

Autoren

Anorganik: G. Schmid
ausgezeichnet 1113

Chiralität: A. Pfaltz erhält Preis 1112
Biochemie: H. Bayley zurück 1112

Organik: Duisberg-Gedächtnispreis
an B. List 1112

Bücher

Antisense Drug Technology 1113

Stanley T. Crooke

rezensiert von C. Giovannangeli

Teflon, Post-it und Viagra 1114

Martin Schneider

rezensiert von H. Hopf

Surface and Thin Film Analysis 1114

Henning Bubert, Holger Jenett

rezensiert von A. Terfort, M. Brunnbauer

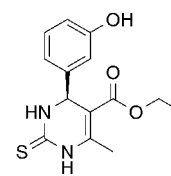
Highlights

Phänotyp-Assays im Screening

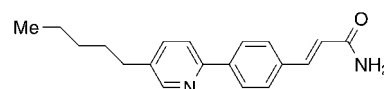
R. Breinbauer* 1116–1118

Die chemische Genetik entdeckt das
(Zebra-)Fischen

Der Schein trügt nicht: Parallel zum Screening kombinatorischer Bibliotheken gegen ausgewählte biologische Zielproteine entwickelt sich ein neuer Screeningansatz. In phänotypischen Assays wird die Wirkung kleiner Moleküle auf ganze Zellen oder Organismen wie dem Zebrafisch untersucht. Monastrol (**1**) und Concentramid (**2**) wurden in solchen Assays gefunden und ermöglichen das Studium neuer biologischer Prozesse.



(S)-Monastrol (**1**)



Concentramid (**2**)

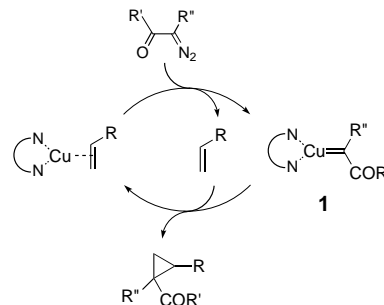
Kurzaufsätze

Kupfer-Carben-Komplexe

W. Kirmse* 1120–1125

Kupfer-Carben-Komplexe: hochentwickelte Katalysatoren, neue Erkenntnisse

Wie verläuft die Kupfer-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen? Darüber braucht man nicht länger zu spekulieren: Die unbeständigen Kupfer-Carbenoide **1** wurden erstmals nachgewiesen. Experimente und Rechnungen geben Einblick in Details des Katalysezyklus. Mit neuartigen Liganden erhält man Katalysatoren, deren Diastereoselektivität und asymmetrische Induktion ungewöhnlich hoch sind.

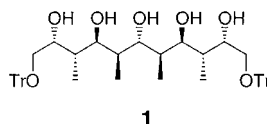


Aufsätze

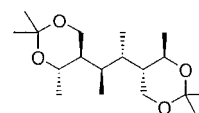
Stereoselektive Synthesen

R. W. Hoffmann* 1128–1142

meso-Verbindungen, Stiefkinder oder Lieblingskinder der stereoselektiven Synthese?



1



2

Auf den ersten Blick sollte man meinen, dass sich symmetrische Verbindungen leichter aufbauen lassen als unsymmetrische. Dies trifft allerdings nicht auf *meso*-Verbindungen zu, d. h. Moleküle mit einer Spiegelebene (**1**; σ -Symmetrie; Tr = Triphenylmethyl) oder einem Inversi-

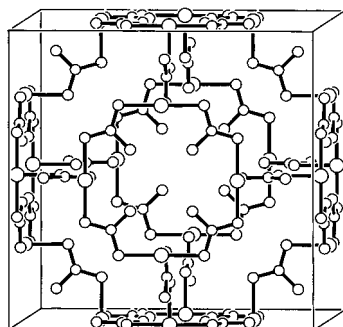
onszentrum (**2**; i -Symmetrie), wenn diese eine größere Zahl an stereogenen Zentren haben. Die Möglichkeiten und Strategien, die sich für die Synthese solcher Verbindungen bieten, werden in diesem Aufsatz vorgestellt.

Zuschriften

Kristall-Engineering

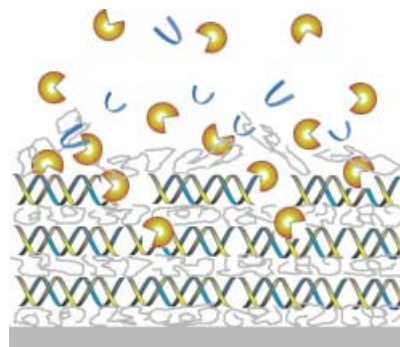
B. F. Abrahams, M. G. Haywood,
R. Robson,* D. A. Slizys — 1144–1147

New Tricks for an Old Dog: The Carbonate Ion as a Building Block for Networks Including Examples of Composition $[\text{Cu}_6(\text{CO}_3)_{12}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8]^{4-}$ with the Sodalite Topology



Kupfer(II)- und Carbonat-Ionen bilden unter dem Einfluss von Paaren Wasserstoffbrücken bildender Guanidinium-Ionen ein endlos ausgedehntes Netzwerk mit der Topologie des 4^26^4 -Sodalithnetzes. Diese Käfigstruktur (siehe Bild; zur besseren Übersicht sind nur die Kupferzentren und Carbonat-Ionen gezeigt) ist im Hinblick auf das Kristall-Engineering sehr vielversprechend.

Filmbau: Die oberflächenabhängige und zeitlich gesteuerte Desorption von schichtweise aufgebauten Filmen aus DNA und einem kationischen synthetischen Polymer durch enzymatische Hydrolyse mit DNase I wird beschrieben (siehe Bild). Das negativ geladene Enzym wird zunächst in einem inaktiven Zustand auf die kationische Polymeroberfläche gebracht. Durch Änderung der Konzentration der essenziellen Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen wird dann die Aktivität des Enzyms und damit die Filmdesorption gesteuert.

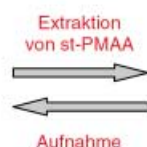
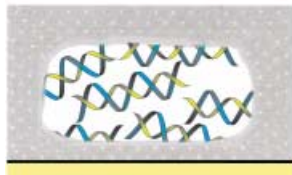


Gesteuerte Desorption von Filmen

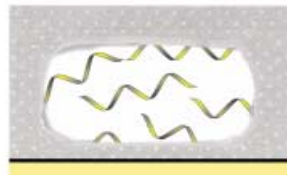
T. Serizawa, M. Yamaguchi,
M. Akashi* — 1147–1150

Time-Controlled Desorption of Ultrathin Polymer Films Triggered by Enzymatic Degradation

Stereokomplexfilm



poröser it-PMMA-Film



Filmaufnahme: Ein molekular poröser und konformativ regulärer ultradünner Polymerfilm wird durch selektive Solvenextraktion einer der Komponenten eines schichtweise aufgebauten Stereokomplexaggregats erhalten (siehe Bild; PMMA: Poly(methylmethacrylat), it: iso-

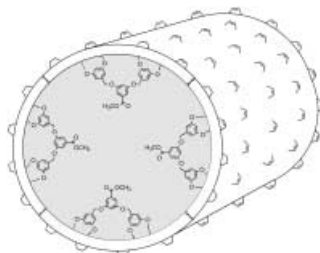
taktisch, st: syndiotaktisch). Der entstehende Wirt-Film kann das extrahierte Polymer anschließend wieder aufnehmen. Bei der ebenfalls möglichen Aufnahme anderer Polymere erkennt er die Länge der Alkyl-Seitenkette.

Poröse dünne Polymerfilme

T. Serizawa, K.-i. Hamada, T. Kitayama,
M. Akashi* — 1150–1153

Recognition of Stereoregular Polymers by Using Structurally Regulated Ultrathin Polymer Films

Durch chemisches „Entkernen“ eines dendritischen Metalloporphyrin-Koordinationspolymers können organische Nanoröhren erzeugt werden (siehe schematische Formel). Zuvor wird die Peripherie des Oligomers durch Ringschlussmetathese intramolekular vernetzt.



Organische Nanoröhren

Y. Kim, M. F. Mayer,
S. C. Zimmerman* — 1153–1158

A New Route to Organic Nanotubes from Porphyrin Dendrimers

Supramolekulare Photodimerisierung

D. G. Amirsakis, A. M. Elizarov,
M. A. Garcia-Garibay,* P. T. Glink,
J. F. Stoddart,* A. J. P. White,
D. J. Williams* ————— 1158 – 1164

Diastereospecific Photochemical
Dimerization of a Stilbene-Containing
Daisy Chain Monomer in Solution as well
as in the Solid State



Eine Kronenether/Dialkylammonium-Hybridverbindung mit einer Stilben-
gruppe bildet durch Selbstorganisation
ein [c2]-Daisy-Chain-Pseudorotaxan,
dessen Superstruktur im Festkörper rönt-
genkristallographisch bestätigt wurde. Bei
Bestrahlung findet sowohl in Lösung als

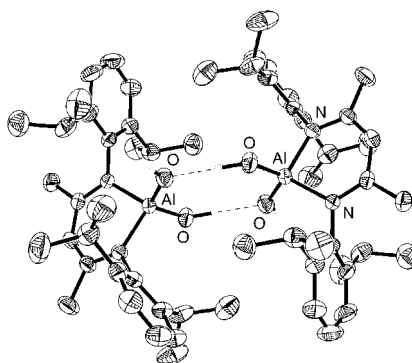
auch im festen Zustand eine effiziente
photochemische [2 + 2]-Dimerisierung
des Pseudorotaxans unter Bildung eines
Diastereoisomers von Cyclobutan mit *syn-
anti-syn*-Konfiguration und Kopf-Schwanz-
Regiochemie statt (siehe Schema).

VIP

Dimere Aluminiumdihydroxide

G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky,* J. Li,
H.-G. Schmidt,
M. Noltemeyer ————— 1164 – 1167

Aluminum Dihydroxide with Terminal
OH Groups: An Unprecedented Congener
of Boronic Acid



Die Synthese von $[LAl(OH)_2]_2$
($L = HC\{(CMe)_2(2,6-iPr_2C_6H_3N)\}_2$), einem
neuartigen Verwandten der Boronsäure,
wird beschrieben. Im Kristall liegt der
Komplex als Dimer mit kurzen Al-OH-
Bindungen vor, wobei auch Wasserstoff-
brücken zwischen den Dimeren vorhan-
den sind. Die hier vorgestellten Kristall-
strukturdaten bestätigen die theoreti-
schen und spektroskopischen Analysen.

VIP

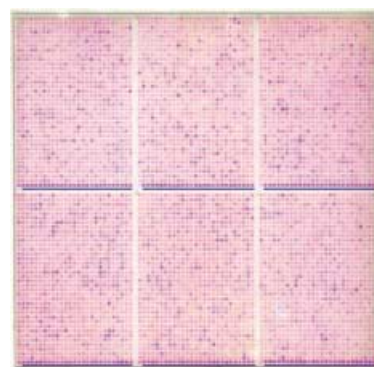


Synthetische Proteinarrays

F. Toepert, T. Knaute, S. Guffler, J. R. Pirés,
T. Matzdorf, H. Oschkinat,
J. Schneider-Mergener* — 1168 – 1172

Combining SPOT Synthesis and Native
Peptide Ligation to Create Large Arrays of
WW Protein Domains

Mehr als 10 000 Varianten einer 38-meren
WW-Proteindomäne wurden synthetisiert,
um anschließend in einem Screeningpro-
zess mit 22 verschiedenen farbstoffmar-
kierten Peptidliganden analysiert zu
werden (siehe Bild). Über 250 000 Bin-
dungsexperimente wurden dabei durch-
geführt, wodurch umfassende Erkennt-
nisse darüber erhalten wurden, welche
Anforderungen die Sequenzen für eine
effiziente Bindung erfüllen müssen. Da-
rüber kann mit dieser Methode leicht
zwischen spezifischen und nichtspezifi-
schen Wechselwirkungen unterschieden
werden.



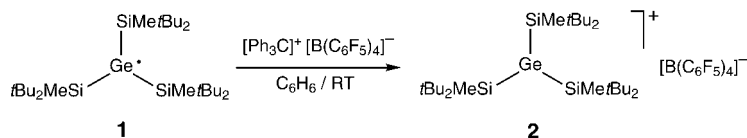
Oxidation von Propylenen

T. Danciu, E. J. Beckman,* D. Hancu,
R. N. Cochran, R. Grey, D. M. Hajnik,
J. Jewson ————— 1172 – 1174

Direct Synthesis of Propylene Oxide with
 CO_2 as the Solvent

**Das Oxidationsmittel H_2O_2 entsteht in
situ** bei dieser sauberen einstufigen
Umsetzung von Propylen in Propylenoxid.
Entgegen den Erwartungen benötigt der
Katalysator – Palladium auf Titan-

Silicalit – kein Methanol zur Aktivierung,
und Nebenreaktionen mit dem Lösungs-
mittel lassen sich vermeiden, indem die
Reaktion in CO_2 ausgeführt wird.



Frei und unabhängig:

$[(\text{tBu}_2\text{MeSi})_3\text{Ge}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**2**) wurde durch Umsetzung des Germylradikals **1** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in Benzol in Form extrem feuchtigkeitsempfindlicher, dunkelroter Kristalle erhalten. Die röntgenkristallographisch bestimmte Molekül-

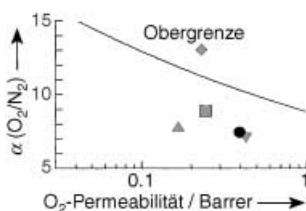
struktur von **2** spricht dafür, dass es sich um ein „freies“ Germylkation ohne π -Bindungskonjugation und ohne nennenswerte Wechselwirkungen mit dem Gegenion oder mit Lösungsmittelmolekülen handelt.

Germylkation

A. Sekiguchi,* T. Fukawa, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe _____ 1175–1177

$[(\text{tBu}_2\text{MeSi})_3\text{Ge}]^+$: An Isolable Free Germyl Cation Lacking Conjugation to π Bonds

Rettung durch Flüssigkristalle: Beschrieben wird die außergewöhnliche Selektivitätserhöhung bei der Trennung von O_2/N_2 mithilfe eines Polymerkompositfilms, der aus einer Dispersion eines thermotropen flüssigkristallinen Polymers in einem Poly(etherimid) und einem Kompatibilisator (Poly(esterimid)) erhalten wurde. Ein bislang als Obergrenze geltendes Selektivitätslimit wird überwunden (siehe Graph; \diamond : neuer Kompositfilm, andere

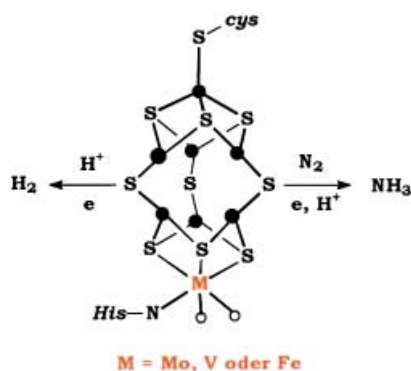


Symbole kennzeichnen bisher beschriebene Filme; α = Trennfaktor).

Gastrennung mit Membranen

Y. Seo,* S. U. Hong,* B.-S. Lee _____ 1177–1181

Overcoming the „Upper Bound“ in Polymeric Gas-Separation Membranes



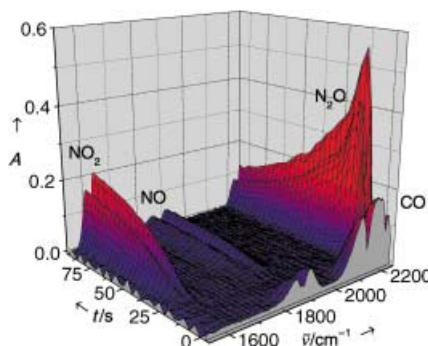
Eine Kernfrage: Cofaktoren in Nitrogenasen wandeln Distickstoff in Ammoniak und Protonen in Wasserstoff um (siehe Schema). Untersuchungen an kubischen $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{2+}$ - und $\{\text{MoFe}_3\text{S}_4\}^{3+}$ -Clustern ergaben, dass die Mo-Cluster langsamer protoniert werden, aber eine höhere Substratbindungsaffinität aufweisen als die Mo-freien Cluster. Dies erklärt, warum mit der Mo-haltigen Nitrogenase die Stickstofffixierung effizienter ist als die Wasserstoffproduktion.

Stickstofffixierung mit Mo-Clustern

J. Bell, A. J. Dunford, E. Hollis, R. A. Henderson* _____ 1181–1184

The Role of Mo Atoms in Nitrogen Fixation: Balancing Substrate Reduction and Dihydrogen Production

Die simultane Untersuchung mehrerer Katalysatorproben in einem Mikroreaktor ist durch Fourier-Transformations-Infrarotbildgebung möglich. Mit dieser Methode lassen sich nicht nur Katalysatoren vergleichen, sie liefert auch Erkenntnisse über die Elementarschritte von Reaktionen, denn sie ermöglicht die Echtzeit-Beobachtung transientser Spezies in der Gasphase (Beispiel siehe Bild).



Analyse katalytischer Reaktionen

R. J. Hendershot, P. T. Fanson, C. M. Snively, J. A. Lauterbach* _____ 1184–1187

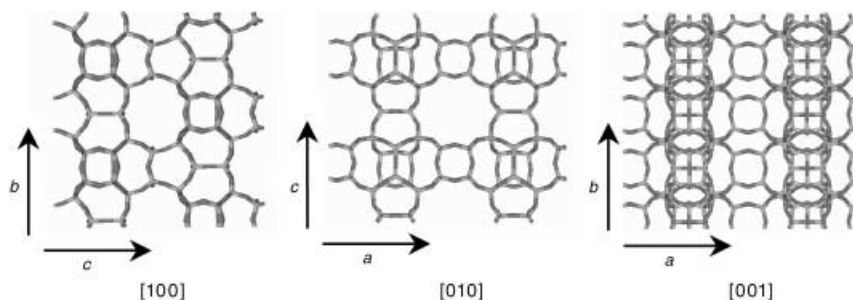
High-Throughput Catalytic Science: Parallel Analysis of Transients in Catalytic Reactions



Zeolithstrukturen

A. Corma,* M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S. J. Teat — 1188 – 1191

A Zeolite Structure (ITQ-13) with Three Sets of Medium-Pore Crossing Channels Formed by 9- and 10-Rings



Die einzigartige Struktur des Zeoliths ITQ-13 wurde bestimmt: Sie besteht aus einem System sich durchkreuzender Kanäle mit mittelgroßem Querschnitt; Neuner- und Zehnering-Öffnungen verlaufen parallel zu den kristallographischen

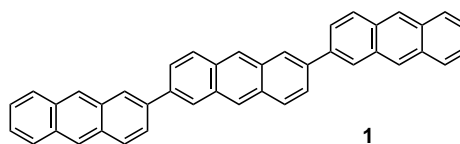
Achsen (siehe Bild). Darüber hinaus konnten auch saure Zentren in die Struktur eingebaut werden, Anwendungen in der (heterogenen) Säurekatalyse stehen somit in Aussicht.



Organische Feldeffekttransistoren

K. Ito, T. Suzuki,* Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito — 1191 – 1194

Oligo(2,6-anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors



Oligo(2,6-anthrylene) wie 1 und ihre Dihexylderivate, synthetisiert durch Suzuki-Kupplung (siehe Schema), wurden genutzt, um organische Feldeffekttran-

sistoren (OFETs) herzustellen. Die Löcherbeweglichkeit dieser Anthracenoligomere kann bis zu $0.18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen.

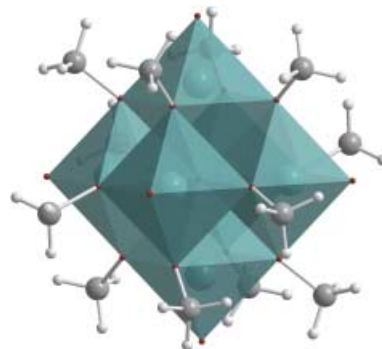


Gemischivalente Clusterverbindungen

J. Spandl, C. Daniel, I. Brüdgam, H. Hartl* — 1195 – 1198

Synthese und Strukturuntersuchung von redoxaktiven Dodecamethoxiheptaoxohexavanadium-Clusterverbindungen

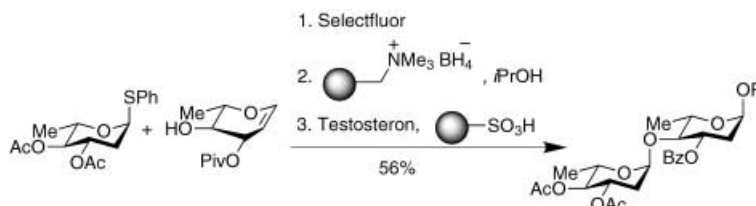
Durch Reduktions- oder Oxidationsreaktionen lassen sich aus dem Dodecamethoxiheptaoxohexavanadium-Komplex $[\text{V}_4^{\text{IV}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]$ drei weitere Vertreter dieser Clusterverbindung mit unterschiedlichen $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnissen synthetisieren ($[\text{V}_n^{\text{IV}}\text{V}_{6-n}^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]^{(4-n)}$ mit $n = 3, 5, 6$), auch in der für klassische Polyoxometallat-bildende Metalle V, Nb, Ta, Mo und W ungewöhnlichen kationischen Form ($n = 3$).



Synthese von Glykokonjugaten

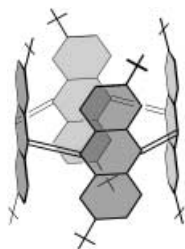
J. Jaunzems, E. Hofer, M. Jesberger, G. Sourkouni-Argirusi, A. Kirschning* — 1198 – 1202

Festphasengestützte Synthese in Lösung mit minimalem Reinigungsaufwand – Herstellung von 2-Desoxyglykokonjugaten aus Thioglycosiden



Wenig Aufwand – großer Effekt: Desoxygenierte Oligosaccharide und Glykokonjugate sind in hoher Ausbeute bei minimalem Reinigungsaufwand aus Thioglycosiden zugänglich (siehe Schema, $\text{RO} = \text{Testosteryl}$). Hierbei kommen ausschließlich Reagentien zum Einsatz, die

sich durch einfache Filtration entfernen lassen. Beschrieben werden festphasengestützte Verfahren zum Entfernen von Thiophenol und Diphenyldisulfid aus der Reaktionslösung unter Verwendung funktionalisierter Polymere.


 D_4 -Symmetrie

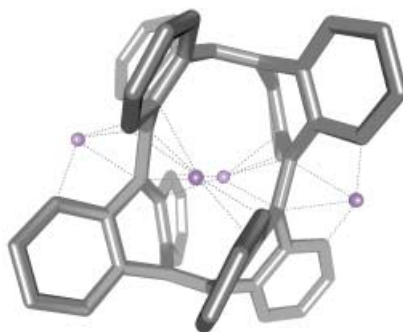
„Picoröhren“: In einer überraschend glatten Reaktion wurde durch Friedel-Crafts-Alkylierung einer vollständig konjugierten röhrenförmigen Struktur eine chirale Röhre gebildet (siehe Bild). Im Unterschied zu den Kohlenstoff-Nanoröhren, die bei hohen Temperaturen synthetisiert werden, ist diese chemisch modifizierte „Picoröhre“ chiral durch Substitution. Die beiden Enantiomere wurden durch Chromatographie an einer chiralen Phase getrennt.

Derivatisierte Kohlenstoff-Picoröhren

R. Herges,* M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto* _____ 1202–1204

Synthese einer chiralen Röhre

Signifikante Ladungsänderungen treten am zentralen Kohlenstoffgürtel eines konjugierten röhrenförmigen Systems auf, das bei der Reduktion mit Lithium ein stabiles Tetraanion bildet. Dichtefunktionalrechnungen stützen die Annahme, dass zwei Li-Kationen in die Röhre eingelagert werden (siehe Bild; Li violett). Die Barriere für eine dynamische Topomerisierung ist im Tetraanion wesentlich höher als in der neutralen Verbindung, was mit einer niedrigeren Symmetrie des Tetraanions einhergeht.



Anionische Kohlenstoffröhren

N. Treitel, M. Deichmann, T. Sternfeld, T. Sheradsky, R. Herges,* M. Rabinovitz* _____ 1204–1208

Picoröhren-Tetraanion: ein neuartiges lithiiertes röhrenförmiges System



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



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.



Zu den so markierten Beiträgen sind Hintergrundinformationen elektronisch erhältlich (www.angewandte.de oder www.interscience.wiley.com).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister _____ 1210

Autorenregister _____ 1211

Stellenanzeigen _____ 1110, A29

Vorschau _____ 1213