

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

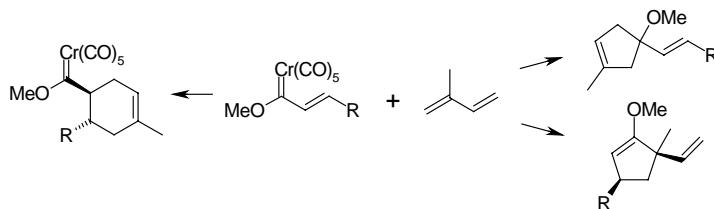
rezensiert von W. Kirmse

Highlights

Kontrollierte Cycloadditionen

F. Zaragoza Dörwald* ————— 1372–1374

Solvenskontrollierte Selektivität bei der Synthese fünfgliedriger Carbocyclen aus Carbenkomplexen



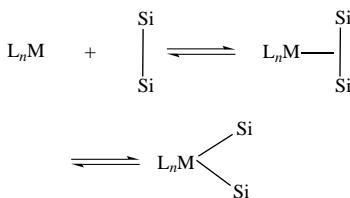
So oder so? Erstaunlich unterschiedliche Produkte können bei der Reaktion von Fischer-Alkenylcarbenkomplexen mit 1,3-Dienen anfallen. Sowohl das Lösungsmittel als auch die Reaktionstemperatur

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

Agostische Wechselwirkungen

G. I. Nikonov* ————— 1375–1377

Komplexbildung von Si-Si- σ -Bindungen an Metallzentren



Die seit langem bekannte Klasse nichtklassischer Komplexe mit agostischen X-H → M- und (X-H) → M- σ -Wechselwirkungen wurde kürzlich um eine neue Gruppe von „Wasserstoff-freien“ Verbindungen mit X-Y → 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 aufgezeigt.

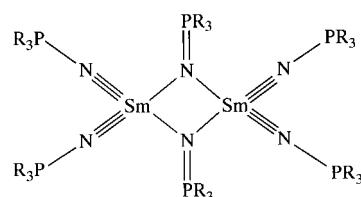
Aufsätze

Seltenerdkomplexe

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

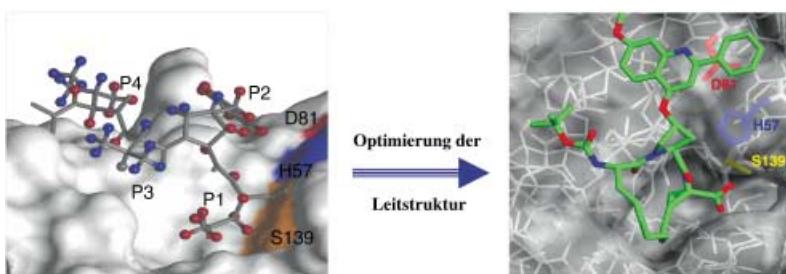
Ungewöhnliche Komplexchemie der Seltenerdelemente: große Ionenradien – kleine Koordinationszahlen

Klein, aber fein: Komplexe von Seltenerdelementen mit kleinen Koordinationszahlen an den Metallatomen lassen sich auf „klassische“ Weise durch Anwendung voluminöser Ligandengruppen, neuerdings aber auch durch Verwendung der schlanken Phosphaniminato-Liganden NPR_3^- , erhalten (siehe Bild). Bei ihnen wird der Abschirmungseffekt durch Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen er-



reicht. Diese Komplexe sind sehr effiziente Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen.

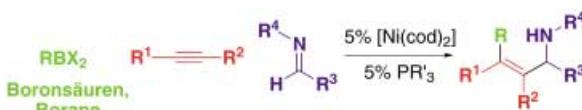
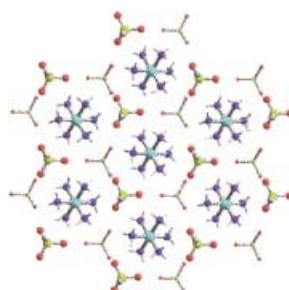
Zuschriften



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-basierten enzymgebundenen Hexapeptids

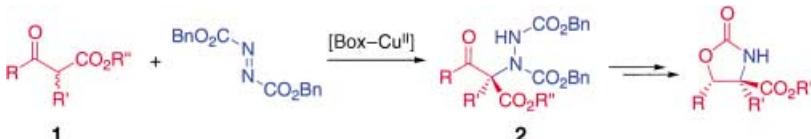
(links) wurde für das Design dieser Inhibitoren verwendet. Es sind die ersten NS3-Protease-Inhibitoren, die die HCV-RNA-Replikation im Zell-basierten Replikationsassay blockieren, sie werden oral aufgenommen, und sie sind gegen metabolischen Abbau stabil.

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 gut untersuchten Gastfamilie, der Guanidiniumsulfonate.



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

tems aus $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ und $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$: Bei dieser Drei-Komponenten-Reaktion (siehe Schema) können Substrate eingesetzt werden, die Keton- oder Estercarbonylgruppen oder auch freie Hydroxygruppen enthalten.



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).

Protease-Inhibitoren

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

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

Einschlusverbindungen

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 Alkenes, Imines, and Organoboron Reagents

Asymmetrische Aminierungen

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

Catalytic, Highly Enantioselective, Direct Amination of β -Ketoesters

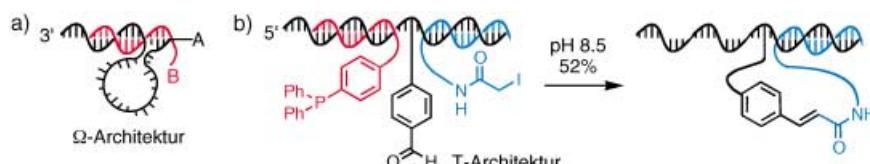




Synthesen mit DNA-Templaten

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

Two Enabling Architectures for
DNA-Templated Organic Synthesis



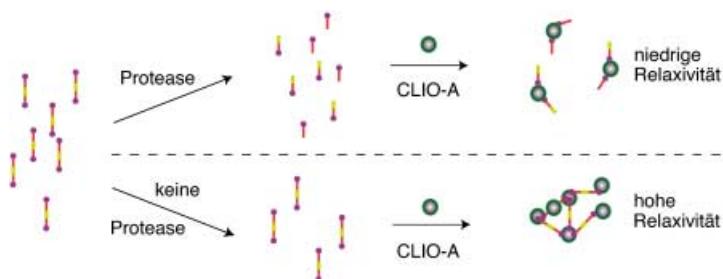
Rationale Steuerung der Reaktivität in DNA-Templat-gesteuerten Synthesen gelingt durch Variation der Templatarchitektur: a) Die Omega (Ω)-Architektur ermöglicht, dass Reaktionen mit DNA-Templaten – ungeachtet der Abstandsab-

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 stattfinden.

Superparamagnetische Nanosensoren

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

Magnetic Sensors for Protease Assays



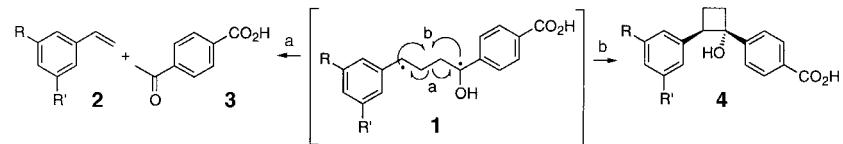
Superparamagnetische Nanosensoren, die an Avidin (CLIO-A) gebunden sind, können sensitiv und quantitativ die proteolytische Spaltung des zweifach biotinierten Peptidsubstrats (als Stäbe dar-

gestellt) durch Änderungen der magnetischen Resonanz messen. Dieser Ansatz könnte zukünftig bei der Aktivitätsbestimmung von hydrolysierenden Enzymen eine große Rolle spielen.

Biotakatalytische Photochemie

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

Antibody-Catalyzed Enantioselective
Norrish Type II Cyclization



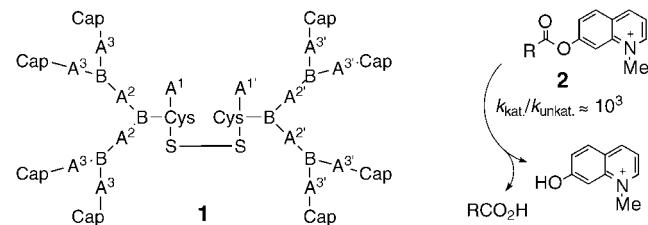
Ausgezeichnete Enantioselektivitäten (von bis zu 96% ee) wurden in einer Antikörper-katalysierten photochemischen Norrish-II-Reaktion erzielt, die über das intermediäre Diradikal 1 zum Cyclo-

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

Design von Biokatalysatoren

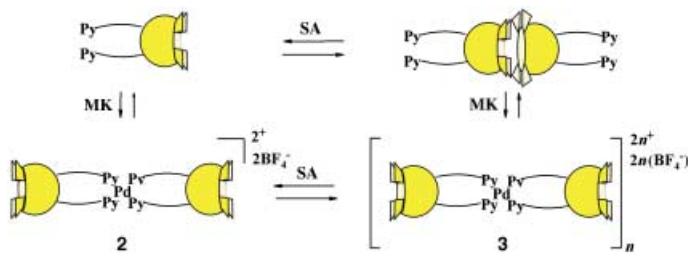
A. Esposito, E. Delort, D. Lagnoux,
F. Djojo, J.-L. Raymond* 1419–1421

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 Diaminoäuren (B) durch Umsetzung mit

drei variierten Aminosäuren ($A^1, A^2, A^3 = \text{His, Asp, Ser}$) 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-Dendrimeren.



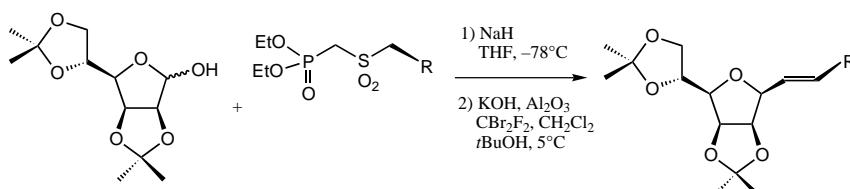
Ein dual kodiertes dynamisches Material wurde wie im Schema dargestellt durch bimodale Selbstorganisation gebildet. Die Kombination zweier orthogonaler und reversibler Wechselwirkungen (solvophobe Aggregation (SA) und Metallkoor-

dination (MK)) ermöglicht die präzise Steuerung der einzelnen Stufen des Selbstorganisationszyklus, der zu stabförmigen supramolekularen Aggregaten führt.

Selbstorganisierte Materialien

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

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



Acht berühmte Organiker in einem Topf!

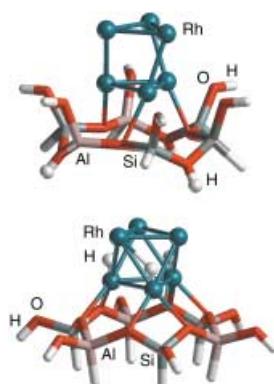
Der hier beschriebene Weg von geschützten Monosacchariden zu neuartigen C-Glycosiden und C-verknüpften Disacchariden umfasst eine Tandem-Reaktion aus

Horner-Wadsworth-Emmons- und konjugierter 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 Oberfläche 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

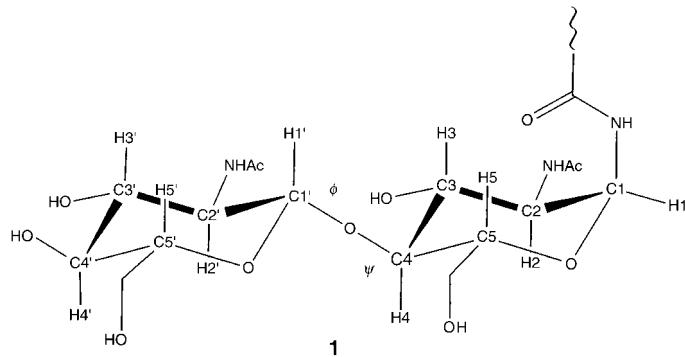
Oxidation of Supported Rhodium Clusters by Support Hydroxy Groups



NMR-Studien zu Glycopeptiden

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

γ -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 $^3J(C,H)$ -Kopplungskonstanten

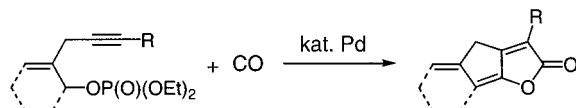
zugänglichen Torsionswinkel ϕ und ψ in der Schlüsselteilstruktur des untersuchten Glycopeptids **1** stimmen überzeugend mit den kristallographisch oder durch Moleküldynamikanalyse erhaltenen Winkeln überein.



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



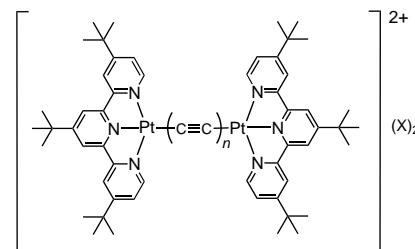
Hoch ungesättigte γ -Lactone werden in hohen bis sehr hohen Ausbeuten aus 2-(Propargyl)allylphosphaten und Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Palladium-

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

Molekulare C-Stäbe mit Pt-Endgruppe

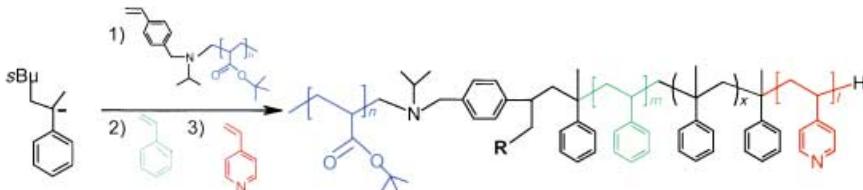
V. W.-W. Yam,* K. M.-C. Wong,
N. Zhu 1438–1441

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



- 1: $n = 1$, $X = \text{OTf}^-$
- 2: $n = 2$, $X = \text{OTf}^-$
- 3: $n = 4$, $X = \text{PF}_6^-$

Blau, nicht rot! In Absorptions- und Emissionsstudien wurde im Unterschied zu den bei organischen Polyinen und anderen Metall-Alkin-Systemen auftretenden Rotverschiebung bei Verstärkung der π -Konjugation der Alkinylbrücke einer Serie strukturell charakterisierter zweiker-niger Platin(II)-Terpyridyl-Komplexe, $[\{\text{Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\}_2(\text{C}\equiv\text{C})_n](\text{X})_2$ (**1–3**; $t\text{Bu}_3\text{-tpy} = 4,4',4''\text{-Tri-}t\text{-butyl-}2,2':6',2''\text{-terpyri-din}$), eine Blauverschiebung der Über-gangsenergie beobachtet.



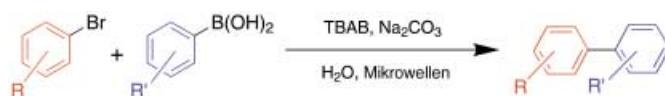
Neues Leben eingehaucht: Ein neuartiges Triblock-Copolymer, Poly(*tert*-butylacrylat)-block-polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin) (siehe Formel), wurde durch anionische lebende Polymerisation synthetisiert. Dazu wurde zunächst ein funktionelles Makromonomer, Poly(*tert*-butylacrylat) (blau) mit Styrol-Endgruppe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

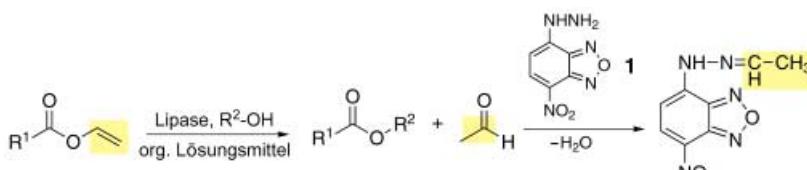
Wasser durchgeführt (siehe Schema). Mit einer großen Bandbreite an Arylbromiden konnten so die Produkte in hoher Ausbeute erhalten werden.

Biaryl kupplung

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

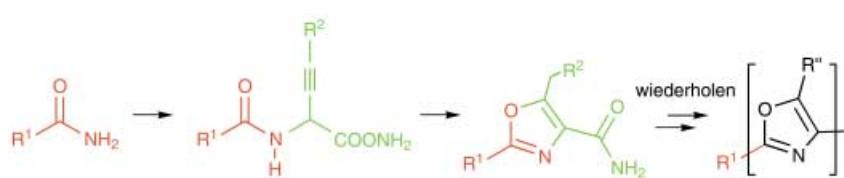
Vinylester und einem Alkohol freigesetzt wird, wird *in situ* mit dem wenig fluoreszierenden Hydrazin **1** zum stark fluoreszierenden Produkt **2** derivatisiert. Aktive und stabile Enzyme können hierüber leicht auch im Mikrotiterplatten-Format identifiziert werden.

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-Alkinylglycinen (siehe Schema), die bei der Reaktion von 1-Alkinylalumi-

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

Oxazolsynthesen

P.-Y. Coqueron, C. Didier,

M. A. Ciufolini* ————— 1451–1454

Iterativer Aufbau von Oxazolringen über α -Chlorglycinate: Totalsynthese von (–)-Muscord A

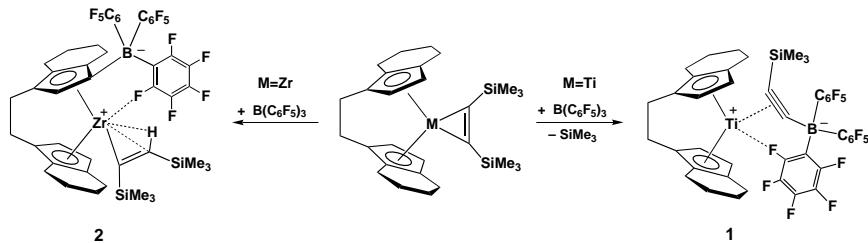




Olefinpolymerisationskatalysatoren

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

Reaktionen von Titan- und Zirconiumkomplexen des Bis(trimethylsilyl)acetylen mit Tris(pentafluorophenyl)boran: ein Titan(III)-Komplex eines Alkinylboranats



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 koordinativen stabilisierten Trimethylsilylalkylboranat **1**. Überraschend anders verläuft dagegen die Reaktion des Zirconiumkomplexes 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, $[RC_6H_4SCH_3: R=H, p-COCH_3, p-OCH_3]=17\text{ mM}$ of each separately, Entries 1–8 tested with $PhSCH_3$.