

Essays

Hinterher ist man immer schlauer: Kontroversen zu charakterisieren, während sie im Gange sind, ist schwierig. Viel leichter ist dies, wie sich bei der Stereochemie und der Bindungslängenisomerie gezeigt hat, wenn alle Beweise vorliegen. Beide Beispiele belegen, wie wichtig es ist, alle

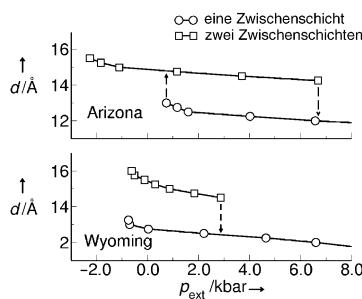
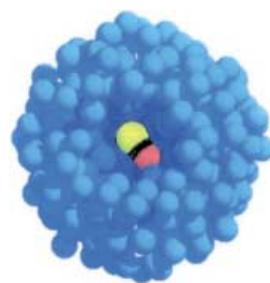
experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen, bevor Schlüsse gezogen werden. Vor allem das zweite Beispiel zeigt, dass manche Beweise gleicher sind als andere – der Kristallstrukturuntersuchung galt in allen Phasen das größte Vertrauen.

Strukturaufklärung

J. A. Labinger,*
S. J. Weininger* 2664–2672

Kontroversen in der Chemie: Was gilt als Beweis? – Zwei Studien zur Struktur von Molekülen

Kaltgestellt: Heliumtröpfchen (siehe Bild) sind bemerkenswerte Matrices für spektroskopische Experimente und zur Untersuchung chemischer Reaktionen von Molekülen und molekularen Komplexen. Diese außergewöhnliche Technik bietet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für viele Bereiche der Physik und Chemie.



Ideen in Ton: Molekülsimulationen werden herangezogen, um den Mechanismus des hysteretischen Quellens von Ton zu untersuchen. Als molekularer Ursprung der Hysterese wurde eine Freie-Energie-Barriere identifiziert, die stabile Schichthydrate voneinander trennt. Aus den Simulationen geht außerdem hervor, dass die Änderung des äußeren Drucks auf ein Tonmineral Hysterese induzieren kann (siehe Graph).

Aufsätze

Matrixtechniken

J. P. Toennies,* A. F. Vilesov 2674–2702

Suprafluide Heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrices für Moleküle und molekulare Komplexe

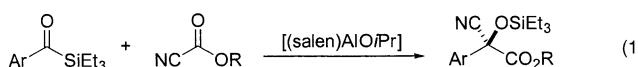
Zuschriften

Tonmineralien



T. J. Tambach,* P. G. Bolhuis,
B. Smit 2704–2706

A Molecular Mechanism of Hysteresis in Clay Swelling



Ein enantiomerenreiner (Salen)aluminiumalkoxid-Komplex katalysiert die asymmetrische Kupplung von Acylsilanen an Cyanformiate [Gl. (1)], $\text{R} = \text{Bn, Et}$. Die Reaktionen liefern unsymmetrische, vollständig geschützte

Malonsäurederivate, die in nichtnatürliche β -Aminosäurederivate überführt werden können, und sind die ersten asymmetrischen katalytischen Reaktionen unter Beteiligung geschützter Cyanhydrinanionen.

Cyanhydrinanionen

D. A. Nicewicz, C. M. Yates,
J. S. Johnson* 2706–2709

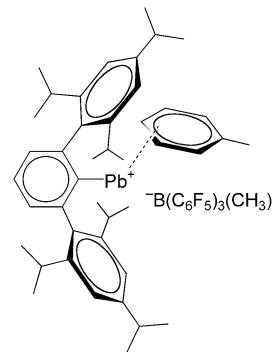
Catalytic Asymmetric Acylation of (Silyloxy)nitrile Anions

Niederkoordinierte Spezies

S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips,
P. P. Power* **2709–2712**

Synthesis and Characterization of a Quasi-One-Coordinate Lead Cation

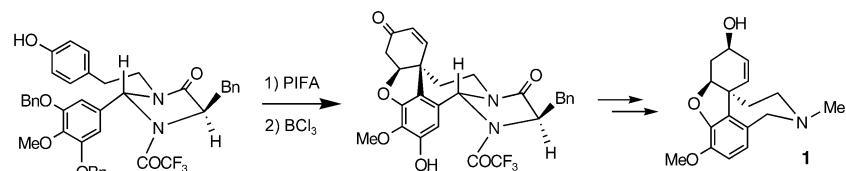
Demethylierung von $[\text{PbMe}(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3$) mit Tris(perfluorphenyl)boran in Toluol ergibt $[\text{Pb}(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^2\text{-MeC}_6\text{H}_5)]$ $[\text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (siehe Struktur). Das Bleizentrum ist durch eine Einfachbindung mit dem 2,6-Trip₂C₆H₃-Liganden verknüpft und wird durch ein Toluolmolekül schwach solvatisiert.



Naturstoffsynthesen

S. Kodama, Y. Hamashima, K. Nishide,
M. Node* **2713–2715**

Total Synthesis of (–)-Galanthamine by Remote Asymmetric Induction



Die entscheidende intramolekulare Michael-Addition zur Bildung des 5,7,5-Ringgerüsts von (–)-Galanthamin (**1**) gelang durch asymmetrische Ferninduktion eines von D-Phenylalanin abgeleiteten

chiralen Imidazolidinon-Auxiliars (siehe Schema). Diese Totalsynthese von **1** verläuft im Unterschied zu früheren Synthesen nicht über das stark allergene Enon Narwedin.

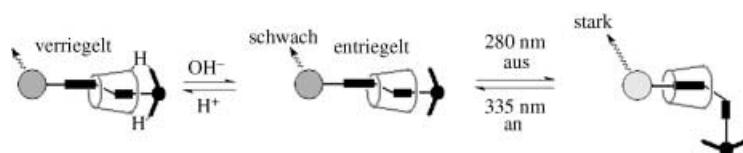
Molekulare Funktionseinheiten

Q.-C. Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen,
H. Tian* **2715–2719**

A Lockable Light-Driven Molecular Shuttle with a Fluorescent Signal

Hin und her: Ein [2]Rotaxan aus einem α -Cyclodextrin und einem Stilbenderivat bildet ein verriegelbares molekulares Shuttle. Die Position des Shuttle wird durch den fluoreszierenden Naphthalimid-Stopper angezeigt. Im entriegelten

Zustand wird das Shuttle durch Bestrahlung bei 335 nm verschoben (zur Rückkehr dient Bestrahlung bei 280 nm). Verriegelt und entriegelt wird das Shuttle durch Zugabe von Säure bzw. Base (siehe Bild).

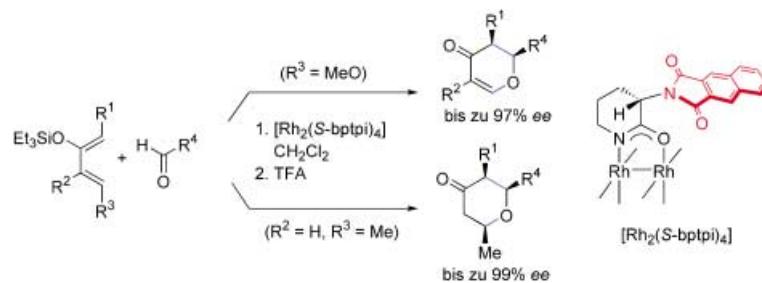


Cycloadditionen

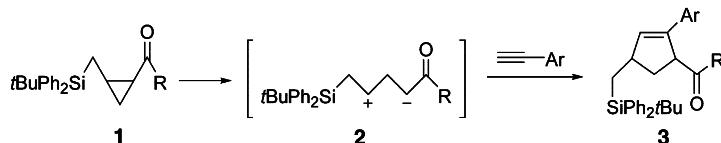
M. Anada, T. Washio, N. Shimada,
S. Kitagaki, M. Nakajima, M. Shiro,
S. Hashimoto* **2719–2722**

A New Dirhodium(II) Carboxamidate Complex as a Chiral Lewis Acid Catalyst for Enantioselective Hetero-Diels–Alder Reactions

Hohe Enantioselektivitäten (bis zu 99% *ee*) und Umsatzzahlen (bis zu 48 000) wurden in der Hetero-Diels–Alder-



Reaktion diverser Aldehyde mit aktivierten Dienen in Gegenwart des Katalysators $[\text{Rh}_2(\text{S-bptpi})_4]$ erzielt (siehe Schema).



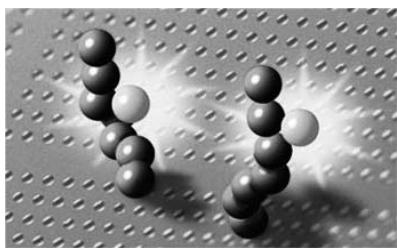
Push-pull-Substitution macht Cyclopropane zu Syntheseäquivalenten für die 1,3-dipolaren Synthone **2**, die formale [3+2]-Additionen mit Arylacetylenen eingehen. Die *tert*-Butyldiphenylsilylmethyl-substi-

tuierten Cyclopropylketone **1** reagieren in Gegenwart von $TiCl_4$ mit Arylacetylenen regio- und stereoselektiv zu den Cyclopenten-Derivaten **3** ($R = nBu, tBu, Ph$).

Cyclopropan-Reagentien

V. K. Yadav,* V. Sriramurthy 2723–2725

Formal [3+2] Addition of Acceptor-Substituted Cyclopropylmethyilsilanes with Aryl Acetylenes



Tausende Kinase-Assays auf einen Streich werden durch den Einsatz von hochdich-

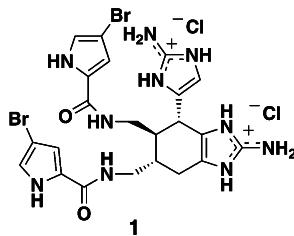
ten Peptid-Mikroarrays möglich. Auf diesem Weg sind Informationen über peptidische Kinase-Substrate zugänglich, und die Entwicklung von Hochdurchsatz-Screening-Assays wird beschleunigt. Zudem ermöglicht die wissensbasierte Wahl humaner Sequenzen die verlässliche Detektion von nachgeordneten Proteinkinase-Zielen, wie anhand der 3-Phosphoinositid-abhängigen Proteinkinase gezeigt wurde.

Automatisierte Synthesen

M. Schutkowski,* U. Reimer, S. Panse, L. Dong, J. M. Lizcano, D. R. Alessi, J. Schneider-Mergener* 2725–2728

High-Content Peptide Microarrays for Deciphering Kinase Specificity and Biology

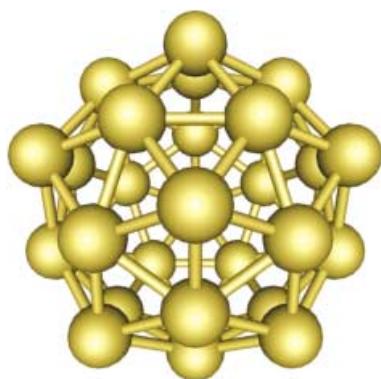
Magische Mikrowellen: Allgemein nimmt man an, dass die Biosynthese des antiviralen marinen Alkaloids Ageliferin (**1**) über eine Diels-Alder-Reaktion verläuft – eine experimentelle Bestätigung steht allerdings noch aus. Eine Totalsynthese von **1** ausgehend von Sceptrin führte nun zu einer alternativen Hypothese für die Biosynthese von **1** und anderen dimeren Pyrrol-Imidazol-Alkaloiden.



Naturstoffsynthese

P. S. Baran,* D. P. O'Malley, A. L. Zografas 2728–2731

Sceptrin as a Potential Biosynthetic Precursor to Complex Pyrrole-Imidazole Alkaloids: The Total Synthesis of Ageliferin



Goldene Bälle! Relativistische Quantenmechanik spricht für die Existenz eines interessanten und überraschenden Gold-clusters. Das vollständig aus Gold bestehende Fullerene Au_{32} (siehe Bild) ähnelt strukturell dem vertrauten Buckminsterfulleren C_{60} : Es ist annähernd gleich groß und hohl. Au_{32} wird durch relativistische Effekte und sphärische Aromatizität stabilisiert; für die magnetische Abschirmung im Zentrum des Fulleren wird ein Rekordwert vorhergesagt.

Goldfullerene

M. P. Johansson,* D. Sundholm, J. Vaara 2732–2735

Au_{32} : A 24-Carat Golden Fullerene

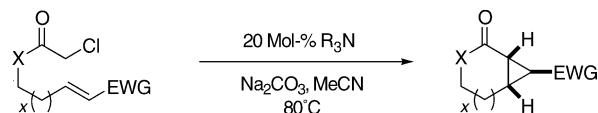




Intramolekulare Cyclisierungen

N. Bremeyer, S. C. Smith, S. V. Ley,
M. J. Gaunt* **2735 – 2738**

An Intramolecular Organocatalytic
Cyclopropanation Reaction



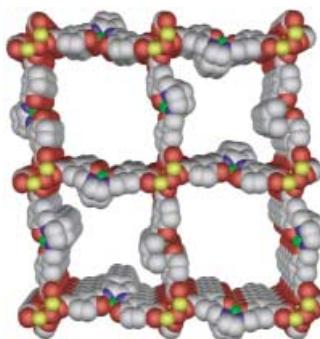
Nucleophile tertiäre Amine katalysieren die intramolekulare Cyclopropanierung zu $[n.1.0]$ Bicycloalkanen in guten Ausbeuten (siehe Schema). Die Reaktion toleriert eine breite Spanne funktioneller Gruppen

und ist hoch diastereoselektiv. Mit einem chiralen Cinchona-Alkaloid als Katalysator entstehen Cyclopropanderivate mit bis zu 94% ee. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Kristall-Engineering

R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto,
R. Matsuda, S.-i. Noro,
S. Kitagawa* **2738 – 2741**

Immobilization of a Metallo Schiff Base
into a Microporous Coordination Polymer



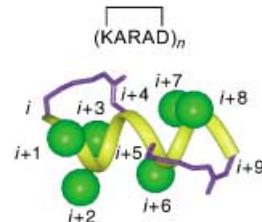
Wandschmuck: Koordinativ ungesättigte Metallzentren (Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II}) können in die Porenwand eines mikroporösen Koordinationspolymers, das Metalloliganden $[\text{M}(\text{salphdc})]^{2-}$ vom Schiff-Base-Typ enthält, eingebettet werden. Diese Koordinationspolymere sind durch 1D-Kanäle von etwa $14 \times 14 \text{ \AA}^2$ Größe gekennzeichnet (siehe Bild). $\text{H}_4\text{salphdc} = N,N'$ -o-Phenylenbis(salicylidениmin-5,5'-dicarbon-säure).

Helicale Strukturen

N. E. Shepherd, G. Abbenante,
D. P. Fairlie* **2741 – 2744**

Consecutive Cyclic Pentapeptide Modules Form Short α -Helices that are Very Stable to Water and Denaturants

Ein allgemeiner Ansatz zur Nachahmung von α -Helices durch Sequenzen von makrocyclischen Pentapeptiden (z. B. cyclo(1 \rightarrow 5)-Ac-[KARAD]_n-NH₂) ergab 3-Turn- (siehe Bild) und 4-Turn- α -Helices, die in Wasser eine hohe Konformationsstabilität zeigen und auch unter denaturierenden Bedingungen (65 °C, 8 M Guanidin-HCl, Trypsin-Verdau) beständig sind.

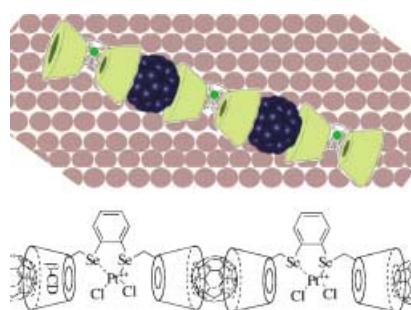


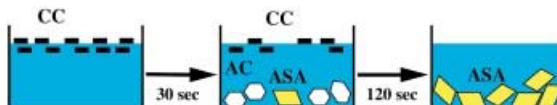
Supramolekulare Chemie

Y. Liu,* H. Wang, P. Liang,
H.-Y. Zhang **2744 – 2748**

Water-Soluble Supramolecular Fullerene Assembly Mediated by Metallobridged β -Cyclodextrins

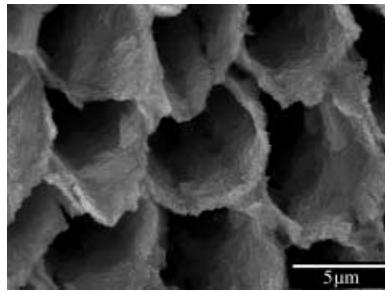
Ein koordiniertes Metallzentrum verbessert die Wasserlöslichkeit eines supramolekularen Fullereneaggregats. Je zwei Cyclodextrinringe sind über Platin(IV)-Komplexe zu Einheiten verbrückt, die mit Fullereneinheiten eine Kette von Einschlusskomplexen bilden (siehe Bild). Das Aggregat kann als effizientes lichtgetriebenes DNA-Spaltungsreagens fungieren.





Genaueres Hinsehen lohnt sich: Die Struktur von Carbasalatum Calcium (CC) wurde durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie bestimmt. Eine gründliche Untersuchung der Kristallauflösung und Keimbildung zeigte, dass der Abbau von CC in

Wasser über die schwer fassbare Spezies Acetylsalicylum Calcium (AC) verläuft, die ihre Acetylsalicylsäure (ASA)-Liganden schnell gegen Wasser austauscht (siehe Schema). Die Kristallstruktur von AC wird ebenfalls vorgestellt.

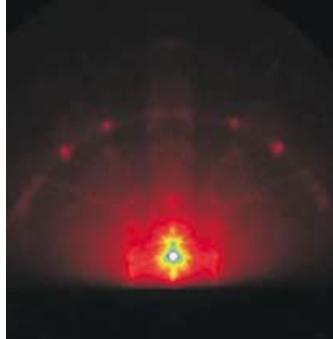


Amphiphile Porenwände erleichtern die reversible Sorption von kurzkettigen Alkoholen durch das mikroporöse organisch-anorganische 1D-Hybrid **[1-Na]₃[PW₁₂O₄₀]**, das aus dem Calix[4]aren-Na⁺-Komplex **1-Na⁺** ($R^1=R^2=H$) und dem Polyoxowolframat-Ion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ aufgebaut ist. Das analoge, mit **2-Na⁺** ($R^1=tBu$, $R^2=CH_2CO_2Et$) erhaltene Aggregat hat eine mikroporöse 3D-Architektur.

Kleiner geht's nicht! Nanometergroße Kristallite lösen sich nicht unbedingt weiter auf. Sind sie ähnlich groß wie die beim Auflösen entstehenden Vertiefungen (siehe Bild), können sie kinetisch stabilisiert sein, auch wenn die umgebende Lösung nicht gesättigt ist. In Biosystemen sorgt dieses Verhalten für die bemerkenswerte Selbsterhaltung von Biomineralien in wechselnder Umgebung.



Ein würdiger Mitstreiter der Röntgenbeugung ist die ultraschnelle Elektronenkristallographie. Während sich die Röntgenbeugung besser für Untersuchungen der Volumenphase eignet, liefern die Zeit-, Längen- und Empfindlichkeitskalen der Elektronenkristallographie umfassende und komplementäre Informationen über dynamische Prozesse auf Oberflächen in atomarer Auflösung (siehe Beugungsbild eines GaAs-Kristalls).



Strukturaufklärung

P. Ochsenbein,* M. Bonin, O. Masson, D. Loyaux, G. Chapuis, K. J. Schenk **2748–2751**

Direct Evidence for a Furtive State in the Degradation of Carbasalatum Calcium

Biomineralien

R. Tang, L. Wang, C. A. Orme, T. Bonstein, P. J. Bush, G. H. Nancollas* **2751–2755**

Dissolution at the Nanoscale: Self-Preservation of Biominerals

Hybridmaterialien

Y. Ishii, Y. Takenaka, K. Konishi* **2756–2759**

Porous Organic-Inorganic Assemblies Constructed from Keggin Polyoxometalate Anions and Calix[4]arene-Na⁺ Complexes: Structures and Guest-Sorption Profiles

Elektronenbeugung

F. Vigliotti, S. Chen, C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail* **2759–2763**

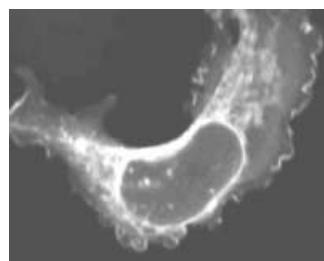
Ultrafast Electron Crystallography of Surface Structural Dynamics with Atomic-Scale Resolution

Fluoreszenzsonden

R. Reents, M. Wagner, J. Kuhlmann,*
H. Waldmann* **2765 – 2768**

Synthese und Anwendung fluoreszenzmarkierter Ras-Proteine in der Bildgebung lebender Zellen

Sehen heißt glauben: Die Entwicklung semisynthetischer Ras-Proteine für Untersuchungen der zellulären Lokalisation wird beschrieben. Nach Einführung eines Fluoreszenzmarkers in die Lipopeptiddomäne werden die Proteinkonstrukte von der zellulären Palmitoylierungsmaschinerie akzeptiert und können als Sonden für intrazellulären Transport und Verteilung in der konfokalen Laser-Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt werden.

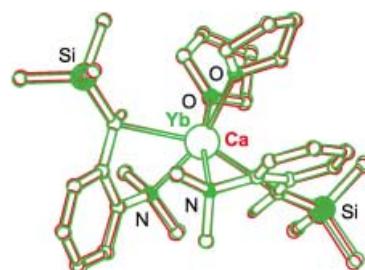


Stereoselektive Polymerisationen

S. Harder* **2768 – 2773**

Die Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} : erstaunlich ähnlich, aber nicht identisch

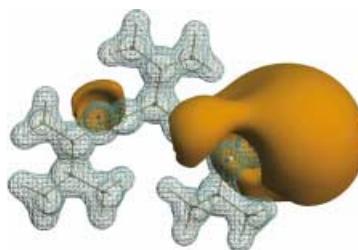
Kein Rot-Grün-Stereobild, sondern die überlagerten Strukturen eines Ca - und eines Yb -Benzylkomplexes im Kristall sind abgebildet. Obwohl Kristallstrukturen, NMR- und IR-Spektren nahezu deckungsgleich sind, zeigen die Komplexe ein völlig unterschiedliches Verhalten bei der Styrolpolymerisation. Der Dibenzyl- $\text{Ytterbium}(\text{II})$ -Komplex liefert Polystyrol hoher Syndiotaktizität ($r=94.9\%$, $rr=90.0\%$).



Elektronendichtestudien

B. Dittrich,* T. Koritsánszky,
P. Luger **2773 – 2776**

Ein einfacher Zugang zu asphärischen Elektronendichten mithilfe von Invariomen



Durch Transfer von Multipolparametern berechneter Pseudoatome (Invariome) können auch aus schlecht aufgelösten Röntgenbeugungsdatensätzen asphärische Elektronendichten und abgeleitete Eigenschaften bestimmt werden, wie das auf diese Weise erhaltene elektrostatische Potential von Tri(L-valin) zeigt (siehe Bild).

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

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
...Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz
Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister **2778**

Autorenregister **2779**

Stellenanzeigen **A49**

Vorschau **2781**