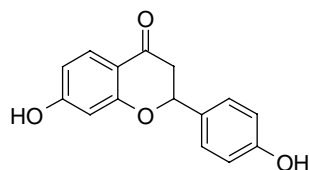


Flavonoids from Sudanese *Albizia zygia* (Mimosaceae), a Plant Used as Antimalarial Drug

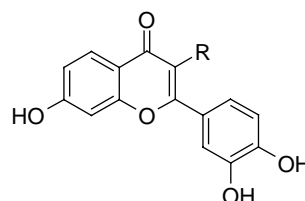
Muna A. ABDALLA , Muhammad BAHl, Mahmoud Al REFAI, Petrea FACEY and Hartmut LAATSCH

Institute of Organic and Biomolecular Chemistry, University of Göttingen,
Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Germany
e-mail: munalsamahoni@yahoo.com

In addition to lupeol, chondrillasterol and *p*-hydroxybenzoic acid, three flavones were isolated for the first time from the bark of the Sudanese plant *Albizia zygia*. The latter compounds were identified as 3',4',7-trihydroxyflavone (**1**), 3-O-methoxyfisetin (**2**), and 3',7-dihydroxyflavonone (**3**). Their structures were determined by NMR and MS techniques and confirmed by comparison with the literature. *Albizia zygia* has ethnomedicinal importance, as the people of the Southern part of Sudan are used to take the bark of *Albizia zygia* (in the form of powder or decoctions) as native antimalarial drug. The methanolic extract of the stem bark of *A. zygia* exhibited antiprotozoal activity against *Plasmodium falciparum* K1 strain¹



(1)



(2) R= H

(3) R= OCH₃

Reference

[1] L. B. Ndjakou, C. Vonthron-Senecheau, R. Fongang Soh, F. Tantangmo, S. Ngouela, M. Kaiser, E. Tsamo, R. Anton, B. Weniger, *J. Ethnopharmacol.* **2007.** 111, 8.

A new Butenolide and Two plant Flavones from a Marine *Streptomyces* sp.

Mahmoud Al Refai^a, Hafizur Rahman^a, Sayed A. Ahmed^{a,c}, Elisabeth Helmke^b, and Hartmut Laatsch^{a,*}

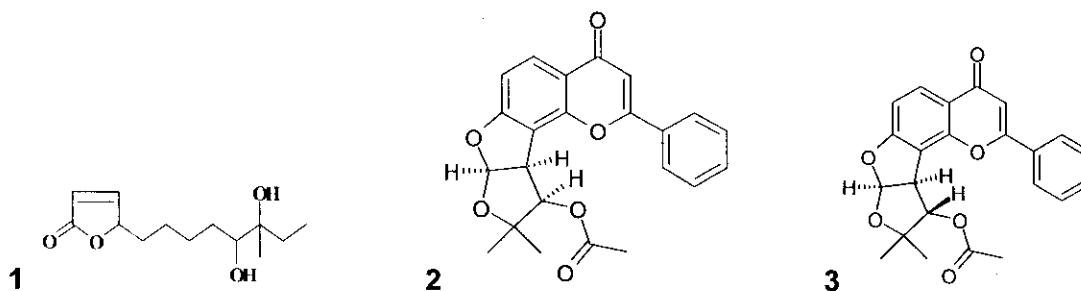
^aDepartment of Organic and Biomolecular Chemistry, University of Göttingen, Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Germany

^bAlfred-Wegener-Institute of Polar and Marine Research, Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven, Germany

^cChemistry Department, Faculty of Science, Beni-Suef, University, Beni-Suef, Egypt

sakder_70@yahoo.com

Abstract: Chemical examination of the marine *Streptomyces* sp. B8013 afforded three new compounds, namely (4S)-4,9,10-Trihydroxy-10-methyldodec-2-en-1,4-olide (**1**), pseudosemiglabrin (**2**), and semiglabrin (**3**). In addition, albaflavenone, antimycin A, 2,5-bis(3-indolylmethyl)pyrazine, (4S)-4,10-dihydroxy-10-methyldodec-2-en-1,4-olide, (4S)-4,10,11-trihydroxy-10-methyldodec-2-en-1,4-olide, and nicotinic acid were identified. The semiglabrins have been previously isolated from plants and were now isolated for the first time from microorganisms. The structures were elucidated by interpretation of the 2D NMR and mass spectral data.



Literatur:

- [1] Laatsch H. *AntiBase 2007*, A Data Base for Rapid Dereplication and Structure Determination of Microbial Natural Products, Wiley-VCH, Weinheim, Germany; see <http://wwwuser.gwdg.de/~ucoc/laatsch/AntiBase.htm>.
- [2] M2 medium: 10 g malt extract, 4 g yeast extract and 4 g glucose in 1 l of tap water was set to pH 7.8 with 2 N NaOH and sterilized for 30 min at 121 °C.

The Marine Derived *Streptomyces* sp. B8041, a Source of New Butanolides

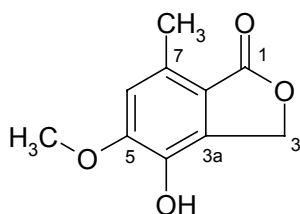
Mahmoud Al Refai^a, Muna Ali Abdalla^a, Muhammad Bahi^a, Hafizur Rahman^a, E. HELMKE^b and Hartmut Laatsch^a

^a Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Germany

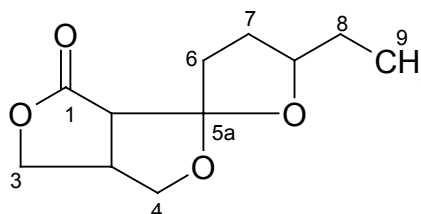
^b Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven, Germany

e-mail: mahmoud_alrefai@yahoo.com

The isolation of two new compounds along with five known structures, namely 4-hydroxy-5-methoxy-7-methy-3*H*-isobenzofuran-1-one (1), the cephalosporolide derivative 2, saptomycin A (3), β -indomycinone (4), a mixture of two diketopiperazines 5 and 6, and N_{β} -acetyltryptamine (7), respectively. Compound 1 is a new member in the phthalide group, which is structurally related to silvaticol and nidulol; the only difference is seen in the oxidation pattern of the phenyl ring. For compound 2, a literature search led to two related structures, cephalosporolides E and F, which have been isolated from the fungi, *Cephalosporium aphidicola*¹ and *Cordyceps militaris* BCC 2816².



(1)



(2)

References

[1] M. J. Ackland, J. R. Hanson, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1985**, 843-847.

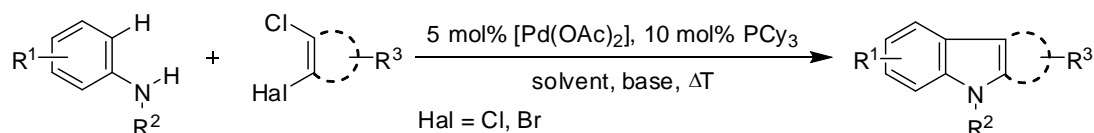
[2] V. Rukachaisirikul, S. Pramjit, C. Pakawatchai, M. Isaka, S. Supothina, *J. Nat. Prod.*, **2004**, 67, 1953-1955.

Direct Arylation Reactions *via* C–H Bond Activation with Aryl Chlorides and Tosylates

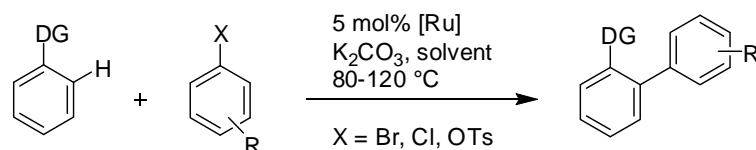
Andreas Althammer, Lutz Ackermann

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität
Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen
Lutz.Ackermann@chemie.uni-goettingen.de

Direct arylation reactions *via* C–H bond activation represent an economical and ecological alternative to traditional cross-coupling reactions.¹ Further, aryl chlorides and tosylates are valuable, inexpensive electrophiles. We developed a palladium-catalyzed domino reaction consisting of an amination and an intramolecular direct arylation of aryl chlorides for general syntheses of biologically active *N*-heterocycles.²



Recently, we reported on broadly applicable intermolecular ruthenium-catalyzed direct arylation reactions with aryl bromides³, chlorides⁴ and tosylates.⁵ Additionally, we developed a catalytic system that enabled ruthenium-catalyzed C–H bond arylations in apolar solvents.⁶



Literature:

- [1] G. Dyker, *Handbook of C–H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] L. Ackermann, A. Althammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627.
- [3] L. Ackermann, A. Althammer, R. Born *Tetrahedron (Symposia in Print)*, **2008**, *64*, 6115.
- [4] L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123.
- [5] L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619.
- [6] L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299.

A Bioactive Oxadiaziridine or N-Oxydiazenyl derivative together with other new Phenolic Compounds Isolated from a Terrestrial *Streptomyces* sp.

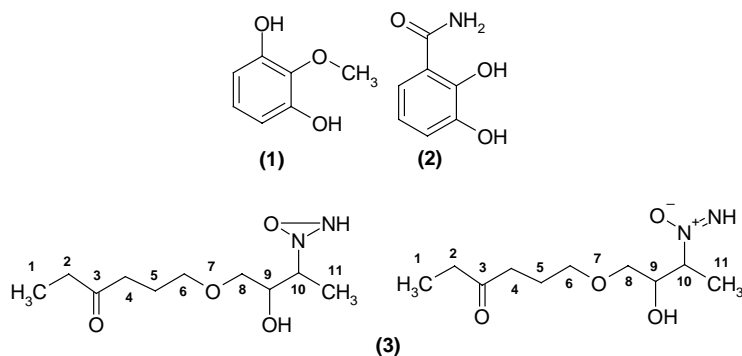
Muhammad BAHI^a, Muna A. ABDALLA^a, Mahmoud Al REFAI^a, Heidrun ANKE^b, and Hartmut LAATSCH^a

^a Institute of Organic and Biomolecular Chemistry, University of Göttingen, Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Germany

^b Institute of Biotechnology and Drug Research, D-67663 Kaiserslautern, Germany

e-mail : muhammad_bahi@yahoo.com

Two simple phenols, namely 2-methoxybenzene-1,3-diol (**1**) and 2,3-dihydroxybenzamide ¹ (**2**) in addition to a proposed oxadiaziridine or N-oxydiazenyl derivative **3** along with three known compounds, benadrostin (**4**), 2,3-dihydroxybenzoic acid (**5**) and 4-(2-hydroxyethyl)phenol were isolated from the terrestrial *Streptomyces* sp. ANK75. The structures were elucidated based on spectroscopic data. The elucidation of compound **3** will be discussed in detail.



Reference

[1] M. Meyer, J. R. Telford, S. M. Cohen, D. J. White, J. Xu, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), 119, 10093-10103

Ein magisches Dreieck? Experimentelle Phasenbestimmung von Makromolekülen mit einem Triiodobenzolderivat

Tobias Beck, Andrius Krasauskas, Tim Grüne, George M. Sheldrick

Lehrstuhl für Strukturchemie, Institut für Anorganische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstr. 4, 37077 Göttingen
tbeck@shelx.uni-ac.gwdg.de

Experimentelle Phasenbestimmung von Makromolekülen mit Methoden, die die anomale Dispersion von bestimmten Atomen ausnutzen, setzt voraus, dass diese Atome im Kristallgitter ohne Fehlordnung vorhanden sind. Obwohl Strukturen mit Hilfe von intrinsischen anomal streuenden Atomen (z. B. Schwefel oder Metallen) gelöst werden können, besteht Bedarf für Verbindungen, die als Derivate für Proteine eingesetzt werden können und so externe anomal streuende Atome einführen.

In der Verbindung 5-Amino-2,4,6-triiodoisophthalsäure sind drei anomal streuende Atome (Iod) sowie drei funktionelle Gruppen für Wasserstoffbrückenbindungen enthalten (I3C, Abb. 1).

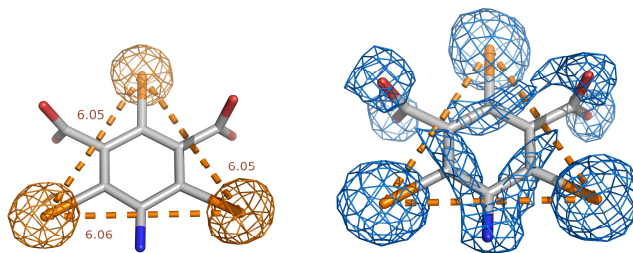


Abb. 1: 5-Amino-2,4,6-triiodoisophthalsäure, I3C

links: anomale Elektronendichte (orange, bei 4σ , Abstände in Å)

rechts: Elektronendichte (blau, bei 0.8σ)

I3C wurde synthetisiert und als Schweratomderivat zur Proteinstrukturlösung verwendet. Es wurde durch verschiedene Methoden in Testproteinkristalle eingebracht (Co-Kristallisation, Soaking). Es werden Beispiele für die Phasenbestimmung mittels der SAD-Methode präsentiert. Eine Implementierung in Programme, die die Schweratompositionen bestimmen, ist möglich, ähnlich der Suche nach ‚Super-Schwefeln‘.^[1] Die drei Iodatome formen ein gleichseitiges Dreieck, welches leicht in der SAD- oder SIRAS-Karte identifiziert werden kann.

Literatur

[1] J.E. Debreczeni, B. Girmann, A. Zeeck, R. Kraetzner, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2003**, *D59*, 2125.

Membrane templates for biomimetic silica formation

Anja Bernecker¹, Svenja Heitmüller¹, Ralph Wieneke², Manfred Sumper³,
Armin Geyer², Claudia Steinem¹

¹ Institut f. Organische u. Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

² Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg

³ Lehrstuhl für Biochemie I, Universität Regensburg
anja.bernecker@uni-goettingen.de

An amazing diversity of nanostructured silica can be found in the cell walls of diatoms, unicellular eukaryotic algae. In contrast to industrial sol-gel methods, silica biogenesis proceeds at mild physiological conditions with greater control of pore size, shape and micropatterning and therefore offers alternative routes to silica syntheses. The silica exoskeletons of diatoms are formed within hours from naturally-occurring precursors and are composed of amorphous, hydrated silica associated with organic compounds. Among these, diatom cell wall proteins, so-called Silaffins, and long-chain polyamines have been identified to play a major role in silica biogenesis. [1, 2] Templates for the biomimetic synthesis of ordered silica structures are obtained by using the self-assembly properties of lipids in membranes by which defined domain structures are formed. We use a Silaffin-analogue compound, namely membrane-anchored L-Lysinol ((S)-6-((R)-2,3-Bis(dodecyloxy)propoxy)-hexan-1,5-diaminodihydrochlorid). It precipitates silica within minutes after the addition of monosilicic acid in solution as well as integrated in spherical artificial membrane systems as shown in scanning electron microscopic studies. A synthetic glycolipid (3-O- β -lactosyl-1,2-di-O-hexadecyl-*sn*-glycerol), which does not precipitate silica, is used as matrix molecule for the Lysinol-compound in planar membranes. Fluorescence microscopic investigations of monolayers at the air-water interface showed domains in the micrometer-range due to phase separation of the two lipids. These monolayers were immobilised by Langmuir-Blodgett-technique and studied by fluorescence and scanning force microscopy. Silica formation induced by Lysinol-containing solid-supported membranes was detected by spectroscopic ellipsometry. The obtained structures are further examined by scanning electron and scanning force microscopy.

Literatur:

[1] Kröger, N.; Lorenz, S.; Brunner, E.; Sumper, M., *Science*, **2002**, 298, 584.

[2] Kröger, N.; Deutzmann, R.; Bergsdorf, C.; Sumper, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2000**, 97, 14133.

Enantioselective Total Synthesis and Structure Determination of the Antiherpetic Anthrapyran Antibiotic AH-1763 Ila

Henning Böckemeier, Ramakrishna R. Singidi, Kersten M. Gericke and Lutz F. Tietze

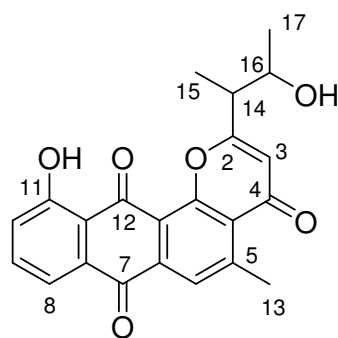
Abteilung Prof. Dr. Dr. h. c. L. F. Tietze

Tammannstraße 2

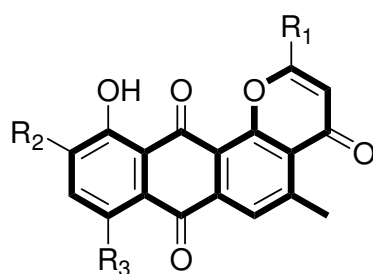
37077 Göttingen

hboecke@gwdg.de

The anthrapyran antibiotic AH-1763 Ila (**1**) has recently been isolated by *Uyeda* from the culture broth of *Streptomyces cyaneus*.^[1] It contains a 4*H*-anthra[1,2-*b*]pyran-4,7,12-trione nucleus **2** as in the pluramycin antibiotics which are known for their potent anticancer activity due to a specific alkylation at *N*-7 of the guanine base in the DNA. AH-1763 Ila exhibits a remarkable inhibitory activity against Gram-positive bacteria like *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*. Moreover, it has a very strong antiherpetic activity.



AH-1763 Ila (**1**)



2

R₁ = alkyl, alkenyl, alcohols, epoxides, etc.

R₂, R₃ = amino sugars, H

A general method for synthesis of 4*H*-anthra[1,2-*b*]pyran-4,7,12-trione antibiotics has been developed in the research group *Tietze* and could be applied to the synthesis of several anthrapyrans so far.^[2]

Literature:

[1] M. Uyeda, K. Yokomizo, A. Tto, K. Nakayama, H. Watanabe, Y. Kido,

J. Antibiot. **1997**, *50*, 828–832.

[2] a) L. F. Tietze, R. R. Singidi, K. M. Gericke, *Org. Let. (Letter)* **2006**, *8(25)*,

5873–5876; b) L. F. Tietze, R. R. Singidi, K. M. Gericke, *Chem Eur. J.* **2007**,

35, 9939–9947; c) L. F. Tietze, R. R. Singidi, K. M. Gericke, H. Boeckemeier, H.

Laatsch, *Eur. J. Org Chem.* **2007**, *35*, 5875–5878.

Untersuchung der Wechselwirkungen der HIV-Proteine HIV-1 Nef und HIV-1 Tat mit artifiziellen Membransystemen

Annegret Boll¹, Ruth Szilluweit¹, Sonja Lukowski¹, Oliver Fackler², Matthias Geyer³,
Claudia Steinem¹

¹Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Göttingen

²Institut für Virologie, Universität Heidelberg, Heidelberg

³MPI für molekulare Physiologie, Dortmund

email: annegret.boll@web.de, ruth.szilluweit@chemie.uni-goettingen.de

Das HIV-Protein Nef spielt eine bedeutende Rolle in der Pathogenese von HIV und gehört zu den so genannten akzessorischen Proteinen des Virus. HIV-1 Nef besteht aus 206 Aminosäuren und besitzt ein Molekulargewicht von 27 kDa. Der N-Terminus des Proteins ist mit einem Myristylrest verknüpft, es wird vermutet, dass das Protein sich über diesen Rest an die Zellmembran anlagern kann.^[1] Die Sequenz der ersten 25 N-terminalen Aminosäuren ähnelt der Sequenz des Peptids Melittin, dem Hauptbestandteil des Bienengifts und enthält insgesamt 6 basische Aminosäuren. Ziel der Arbeiten zu HIV-1 Nef ist die Untersuchung der Wechselwirkungen des Proteins mit Lipidmembranen. Zum einen soll der Einfluss des Myristylankers untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden neben dem Wildtyp (wt Nef) auch mit einer nicht myristylierten Mutante (Nef G2A) gearbeitet. Zum anderen sollte der Einfluss des basischen Ladungsclusters am N-Terminus untersucht werden. Hierfür wurden Messungen mit Mutanten durchgeführt, bei welchen die basischen Aminosäuren teilweise durch neutrale ersetzt wurden (Nef KKAA, Nef R4A).

Bei HIV-1 Tat handelt es sich um ein regulatorisches Protein, es ist ein genereller Transaktivator der Transkription, und hat so Einfluss auf die Genexpression des Virus. Das Protein besteht aus bis zu 101 Aminosäuren und besitzt ein Molekulargewicht von 14 bis 16 kDa. Das wichtigste Strukturmotiv des Proteins ist eine basische Region im Bereich der Aminosäuren 50 bis 60. Diese Region wird auch als PTD (Protein transduction domain) bezeichnet, da sie als Polypeptid vorliegend (11 Aminosäuren) in der Lage ist Poren in Membranen zu bilden.^[2] Dieses von HIV-1 Tat abgeleitete Polypeptid wird daher auch CPP (cell-penetrating peptide) genannt. Die Arbeit mit dem vollständigen Protein HIV-1 Tat haben das Ziel den Einfluss des Proteins auf Lipidmembranen zu untersuchen.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkungen der HIV-Proteine mit artifiziellen Membransystemen werden einerseits Untersuchungen an festkörperunterstützten Lipidmembranen auf Siliciumdioxid mittels Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie und andererseits Untersuchungen an unilamellaren Lipidvesikeln mittels Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt.

Literatur:

- [1] T.M.J. Niedermann et al., *Virology* **1993**, 197, 420-425.
- [2] A. Mishra et al., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1-5.

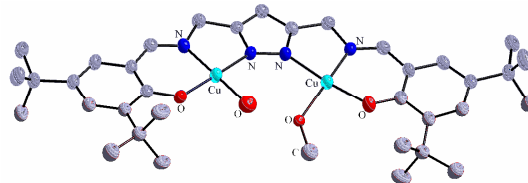
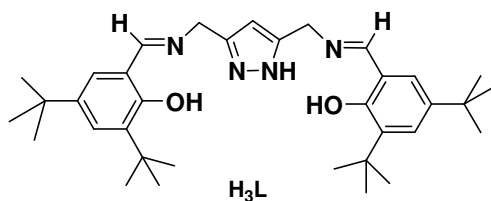
New binucleating pyrazolate ligands with phenol side arms – potential scaffolds for bimetallic multiradical chemistry

Animesh Das, Serhiy Demeshko, Sebastian Dechert, and Franc Meyer*

Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen,
Tammanstrasse 4, D-37077 Göttingen, Germany.

E-mail: ani17_das@yahoo.co.in

Formation of the tyrosyl radical in the copper enzyme *Galactose Oxidase*,¹ a prototypical example of metalloproteins that use free radicals as cofactors to promote oxidation reactions,² has triggered current research interests in the preparation and studies of metal-coordinated phenoxyl radicals.³ In order to combine such radical chemistry with cooperative effects in bimetallic systems, we have developed a pyrazole-based bridging ligand with two phenol side arms (**H₃L**) and its binuclear complexes with Ni²⁺ and Cu²⁺. **H₃L** is prepared in a multi-step synthetic procedure via 3,5-bis(aminomethyl)pyrazole as the key intermediate. The obtained complexes, e.g., [LCu₂(μ-MeOH...OH)] (**1**) or [LNi₂(μ-OAc)], have been fully characterised, including X-ray crystallographic analyses. The two metal ions are bridged by the central pyrazolate and are found in roughly square planar environment within the tridentate {NNO} coordination sites of L³⁻. Different secondary bridges such as the MeOH...OH moiety in **1** can be accommodated in the resulting bimetallic pocket. Magnetic properties have been investigated, and complex **1** is shown to exhibit weak antiferromagnetic intramolecular spin coupling ($J = -28 \text{ cm}^{-1}$). The cyclic voltammogram of the dicopper complex **1** reveals two quasi-reversible redox waves at $E_{1/2} = +881.4 \text{ mV}$ and $+1027 \text{ mV}$ (vs. Fc⁺/Fc), suggesting that two sequential oxidations occur at the phenolic moieties. Further spectroscopic studies to elucidate the electronic structures of the oxidised species are in progress.



Literatur:

- [1] Klinman, J. P., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541–2561.
- [2] Limberg, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932–5954.
- [3] (a) Chaudhuri, P; Weighardt, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599–9610.
(b) Stack, T. D. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8716–8717.

Channel Activity of Cx26 Monitored in Nano-BLMs

O. Gaßmann¹, G. Sosinsky², C. Ambrosi², C. Steinem¹

¹Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August Universität,
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen, Germany

²National Center for Microscopy and Imaging Research, Dept. of Neurosciences,
University of California, San Diego, 1070 Basic Science Building, 9500 Gilman Drive,
La Jolla, CA 92093-0608, USA
oliver.gassmann@web.de

Connexins are the protein subunits of connexons (hemichannels). Two of these hexameric membrane proteins associate to so-called gap junctions which span the extracellular space/matrix of adjacent cells in the form of gap junctional plaques. The passive exchange of small molecules up to 1 kDa enables the electrical and metabolic coupling of large tissue areas, which plays an important role in cell development and communication.

The main goal of this study is to functionally reconstitute those complex membrane proteins into nano-BLMs, which combine the stability of solid supported membranes with the advantage of freestanding lipid bilayers. The aim is to characterize the recombinantly expressed V84L mutant of connexin 26 (Cx26), which is associated with deafness, on the single channel level.

Therefore, we use highly ordered and functionalized porous alumina substrates with pores of 60 nm in diameter to form nano-BLMs composed of DPhPC. The formation process is followed by impedance spectroscopy. For the subsequent reconstitution experiments with Cx26, only membranes with a resistance $> 10^9 \Omega$ are used. The transmembrane voltage dependent gating of Cx26 is monitored by means of single channel recordings.

Hydrogermylation of Elemental Sulfur and Carbon Dioxide by using Germylene Hydride LGe(II)H: Formation of a Germanium Dithiocarboxylic Acid Analogue and a Germanium(II) Formate**

Anukul Jana, Debajyoti Ghoshal, Herbert W. Roesky,*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen,
Tammannstrasse 4, 37077 Göttingen, Germany.
E mail: hroesky@gwdg.de

Organometallic hydrides of group 14 play an important role in various metathesis reactions and therefore the reactivity of group 14 hydrides such as R_3SiH , R_3GeH and R_3SnH is well studied.^[1] Hydrogermylation of unsaturated compounds gives a wide range of functional germanium compounds.^[2] Still now all the reported hydrogermylation reactions are using Ge(IV) hydride. In contrast the hydrogermylation reaction using germylene hydride so far is not reported in the literature. Recently, we reported the preparation of the unique stable monomeric germylene hydride LGe(II)H.^[3] This unusual species led us to explore the reactivity pattern of the germylene-hydrogen bond. The main factors affecting the hydrogermane reactivity are the polarity of the Ge–H bond, the catalysts, the solvents and finally the structure of the reagent. Herein we report the first hydrogermylation of elemental sulfur and carbon dioxide by using germylene hydride LGe(II)H. LGe(II)H reacts at room temperature with sulfur to the germanium dithiocarboxylic acid analogue and with carbon dioxide to the germanium(II)formate, respectively, without any catalyst. Dithiocarboxylic acids and metal formate are known in the literature.^[4]

Lituration:

[1] T. Hiyama, T. Kusumoto, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon: Oxford, U.K., **1991**, 8, 763-792.

[2] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, *Comprehensive Organometallics Chemistry-I*, 2, 399-518.

[3] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2664-2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2602-2605.

[4] a) N. Kano, T. Kawashima, *Topic in Current Chemistry*, **2005**, 251, 141-180; b) Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3927-3941.

Luminescent Solutions of Modified Silicon Nanocrystals via a Wet Chemical Process

Christian Klingbeil, Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen
cklingb@gwdg.de

In den letzten Jahrzehnten fanden aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften intensive Forschungen an nanokristallinen Siliciumstrukturen (wie zum Beispiel porösem Silicium) und ihrer Oberflächenchemie statt.^[1-3] Der Fokus lag dabei auf Wafern. Kürzlich wurde erstmals von Oberflächenmodifikationen an nanokristallinen Siliciumpulvern berichtet.^[4]

Für unsere Arbeiten nutzen wir industrielle Vorstufen von Wafern: Siliciumpulver aus Heißwand- oder Mikrowellenreaktor. Diese sind, analog zu einkristallinen Wafern, zunächst mit einer amorphen SiO₂- Schicht terminiert. In einem zweistufigen nasschemischen Prozess wird diese Oxidschicht zunächst entfernt und durch eine Hydridschicht ersetzt. Es folgt thermische Hydrosilylierung von Alkenen unter Erhalt alkylterminierter Nanopartikel. Hierbei geht ein Teil der Partikel kolloidal in Lösung. Die Lösungen zeigen eine deutlich sichtbare UV- Lumineszenz.^[5] TEM- Aufnahmen dieser Kolloide, Lumineszenz- und IR-Spektren werden präsentiert. Lumineszenzmechanismen und Oberflächenchemie der Kolloide und Festkörper werden diskutiert.

Literatur:

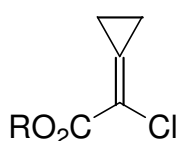
- [1] Canham, L. T., *Nature* **2000**, 408, 411
- [2] Buriak, J., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2171
- [3] Canham, L.T. (Hrsg.), *Properties of Porous Silicon*, INSPEC, London, **1997**
- [4] Nelles, J.; Sendor, D.; Bertmer, M.; Ebbers, A.; Petrat, F.M.; Simon, U., *J. Nanosci. Nanotech.* **2007**, 7, 2818
- [5] *Erfindung unter europäischem Patent*. Ebbers, A.; Stützel, B.; Klingebiel, U.; Klingbeil, C., EP08101506.7 – 1235, **2008**

Methyl 2-(Benzyloxycarbonylamino)-2-Cyclopropylideneacetat: Ein vielseitig anwendbarer Baustein für Cyclopropyl-Gruppen enthaltende Aminosäuren

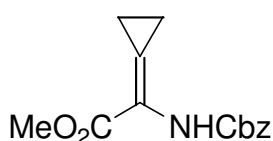
Alexander Lygin, Michael Limbach und Armin de Meijere

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Deutschland
E-Mail: alygin@gwdg.de

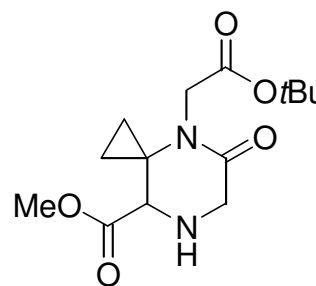
In der Natur vorkommende Cyclopropyl-Gruppen enthaltende Aminosäuren und Cyclopropyl-Analoga anderer natürlicher α - and β -Aminosäuren haben eine stetig wachsende Bedeutung in der Synthese verschiedener Peptidomimetika und anderer biologisch aktiver Substanzen erlangt.^[1] Eine Reihe solcher Aminosäuren (insbesondere β -funktionalisierte) sind aus den von uns früher entwickelten Alkyl-2-chlor-2-cyclopropylideneacetaten **1-R**^[2] zugänglich geworden. Hier berichten wir über die Synthese von Methyl-(2-benzyloxycarbonylamino)cyclopropylideneacetat (**2**), welches eines bequemen Vorläufers funktionalisierter Cyclopropylglycine. Ausgehend von L-Serin wurde **2** in neun Stufen in einer Gesamtausbeute 24% dargestellt. Der Baustein **2** kann als Dienophil in Diels-Alder Reaktionen und als Michael-Akzeptor in Synthesesequenzen eingesetzt werden. Unter anderem gelang mit **2** die Synthese von 3-spirocyclopropanierten 5-Oxopiperazine-2-carboxylaten **3** als Vorläufer für konformativ fixierte bicyclische Peptidomimetika.



1-R (R = Me, Bn, *t*Bu)



2



3

Literatur:

[1] a) F. Gnad, O. Reiser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1603–1624; b) F. Brackmann, A. de Meijere, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4493–4537; c) F. Brackmann, A. de Meijere, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4538–4583.

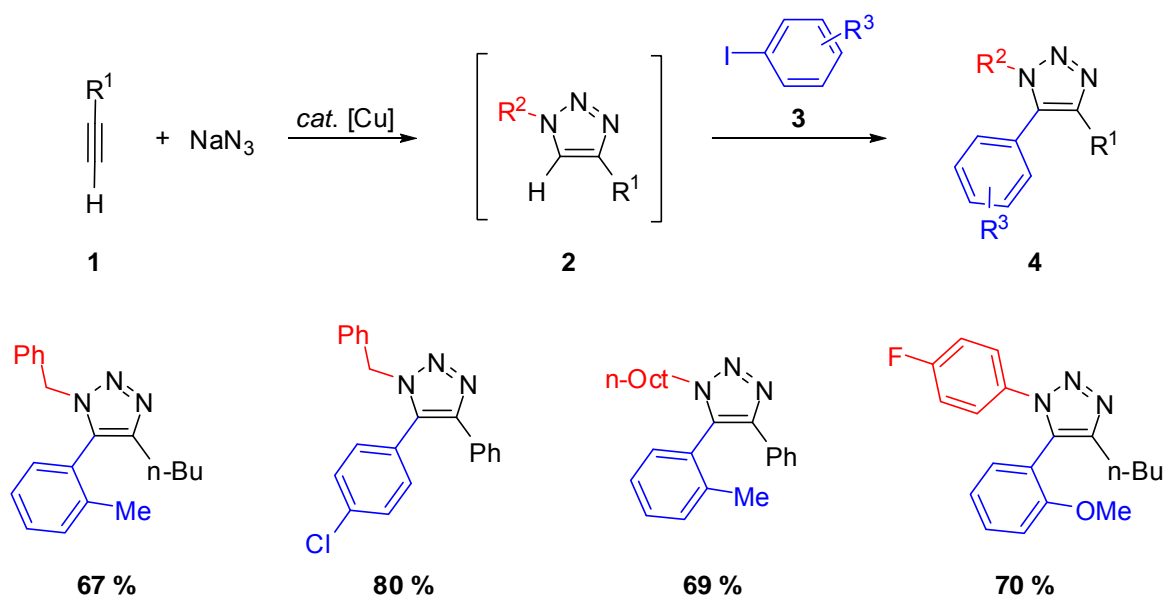
[2] a) T. Liese, G. Splettstösser, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 790; b) T. Liese, F. Seyed-Mahdavi, A. de Meijere, *Org. Synth.* **1990**, *69*, 148–153; c) L. Wessjohann, N. Krass, D. Yu, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 867–882.

Copper-Catalyzed “Click” Reaction/Direct Arylation Sequence: Modular Synthesis of 1,2,3-Triazoles.

Harish K. Potukuchi, Dirk Landsberg, Rubén Vicente and Lutz Ackermann*
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August Universität,
Tammannstr. 2, 37077 Göttingen, Deutschland.
lutz.ackermann@chemie.uni-goettingen.de

The remarkable efficiency and selectivity accomplished with copper catalysts in Huisgen-cycloadditions of organic azides with alkynes resulted in its application in various research areas, ranging from bioorganic and medicinal chemistry to material sciences. Transition metal-catalyzed direct C–H-bond functionalisations of heteroarenes received considerable interest recently.^[1]

As part of our research program directed on the development sustainable C–H-bond functionalizations,^[2] we wished to explore the unprecedented application of less expensive copper complexes to direct arylation-based sequential catalyses. Herein, we present an ecologically and economically benign one-pot methodology for the sequential synthesis of fully substituted 1,2,3-triazoles in high yields, employing alkynes **1** directly as starting materials and inexpensive copper compounds as catalysts.^[3]



References:

[1] a) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; b) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173–1193. [2] a) L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507–526; b) L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, in press; c) L. Ackermann, R. Vicente, R. Born, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 741–748. [3] L. Ackermann, H. K. Potukuchi, D. Landsberg, R. Vicente, *Org. Lett.* **2008**, *10*, ASAP Article, 10.1021/ol801078r.

Acetophenones and Tyrosol Derivatives from Terrestrial *Streptomyces* spp.

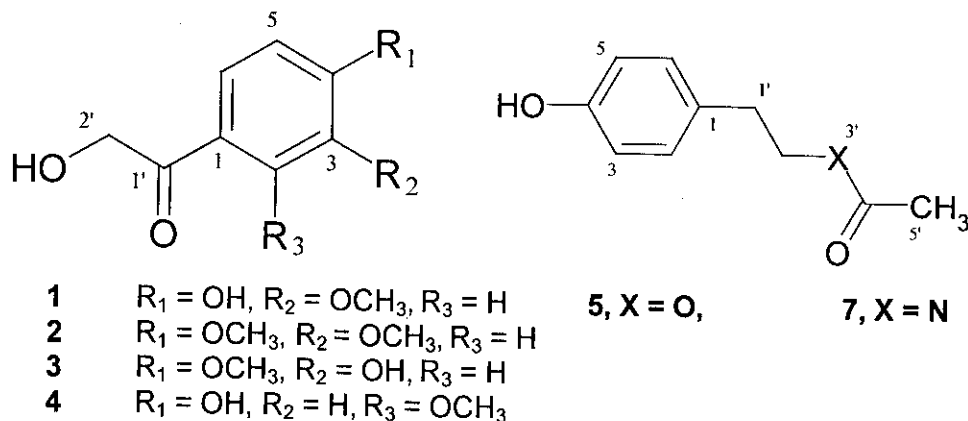
Sayed A. Ahmed^a, Hamdi Abdel Rahim^a, Khaled A. Shaaban^a, Mahmoud Al Refai^a, Hafez, Ruhman^a, Heidrun Anke^b, and Hartmut Laatsch^a

^aDepartment of Organic and Biomolecular Chemistry, University of Göttingen, Tammannstrasse 2, D-37077 Göttingen, Germany

^bInstitute for Biotechnology and Drug Research (IBWF), Kaiserslautern, Germany

E-Mail: pallab129@yahoo.com

Abstract: Chemical investigations of the crude extracts from the terrestrial derived streptomycete isolates Ank150, 174, and GW 64/1571, yielded individually four new compounds, namely 2-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-ethanone (1), 1-(3,4-dimethoxy-phenyl)-2-hydroxy-ethanone (2), acetic acid 2-(4-hydroxy-phenyl)-ethyl ester (5) and N-acetyltyrosol (7). In addition, the polyhydroxybutyric acid (PHB), virginiae butanolide B and tyrosol were identified. The structures of the new compounds 1, 2, 5, and 7 were determined on the basis of spectroscopic analysis (1D and 2D) and mass spectra and comparison with related structures. [1-2]



Literatur:

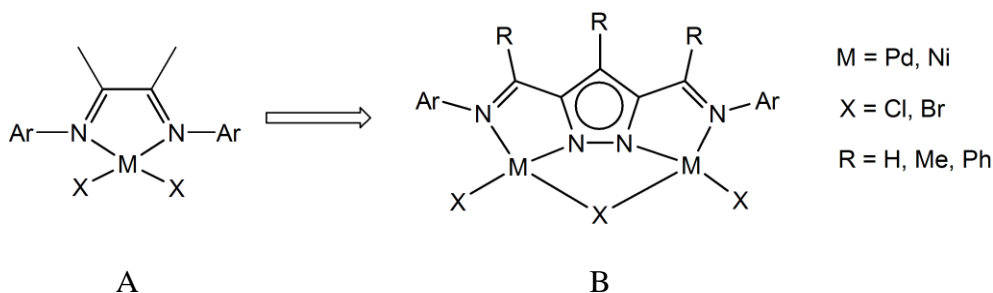
- [1] Baker D, Mocek U, Garr C. In *Biodiversity: New leads for pharmaceutical and Agrochemical, Industries*; S. K. Wriegley, M. A. Hayes, R. Thomas, E. J. T. Chrystal, N. Nicholson, Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, (2000), pp 66-72
- [2] Yamada Y, Sugamura K, Kondo K, Yanagimoto M, Okada H. (1987) The structure of inducing factors for virginiamycin production in *Streptomyces virginiae*. *Journal of Antibiotics*, **40**, 496-504.

Synthese und Katalytische Anwendung von Bimetallischen Pd(II) und Ni(II) Komplexen mit neuartigen Pyrazolatverbrückten α -Diimin-Liganden

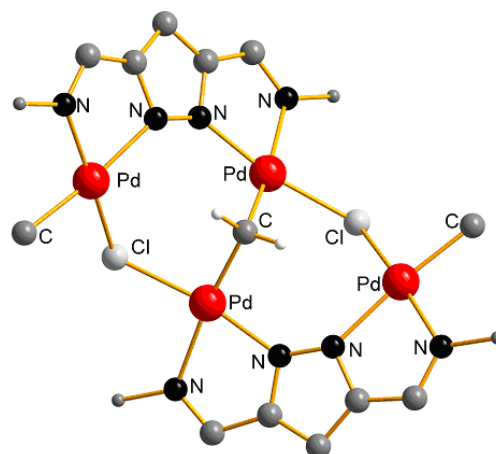
Anna Sachse, Gilles Noël, Sebastian Dechert, Franc Meyer*

Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie,
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen, Arbeitskreis Prof. Meyer,
asachse1@gwdg.de

Neue bimetallische Pd(II) und Ni(II) Komplexe **B** von verbrückenden Pyrazolatliganden mit α -Diimin-Seitenarmen wurden synthetisiert. Diese können als bimetallische Analoga der klassischen α -Diimin-Komplexe **A** beschrieben werden, die weite Anwendung in der Katalyse finden.^[1] Die neuen Liganden zeigen vielfältige und einzigartige Eigenschaften in Koordinationschemie sowie großes Potential als Präkatalysatoren in der homogenen Olefinpolymerisation.^[2,3]



Hier präsentieren wir erste Ergebnisse der Norbornen-Vinylpolymerisation mit solchen zweikernigen Pd(II) und Ni(II) Komplexen unter Verwendung von MAO als Cokatalysator sowie die Bildung einer Methylen-verbrückten Spezies (s. rechts), die erste Einblicke in den Aktivierungsmechanismus liefert.^[4]



Literatur:

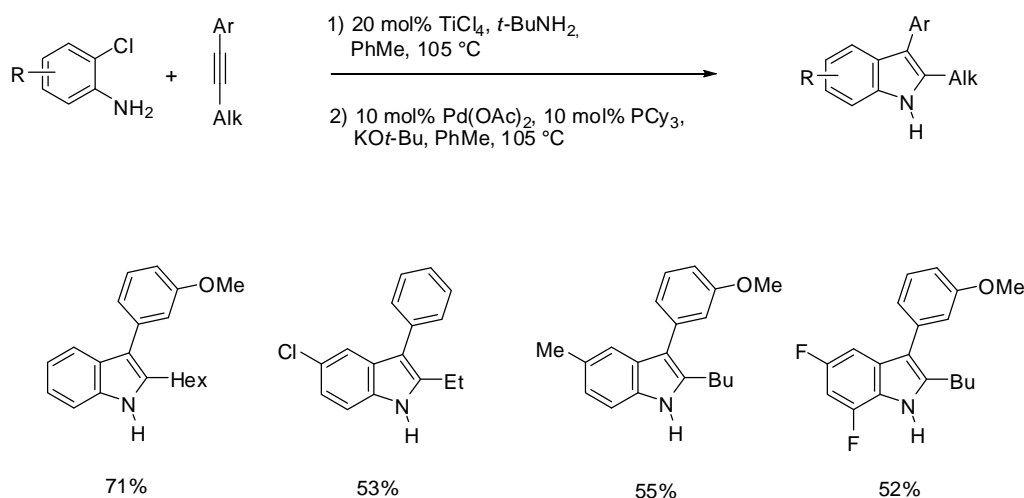
- [1] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [2] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow *Chem. Commun.* **2001**, *21*, 2176-2177.
- [3] G. Noël, J. C. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 887-897.
- [4] A. Sachse, F. Meyer in preparation.

Hydroamination/Aza-Heck Reaction Sequence for a Regioselective Synthesis of Indoles

René Sandmann, Lutz Ackermann

Prof. Dr. Lutz Ackermann, Tammanstr. 2, D-37077 Goettingen, Georg-August-
Universitaet Goettingen, Germany
lutz.ackermann@chemie.uni-goettingen.de

Indole derivatives likely represent one of the most important structural classes in drug discovery. Despite the development of a variety of effective strategies for their synthesis, the preparation of indoles featuring substituents at positions C4 and C6 remains challenging by classical protocols, such as the Fischer indole synthesis.^[1] We developed a one-pot annulation reaction of alkynes by primary 2-chloroanilines consisting of a regioselective TiCl₄-catalyzed intermolecular hydroamination and a subsequent palladium-catalyzed intramolecular aza-Heck reaction.^[2]



Importantly, the use of unsymmetrically substituted alkynes allowed for the synthesis of diversely substituted indoles, with a regiochemistry that is complementary to the one obtained when employing Larock's^[1c] annulation reaction.^[2b]

Literature:

- [1] (a) Humphrey, G. R.; Kuethe, J. T. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875–2911; (b) Ackermann, L. *Synlett* **2007**, 507–526; (c) Larock, R. C. *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *14*, 147–182.
- [2] (a) Ackermann, L.; Kaspar, L. T.; Gschrei, C. J. *Chem. Commun.* **2004**, 2824–2825; (b) Ackermann, L.; Sandmann, R.; Villar, A.; Kaspar, L. T. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 769–777.

Sequenz-spezifische Moleküle zum Knicken der DNA

Stefanie Scholz, Katharina Fejfar, Nadine Kohlmorgen, Eduard Liebler und Ulf Diederichsen

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen
Tammannstr. 2, 37077 Göttingen/Germany
sscholz@gwdg.de, kfejfar@gwdg.de

Zu den sogenannten *histone-like* Proteinen gehört auch der *Integration Host Factor* (IHF), welcher in Prokaryonten neben zahlreichen zellulären Aufgaben auch für die Kompaktierung der DNA zuständig ist. IHF ist ein kleines heterodimeres Molekül, welches aus einer α - und einer β -Untereinheit besteht. Diese beiden Untereinheiten sind so miteinander verknüpft, dass sie einen kompakten, positiv geladenen Körper aufweisen, von dem zwei lange, flexible β -Faltblattarme ausgehen. Beide Arme sind in der Lage, an die DNA zu binden, wodurch diese in einem 180° Winkel abgelenkt wird (Abb. 1).^[1,2]

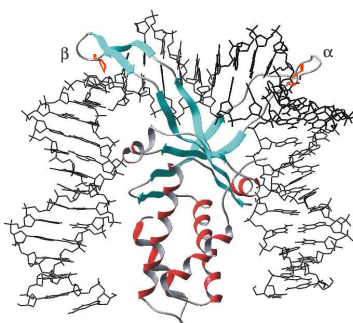


Abb. 1: IHF-DNA Kokristall.^[1]

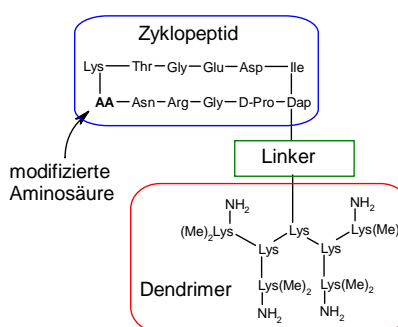


Abb. 2: Synthetisches IHF-Mimetikum.

Unser Interesse gilt der Entwicklung eines Peptides mit der Eigenschaft, sequenzspezifisch an die DNA zu binden und diese zu knicken (Abb. 2), wofür als Vorlage das IHF-Molekül gewählt wurde. Als Leitstruktur diente die IHF α -Untereinheit, aus deren Sequenz zehn Aminosäuren um das interkalierende Prolin ausgewählt wurden. Diese Sequenz wurde jedoch um zwei Aminosäuren erweitert. Während das eingeführte D-Prolin ein β -turn im Ring induzieren sollte, fand über die Diaminopropionsäure die Zyklisierung sowie die Verknüpfung von Dendrimer und Zylopeptid statt. Die Nachahmung des IHF-Körpers erfolgte über ein drei Generationen Lysin-Dendrimer, welches mittels eines Glycin-Linkers mit dem Zylopeptid verknüpft wurde. Das positiv geladene Dendrimer sollte einen Ladungsausgleich beim Binden der DNA gewährleisten. Die Annahmen wurden durch Bindungsstudien mittels Gelelektrophorese überprüft.^[3] Zur Modifikation des Zylopeptides wurde das interkalierende Prolin gegen die Prolin-Derivate 3,4-Dehydroprolin, (4R)-Fluorprolin, (4S)-Fluorprolin und α -Methylprolin ausgetauscht. Des Weiteren wurde die Sequenz um zwei Aminosäuren verkürzt. Zusätzlich wurde die dritte Generation des Dendrimers Boc-Lys(Me)₂-OH durch Boc-Lys(Boc)-OH oder Boc-Lys(For)-OH ersetzt, um unterschiedliche Ladungsanteile zu verwirklichen. Da bei IHF jedoch zwei Arme aus dem „Körper“ herausragen, wurde versucht ein Dimer darzustellen. Hierfür wurde im Linker ein Glycin gegen Cystein oder eine modifizierte Aminosäure ersetzt, über die die Dimerisierung stattfinden sollte. Für diese Reaktion wurden verschiedene Synthesestrategien (Disulfidbrückenbildung, Click-Chemie und Metathese) verfolgt.

Zusammenfassend wurde ein Mimetikum dargestellt, welches sequenzspezifisch an DNA binden und diese leicht abknicken kann. Die untersuchten modifizierten Mimetika zeigten bislang keine Verbesserung der Bindungs- und Knickeigenschaften.

Literatur:

1. P. A. Rice, S. Yang, K. Mizuuchi, H. A. Nash *Cell* **1996**, 87, 1295.
2. G. M. Dhavan, D. M. Crothers, M. R. Chance, M. Brenowitz, *J. Mol. Biol.* **2002**, 315, 1027.
3. E. K. Liebler, U. Diederichsen *Org. Lett.* **2004**, 6, 2893.

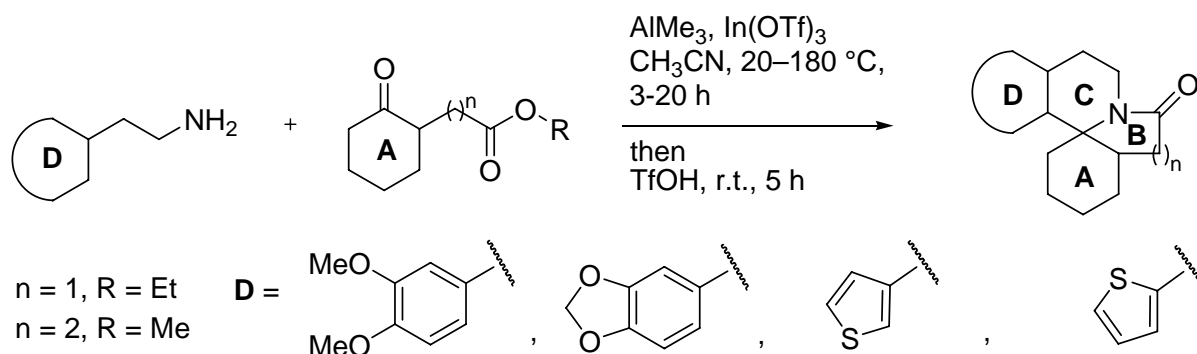
Domino-Amidierungs-Spirocyclisierungs-Reaktion zur Synthese von Erythrina-Alkaloiden und analogen Strukturen

Nina Tölle, Claudia Noll, Lutz F. Tietze

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität,
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen
ltietze@gwdg.de

Die Erythrina-Alkaloide sind eine weit verbreitete Naturstoffklasse, welche aus tropischen und subtropischen Gewächsen der *Fabaceae* (Schmetterlingsblütler) gewonnen werden. Zahlreiche Verbindungen dieser Alkaloid-Familie zeigen Curare-ähnliche Wirkungen sowie hypotensive, sedative, antikonvulsive und ZNS-depressive Eigenschaften.¹

Vorgestellt wird die Synthese der tetracyclischen Grundstruktur der Erythrina-Alkaloide durch eine Domino-Amidierungs-Spirocyclisierungs-Reaktion. Aus einfachen Bausteinen können mit dieser Methode in nur einer Stufe und bis zu 99 % Aubeute drei Bindungen aufgebaut und damit zwei Ringe geschlossen werden.



Durch den Einsatz verschiedener A- sowie D-Ringbausteine konnte das Substratspektrum dieser Reaktion untersucht werden.²

Zur Synthese der natürlich vorkommenden Alkaloidstrukturen sollen nun zudem substituierte A-Ringbausteine zum Einsatz kommen.

Literatur:

- [1] V. Boekelheide in *The Alkaloids, Vol. 7* (Hrsg. R. H. F. Manske), Academic Press, New York, **1960**, 201-227.
- [2] L.F. Tietze, N. Tölle, C. Noll, *Synlett* **2008**, 525-528.

**Bioactive Myanmarpyrone C, its derivatives and chloro anthranilic acid
produced by a marine *Streptomyces* sp.**

Hnin Yu Win, Khalid Shaaban, Mahmoud Alrefai, Hafizur Rahman, E. Helmke,
H. Laatsch

Prof. Dr. H. Laatsch
hnin_yu_win@yahoo.com

The chemical investigation of the marine-derived *Streptomyces* spp. B 8042 and B 8480 delivered five new α -pyrone derivatives, namely myanmarpyrones A-E along with 4-chloro-anthranilic acid, which is new as natural product, as well as 16 known compounds. Myanmarpyrone C showed moderate antibacterial activity and had a strong and selective antitumor activity at a low concentration. The structures of the new constituents were elucidated through chemical and spectroscopic studies.

Literatur:

- [1] Zhang, Y.; Zhu, T.; Fang, Y.; Liu, H.; Gu, Q.; Zhu, W., *J. Antibiot.* **2007**, 60 (2), 153-157.
- [2] Singh, M. P.; Kong, F.; Janso, J. E.; Arias, D. A.; Suarez, P. A.; Berman, V. S.; Petersen, P. J.; Weiss, W. J.; Carter, G.; Greenstein, M. *J. Antibiot.* **2003**, 56(12), 1033-1044.