hydrogen-Bond-Directed Assembly of Ternary Supermolecules

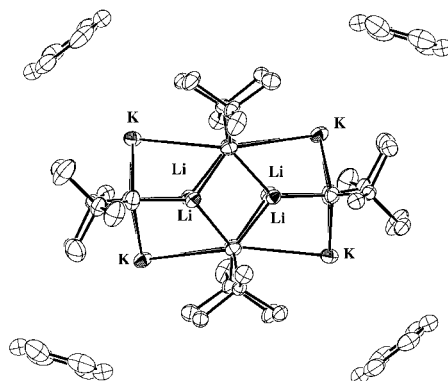
Stichwörter: Cokristalle • Kristall-Engineering • Molekulare Erkennung • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

A. Ross,* G. Schlotterbeck, H. Senn, M. von Kienlin 3343–3345

Application of Chemical Shift Imaging for Simultaneous and Fast Acquisition of NMR Spectra on Multiple Samples

Stichwörter: Analytische Methoden • Chemical-Shift-Imaging • Hochdurchsatz-Screening • NMR-Spektroskopie

Endlich konnte eine in der Synthese häufig verwendete Superbase kristallographisch charakterisiert werden. Diese wichtige Verbindung wurde aus einer Lithiumamid-Kaliumalkoxid-Aren-Mischung isoliert und weist eine neue karussellartige Struktur mit 16 Eckpunkten auf, die durch zwei Arten der Benzol-Ligation stabilisiert ist (siehe Abbildung).



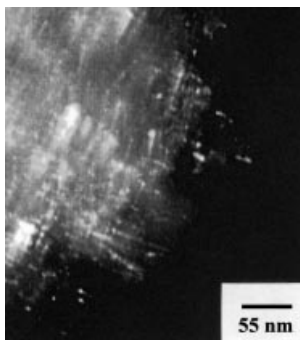
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3245–3247

A. R. Kennedy, J. G. MacLellan,
R. E. Mulvey* 3345–3347

Landmark Crystal Structure of an Experimentally Utilized Tetralithium–Tetrapotassium Amide–Alkoxide Superbase

Stichwörter: Alkalimetalle • Alkoxide • Amide • Strukturaufklärung • Superbasen

Kristallisierende Wände: Nach der sekundären Festkörperkristallisation eines amorphen mesoporenen Materials in Gegenwart eines Templats werden die amorphen Porenwände des mesoporenen Materials teilweise zu einem kristallinen Material, dem Zeolith ZSM-5, reorganisiert. Die hellen Punkte in der abgebildeten Dunkelfeldtransmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme repräsentieren die ZSM-5-Nanokristalle.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3248–3251

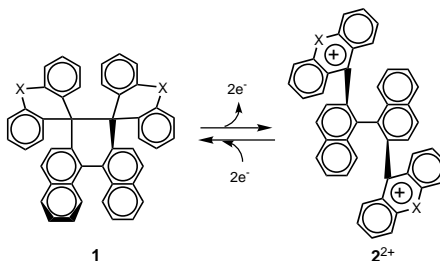
D. Trong On, S. Kaliaguine* 3348–3351

Large-Pore Mesoporous Materials with Semi-Crystalline Zeolitic Frameworks

Stichwörter: Kristallwachstum • Mesoporöse Materialien • Mikroporöse Materialien • Templatsynthesen • Zeolithe



Helizität und axiale Chiralität werden bei dem neuartigen Redoxpaar $1/2^{2+}$ reversibel ineinander überführt. Der Elektronentransfer führt zu einer drastischen Änderung der UV/Vis- und Circular dichroismus-Spektren sowie zu dynamischen Strukturänderungen, die ein ungewöhnliches bistabiles Multi-Output-System liefern; X = S oder O.



Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 3251–3254

J.-i. Nishida, T. Suzuki,* M. Ohkita,
T. Tsuji 3351–3354

A Redox Switch Based on Dihydro[5]helicene: Drastic Chiroptical Response Induced by Reversible C–C Bond Making/Breaking upon Electron Transfer

Stichwörter: Chiralität • Circular dichroismus • Elektrochemie • Helicale Strukturen • Redoxchemie



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

* Korrespondenzautor



BÜCHER

Comprehensive Asymmetric Catalysis
Catalytic Asymmetric Synthesis

Eric N. Jacobsen, Andreas Pfaltz,
H. Yamamoto
Iwao Ojima

O. Reiser 3355

The New Chemistry

Nina Hall

R. Faust 3357

Essentials of Biological Chemistry

Lorraine Buckberry, Paul Teesdale

R. Breinbauer 3357

Enzymes: Biochemistry, Biotechnology, Clinical Chemistry

Trevor Palmer

U. Bornscheuer 3358



SERVICE

- | | | | |
|---|-----------|-------------------|------|
| • VIPs | 3180 | • Wer? Was? Wo? | A128 |
| • Inhalt von <i>Chemistry—</i>
<i>A European Journal</i> | 3193 | • Autorenregister | 3361 |
| • Stichwortregister | 3360 | • Vorschau | 3362 |
| • Stellenanzeigen | A126, 127 | | |

Heft 16, 2001 wurde am 15. August online veröffentlicht.

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