

Autoren

Protein-Engineering: Alan Fersht
geehrt _____ **1368**

Polymere: Klaus Müllen ausgezeichnet

Titelbilder 2002: Die Gewinner

Bücher

Lorenz Oken (1779–1851). Ein politischer
Naturphilosoph _____ **1369**

Olaf Breidbach

rezensiert von C. Meinel

Carbene Chemistry _____ **1369**

Guy Bertrand

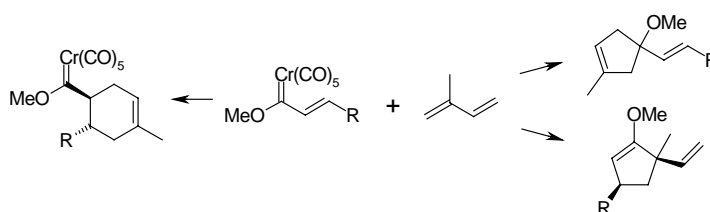
rezensiert von W. Kirmse

Highlights

Kontrollierte Cycloadditionen

F. Zaragoza Dörwald* _____ **1372–1374**

Solvenskontrollierte Selektivität bei der
Synthese fünfgliedriger Carbocyclen aus
Carbenkomplexen



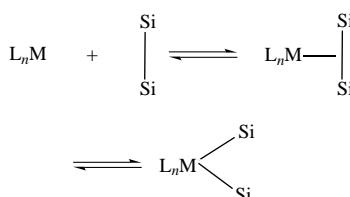
So oder so? Erstaunlich unterschiedliche
Produkte können bei der Reaktion von
Fischer-Alkenylcarbenkomplexen mit 1,3-
Dienen anfallen. Sowohl das Lösungs-
mittel als auch die Reaktionstemperatur

sind für die Selektivität entscheidend,
wenn auch unser derzeitiges mechanis-
tisches Verständnis dieser Reaktionen
keine genaue Vorhersage der Produkte
zulässt.

Agostische Wechselwirkungen

G. I. Nikonov* _____ **1375–1377**

Komplexierung von Si-Si- σ -Bindungen an
Metallzentren



Die seit langem bekannte Klasse nicht-
klassischer Komplexe mit agostischen X-
H \rightarrow M- und (X-H) \rightarrow M- σ -Wechselwirkun-
gen wurde kürzlich um eine neue Gruppe
von „Wasserstoff-freien“ Verbindungen
mit X-Y \rightarrow M-Wechselwirkungen erweitert.
Dabei wurden die ersten Si-Si- σ -Komplexe
(siehe Schema) mit Übergangsmetallen
der Gruppen 5 und 10 hergestellt und ihre
Bedeutung für Si-Si-Kupplungen aufge-
zeigt.

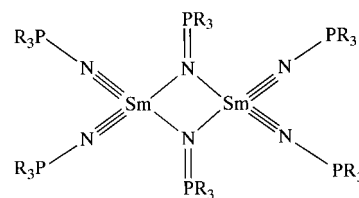
Aufsätze

Seltenerdkomplexe

K. Dehnicke,* A. Greiner _____ **1378–1392**

Ungewöhnliche Komplexchemie der Sel-
tenerd-elemente: große Ionenradien –
kleine Koordinationszahlen

Klein, aber fein: Komplexe von Seltenerd-
elementen mit kleinen Koordinationszah-
len an den Metallatomen lassen sich auf
„klassische“ Weise durch Anwendung
voluminöser Ligandengruppen, neuer-
dings aber auch durch Verwendung der
schlanken Phosphaniminato-Liganden
NPR₃[–], erhalten (siehe Bild). Bei ihnen
wird der Abschirmungseffekt durch
Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen er-



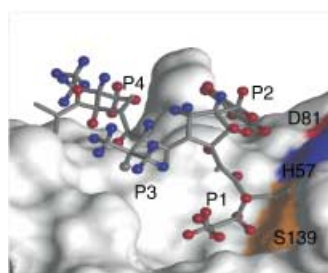
reicht. Diese Komplexe sind sehr effi-
ziente Katalysatoren für die Ringöff-
nungspolymerisation von Lactonen.

Zuschriften

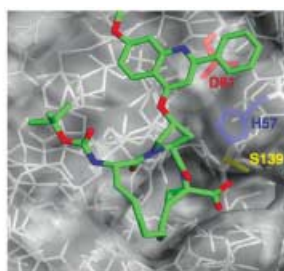
Protease-Inhibitoren

Y. S. Tsantrizos,* G. Bolger,
P. Bonneau, D. R. Cameron, N. Goudreau,
G. Kukulj, S. R. LaPlante,
M. Llinàs-Brunet, H. Nar,
D. Lamarre _____ **1394 – 1398**

Macrocyclic Inhibitors of the NS3
Protease as Potential Therapeutic Agents
of Hepatitis C Virus Infection



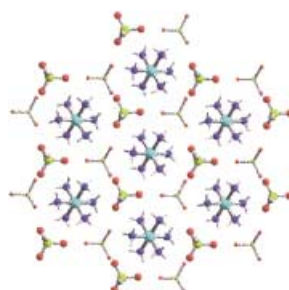
Optimierung der
Leitstruktur



Klinisch nutzbare Virostatika für die Behandlung von Hepatitis-C-Virus(HCV)-Infektionen könnten von den hier vorgestellten makrocyclischen Inhibitoren (rechts) der HCV-NS3-Protease abgeleitet werden. Die NMR-spektroskopisch ermittelte Konformation eines Substrat-basierenden enzymgebundenen Hexapeptids

(links) wurde für das Design dieser Inhibitoren verwendet. Es sind die ersten NS3-Protease-Inhibitoren, die die HCV-RNA-Replikation im Zell-basierten Replikon-Assay blockieren, sie werden oral aufgenommen, und sie sind gegen metabolischen Abbau stabil.

Sei mein Gast: Hier wird eine neue Familie supramolekularer Einschlussverbindungen vorgestellt, die Wasserstoffbrücken in der zweiten Sphäre nutzen, um sehr stabile schichtförmige Netzwerke aufzubauen (siehe Bild). Diese Feststoffe sollten eine große Bandbreite von Strukturen einnehmen können. Es handelt sich möglicherweise um anorganische Analoga einer gutuntersuchten Gastfamilie, der Guanidiniumsulfonate.



Einschlussverbindungen

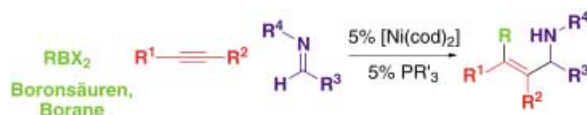
D. S. Reddy, S. Duncan,
G. K. H. Shimizu* _____ **1398 – 1402**

A Family of Supramolecular Inclusion
Solids Based Upon Second-Sphere
Interactions

Ni-kat. Mehrkomponentenreaktion

S. J. Patel, T. F. Jamison* — **1402 – 1405**

Catalytic Three-Component Coupling of
Alkynes, Imines, and Organoboron
Reagents



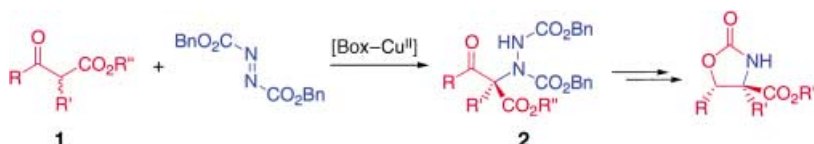
Die Toleranz funktioneller Gruppen ist ungewöhnlich hoch für eine Addition an Imine bei der hier beschriebenen Synthese von Allylaminen aus Alkinen, Iminen und Organoborreagentien (Boronsäuren oder Boranen) mithilfe eines Katalysatorsys-

tems aus [Ni(cod)₂] und (c-C₅H₉)₃P: Bei dieser Drei-Komponenten-Reaktion (siehe Schema) können Substrate eingesetzt werden, die Keton- oder Ester-carbonylgruppen oder auch freie Hydroxygruppen enthalten.

Asymmetrische Aminierungen

M. Marigo, K. Juhl,
K. A. Jørgensen* _____ **1405 – 1407**

Catalytic, Highly Enantioselective, Direct
Amination of β-Ketoesters



Optisch aktive α-Aminosäure-Derivate sind durch direkte α-Aminierung α-substituierter β-Ketoester **1** unter Katalyse chiraler Cu^{II}-Bisoxazolin(BOX)-Komplexe zugänglich. Die Reaktion verläuft mit

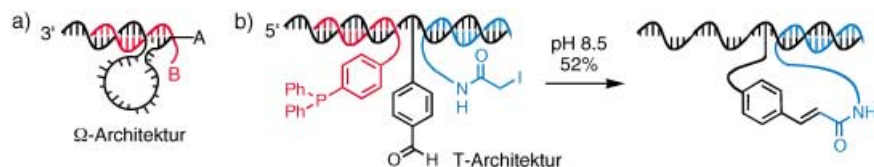
Dibenzylazodicarboxylat in Gegenwart von nur 2 Mol-% des Katalysators und ergibt die gewünschten Produkte **2** in hohen Ausbeuten und sehr guten Enantioselektivitäten (bis zu 99% ee).



Synthesen mit DNA-Templaten

Z. J. Gartner, R. Grubina, C. T. Calderone,
D. R. Liu* 1408–1413

Two Enabling Architectures for
DNA-Templated Organic Synthesis



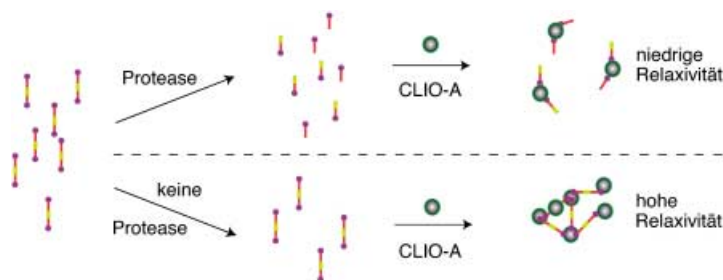
Rationale Steuerung der Reaktivität in DNA-Templat-gesteuerten Synthesen gelingt durch Variation der Templatar-chitektur: a) Die Omega(Ω)-Architektur ermöglicht, dass Reaktionen mit DNA-Templaten – ungeachtet der Abstandsab-

hängigkeit der Reaktion – durch Basen kodiert werden, die distal zum reaktiven Ende des Templat sind. b) Die T-Architektur ermöglicht, dass zwei Reaktionen auf nur einem Templat in Lösung statt-finden.

Superparamagnetische Nanosensoren

M. Zhao, L. Josephson, Y. Tang,
R. Weissleder* 1413–1416

Magnetic Sensors for Protease Assays



Superparamagnetische Nanosensoren, die an Avidin (CLIO-A) gebunden sind, können sensitiv und quantitativ die proteolytische Spaltung des zweifach biotinylierten Peptidsubstrats (als Stäbe dar-

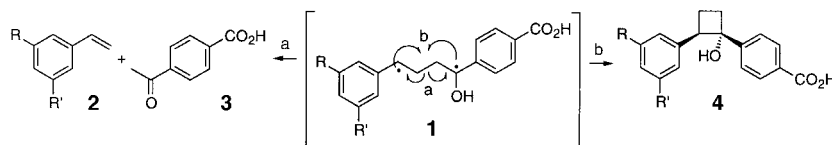
gestellt) durch Änderungen der magneti-schen Resonanz messen. Dieser Ansatz könnte zukünftig bei der Aktivitätsbe-stimmung von hydrolysierenden Enzymen eine große Rolle spielen.



Biokatalytische Photochemie

S. Saphier, S. C. Sinha,
E. Keinan* 1416–1419

Antibody-Catalyzed Enantioselective
Norrish Type II Cyclization



Ausgezeichnete Enantioselektivitäten (von bis zu 96% ee) wurden in einer Antikörper-katalysierten photochemi-schen Norrish-II-Reaktion erzielt, die über das intermediäre Diradikal **1** zum Cyclo-

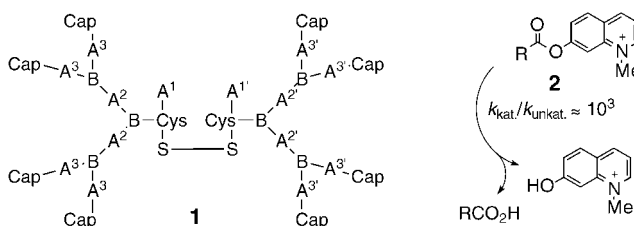
butanol **4** führt. Der Antikörperkatalysator beeinflusst den Reaktionsverlauf so, dass bevorzugt das Cyclisierungsprodukt **4** anstelle der Fragmentierungsprodukte **2** und **3** gebildet wird.



Design von Biokatalysatoren

A. Esposito, E. Delort, D. Lagnoux,
F. Djojo, J.-L. Reymond* 1419–1421

Catalytic Peptide Dendrimers



Wie Enzyme katalysieren drei Dendrimere aus einer Familie synthetischer Peptid-Dendrimere **1** die Hydrolyse des 7-Hydroxy-1-methylchinonesters **2**. Die Synthese dieser Katalysatoren erfolgte ausgehend von symmetrisch verzweigten Diaminosäuren (B) durch Umsetzung mit

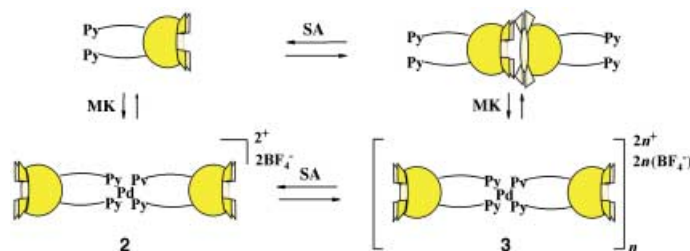
drei variierenden Aminosäuren (A^1 , A^2 , A^3 = His, Asp, Ser) und Dimerisierung zu einem Disulfid. Unter Ausschöpfung aller Kombinationsmöglichkeiten der drei verwendeten Aminosäuren Aspartat, Histidin und Serin erhält man Zugang zu einer Familie von 21 Peptid-Dendrimern.



Selbstorganisierte Materialien

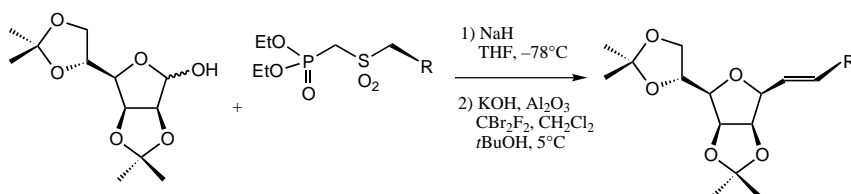
L. Pirondini, A. G. Stendardo, S. Geremia,
M. Campagnolo, P. Samori, J. P. Rabe,
R. Fokkens, E. Dalcanales* — 1422 – 1425

Dynamic Materials through
Metal-Directed and Solvent-Driven
Self-Assembly of Cavitands



Ein dual kodierte dynamisches Material
wurde wie im Schema dargestellt durch
bimodale Selbstorganisation gebildet. Die
Kombination zweier orthogonaler und
reversibler Wechselwirkungen (solvo-
phobe Aggregation (SA) und Metallkoo-

ordination (MK)) ermöglicht die präzise
Steuerung der einzelnen Stufen des
Selbstorganisationszyklus, der zu stab-
förmigen supramolekularen Aggregaten
führt.



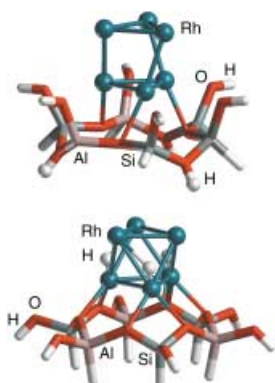
Acht berühmte Organiker in einem Topf!
Der hier beschriebene Weg von geschütz-
ten Monosacchariden zu neuartigen C-
Glycosiden und C-verknüpften Disacchari-
den umfasst eine Tandem-Reaktion aus

Horner-Wadsworth-Emmons- und konju-
gierter Addition (Michael-Typ), der sich
eine Tandem-Reaktion aus Halogenierung
und Ramberg-Bäcklund-Reaktion nach
dem Meyers-Chan-Verfahren anschließt.

C-verknüpfte Disaccharide

G. D. McAllister, D. E. Paterson,
R. J. K. Taylor* — 1425 – 1429

A Simplified Ramberg-Bäcklund
Approach to Novel C-Glycosides and
C-Linked Disaccharides



Gemäß den gerechneten Strukturen eines
trägergestützten Rh₆-Clusters werden
Protonen der OH-Gruppen an der Ober-
fläche des Oxidträgers bevorzugt auf den
Cluster übertragen und oxidieren so die
oberflächennächsten Metallatome (siehe
Strukturmodell). Die Reaktionsenergie
dieses inversen „Wasserstoff-Spillover“
beträgt pro OH-Gruppe etwa 120 kJ mol⁻¹.

Berechnung trägergestützter Cluster

G. N. Vayssilov, B. C. Gates,
N. Rösch* — 1429 – 1432

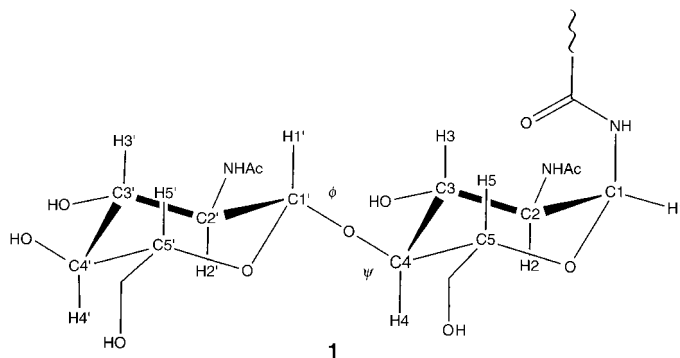
Oxidation of Supported Rhodium Clusters
by Support Hydroxy Groups



NMR-Studien zu Glycopeptiden

S. Ilin, C. Bosques, C. Turner,
H. Schwalbe* 1432–1435

I' -HMBC: An NMR Experiment for the
Conformational Analysis of the
 α -Glycosidic Linkage in Glycopeptides



Ein empfindlicherer Ansatz: Eine Variante der HMBC-Technik wurde entwickelt, die die Bestimmung der Konformation an den glycosidischen Bindungen in Oligosacchariden und Glycopeptiden ermöglicht. Die aus $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten

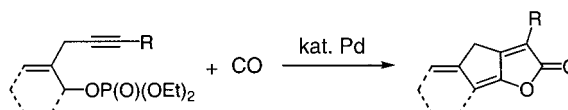
zugänglichen Torsionswinkel ϕ und ψ in der Schlüsselteilstruktur des untersuchten Glycopeptids **1** stimmen überzeugend mit den kristallographisch oder durch Moleküldynamikanalyse erhaltenen Winkeln überein.



Ungesättigte bicyclische Lactone

A. Kamitani, N. Chatani,*
S. Murai 1435–1437

Palladium-Catalyzed Carbonylation of
2-(Propargyl)allyl Phosphates Leading to
Highly Unsaturated γ -Lactones



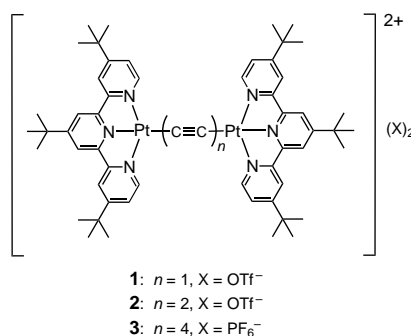
Hoch ungesättigte γ -Lactone werden in hohen bis sehr hohen Ausbeuten aus 2-(Propargyl)allylphosphaten und Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Palladium-

katalysators gebildet (siehe Schema). Die Reaktion verläuft effizient bei 80°C mit CO unter Atmosphärendruck.

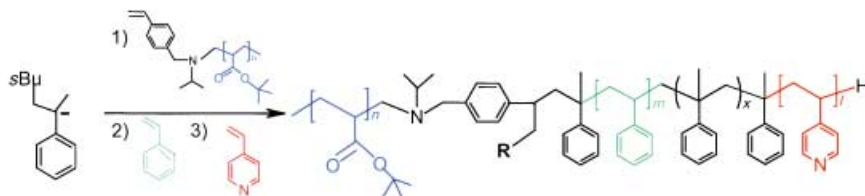
Molekulare C-Stäbe mit Pt-Endgruppe

V. W.-W. Yam,* K. M.-C. Wong,
N. Zhu 1438–1441

Luminescent Platinum(II) Terpyridyl-Capped Carbon-Rich Molecular Rods—An Extension from Molecular- to Nanometer-Scale Dimensions



Blau, nicht rot! In Absorptions- und Emissionsstudien wurde im Unterschied zu der bei organischen Polyinen und anderen Metall-Alkin-Systemen auftretenden Rotverschiebung bei Verstärkung der π -Konjugation der Alkynylbrücke einer Serie strukturell charakterisierter zweier-niger Platin(II)-Terpyridyl-Komplexe, $[\{\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{-tpy})\}_2(\text{C}\equiv\text{C})_n](\text{X})_2$ (**1–3**; $\text{tBu}_3\text{-tpy} = 4,4',4''\text{-Tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridin}$), eine Blauverschiebung der Übergangsenergie beobachtet.



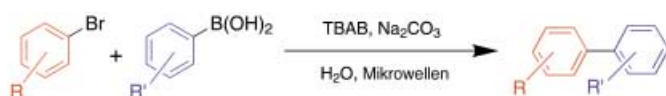
Neues Leben eingehaucht: Ein neuartiges Triblock-Copolymer, Poly(*tert*-butylacrylat)-*block*-polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin) (siehe Formel), wurde durch anionische lebende Polymerisation synthetisiert. Dazu wurde zunächst ein funktionales Makromonomer, Poly(*tert*-butylacrylat) (blau) mit Styrol-Endgruppe (schwarz),

durch anionische Polymerisation hergestellt und anschließend zur Initiierung der anionischen Polymerisation von Styrol (grün) genutzt. Da das Styrylanion in Gegenwart des Poly(*tert*-butylacrylat)-Blocks „überlebt“, wird nach Zugabe von 4-Vinylpyridin (rot) weitere Polymerisation beobachtet.

ABC-Triblock-Copolymere

F. Liu, A. Eisenberg* — 1442 – 1445

Synthesis of Poly(*tert*-butyl acrylate)-*block*-Polystyrene-*block*-Poly(4-vinylpyridine) by Living Anionic Polymerization



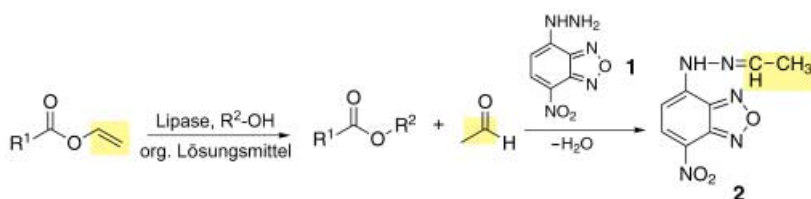
Es geht auch ohne Metall: Die erste übergangsmetallfreie Kupplungsreaktion vom Suzuki-Typ wurde mit Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Additiv in

Wasser durchgeführt (siehe Schema). Mit einer großen Bandbreite an Arylbromiden konnten so die Produkte in hoher Ausbeute erhalten werden.

Biarylkupplung

N. E. Leadbeater,*
M. Marco — 1445 – 1447

Transition-Metal-Free Suzuki-Type Coupling Reactions



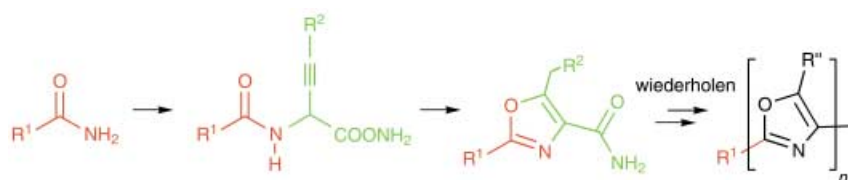
Enzym-katalysierte Hydrolysereaktionen in organischen Lösungsmitteln werden als Hochdurchsatz-Screeningmethode zur Bestimmung der Enzymaktivität von Lipasen und Esterasen beschrieben. Acetaldehyd, der in einer Enzym-katalysierten Umesterung zwischen einem

Vinylester und einem Alkohol freigesetzt wird, wird in situ mit dem wenig fluoreszierenden Hydrazin **1** zum stark fluoreszierenden Produkt **2** derivatisiert. Aktive und stabile Enzyme können hierüber leicht auch im Mikrotiterplatten-Format identifiziert werden.

Enzymassay im Hochdurchsatz-Format

M. Konarzycka-Bessler,
U. T. Bornscheuer* — 1449 – 1451

Eine Hochdurchsatz-Screeningmethode zur Bestimmung der Syntheseaktivität von Hydrolasen



Eine effiziente iterative Synthese von Oxazolen gelingt über die Cyclisierung von 2-Alkinylglycinaten (siehe Schema), die bei der Reaktion von 1-Alkinylalumi-

niumreagentien mit α -Chlorglycinaten entstehen. Eine Totalsynthese des Bis-oxazol-Naturstoffs (-)-Muscorid A illustriert das Verfahren.

Oxazolsynthesen

P.-Y. Coqueron, C. Didier,
M. A. Ciufolini* — 1451 – 1454

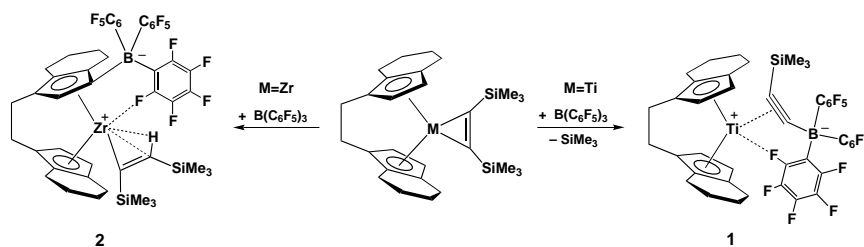
Iterativer Aufbau von Oxazolringen über α -Chlorglycinaten: Totalsynthese von (-)-Muscorid A



Olefinpolymerisationskatalysatoren

P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg,
U. Rosenthal,* V. V. Burlakov,
V. B. Shur _____ 1455 – 1458

Reaktionen von Titan- und Zirkoniumkomplexen des Bis(trimethylsilyl)acetylen mit Tris(pentafluorphenyl)boran: ein Titan(III)-Komplex eines Alkynylboranats



Komplexchemisch stabilisiert wurde ein lange vermutetes Intermediat: $B(C_6F_5)_3$ reagiert am Titankomplex von Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Spaltung der C-Si-Bindung und B-C-Kupplung zum koordinativ stabilisierten Trimethylsilylalkynylboranat 1. Überraschend anders verläuft dagegen die Reaktion des Zirkoniumkomplexes unter Bildung des agostischen Komplexes 2.

nativ stabilisierten Trimethylsilylalkynylboranat 1. Überraschend anders verläuft dagegen die Reaktion des Zirkoniumkomplexes unter Bildung des agostischen Komplexes 2.



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 _____ 1460

Autorenregister _____ 1461

Veranstaltungen _____ 1367, 1464

Stellenanzeigen _____ 1459

Vorschau _____ 1463

Berichtigung

In der Zuschrift von J.-M. Zen et al. in *Angew. Chem.* **2003**, 5, 597–599, muss die in Schema 1 (sowie im Inhaltsverzeichnis) dargestellte Reduktion von $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ zu $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ von einer Oxidation von $RSCH_3$ (anstatt $RSOCH_3$) mit H_2O_2 zu $RSOCH_3$ begleitet sein. Des Weiteren ist nicht eindeutig, welches Isomer eingesetzt wurde; in der Fußnote zu Tabelle 1 muss es lauten: [a] +: presence, -: absence, $[RC_6H_4SCH_3]$: R = H, *p*-COCH₃, *p*-OCH₃] = 17 mm of each separately, Entries 1–8 tested with PhSCH₃.