



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:

V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand*
Stable Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts

H. Braunschweig,* K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz
A T-Shaped Platinum(II) Boryl Complex as the Precursor to a Base-Stabilized Borylene of Platinum

S. Aime,* D. Delli Castelli, E. Terreno
Highly Sensitive MRI-CEST Agents using Liposomes (LIPOCEST)

X. Liang,* D. Fu, R. Liu,* Q. Zhang, T. Y. Zhang, X. Hu*
Highly Efficient NaNO₂-Catalyzed Destruction of Trichlorophenol using Molecular Oxygen

P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher*
Heterolytic Hydrogen Splitting with Novel Rhodium(I) Amides

D. Banser, M. Schnell, J.-U. Grabow,* E. J. Cenicero, A. Lesarri, J. L. Alonso
Internukleares Potential, Elektronische Struktur und Chemische Bindung von Tellurselenid

Web Sites

<http://molmovdb.org/>

Proteine in Bewegung

D. Heinz,* W.-D. Schubert **4502**

Bücher

Side Reactions in Organic Synthesis

Florencio Zaragoza Dörwald

rezensiert von M. A. Sierra **4503**

Nanofabrication Towards Biomedical Applications

Challa S. S. R. Kumar, Josef Hormes, Carola Leuschner

rezensiert von E. Katz **4504**

Highlights

Medizinische Chemie

T. Larsen, A. Link* **4506–4508**

Bioverfügbarkeit oral applizierter Wirkstoffe: zeitabhängig revidiert

Faustregeln: Die Entscheidung über das Schicksal eines Wirkstoffkandidaten nach grober Abschätzung seiner oralen Bioverfügbarkeit hängt von der Aussagekraft der Selektionsparameter ab. Eine retrospektive Analyse ergab, dass Lipophilie, Anteil

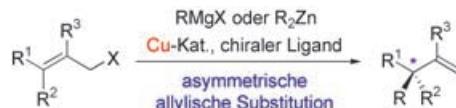
an polarer Oberfläche und Zahl der H-Brückendonoren marktgängiger Arzneimittel über die Jahre relativ konstant blieben und offenbar die wichtigsten physikochemischen Determinanten sind.

Asymmetrische Synthese

H. Yorimitsu,* K. Oshima* **4509–4513**

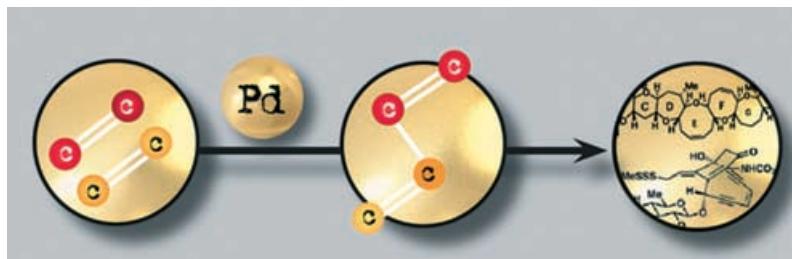
Asymmetrische allylische Substitution mit chiralen Kupferkomplexen als Katalysatoren

Kupfer ergänzt Palladium als Katalysator bei der asymmetrischen allylischen Substitution (siehe Schema). Die Katalyse mit Palladium erfordert weiche Nucleophile, um hohe Stereo- und Regioselektivität zu erzielen. Harte Nucleophile wie Grignard-



und Organozinkreagentien können dagegen bei der Katalyse mit Kupfer eingesetzt werden. Die aktuellen Fortschritte lassen eine vielversprechende Zukunft der Kupfer-Katalyse erwarten.

Aufsätze



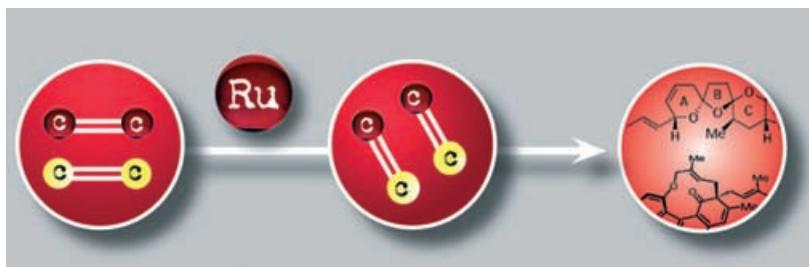
Die Leistungsfähigkeit palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen beim Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zeigt sich an ihrem erfolgreichen Einsatz in

vielen Totalsynthesen. Dieser Aufsatz stellt instruktive Beispiele für die Anwendung solcher Reaktionen in der Synthese von Naturstoffen vor.

Synthesemethoden

K. C. Nicolaou,* P. G. Bulger,
D. Sarlah _____ 4516–4563

Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen in der Totalsynthese



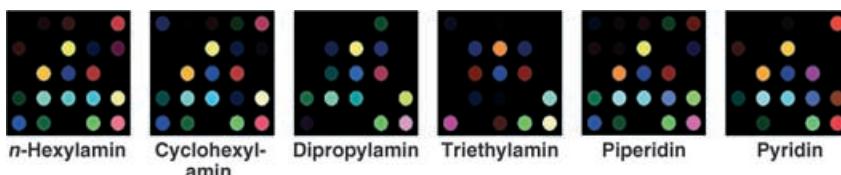
Die Einsatzmöglichkeiten von Alken-, Enin- und Alkin-Metathesereaktionen werden in diesem Aufsatz hervorgehoben. Die Autoren stellen eine Reihe von Total-

synthesen vor, in denen diese wichtigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsmethoden zum Zuge kommen.

Synthesemethoden

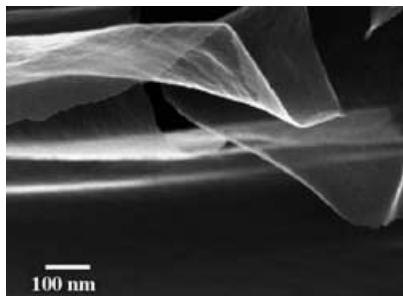
K. C. Nicolaou,* P. G. Bulger,
D. Sarlah _____ 4564–4601

Metathesereaktionen in der Totalsynthese



Gerüche sehen: Mit einer Anordnung chemoresponsiver Farbstoffe kann hoch selektiv zwischen eng verwandten Aminen unterschieden werden (siehe Bild). Die hierarchische Klassifizierung der Amine anhand ihrer Farbantwort war erfolgreich

und lieferte das aufgrund von qualitativen elektronischen und Strukturüberlegungen erwartete Ergebnis. Nachweis und Unterscheidung der Amine gelingen mit hoher Empfindlichkeit (ca. 100 ppbv).



Das vollständige Entfernen von interstitiellen Wassermolekülen aus einer Reihe von Schaumfilmen amphiphiler Verbindungen liefert freistehende Doppelschichtmembranen. Die getrockneten Schaumfilme liegen im Mikro- bis Submikrometerbereich (siehe Bild) und sind sogar im Ultrahochvakuum und bei Temperaturen über 100 °C stabil.

Zuschriften

Sensoren

N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen,
J. B. Ponder, K. S. Suslick* _____ 4604–4608

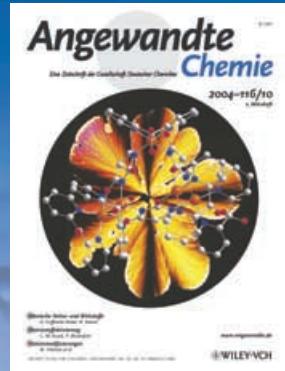
Molecular Recognition and Discrimination of Amines with a Colorimetric Array

Getrocknete Schaumfilme

J. Jin, J. Huang, I. Ichinose* _____ 4608–4611

Dried Foam Films: Self-Standing, Water-Free, Reversed Bilayers of Amphiphilic Compounds

Das Beste aus der Chemie – seit über 100 Jahren



Angewandte Chemie

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

www.angewandte.de

1888: Der Beginn einer Erfolgsstory

Angewandte = Innovation

1962: Angewandte Chemie
International Edition

1976: Bebildertes und kommen-
tiertes Inhaltsverzeichnis

1979: Titelbilder

1988: Jubiläum: 100 Jahre

1989: Farbe wird Routine

1991: Neue Rubrik: Highlights

1992: Elektronisches Redak-
tions-
system

1995: Internet-Service für die Leser

1998: Regelmäßige Pressemitteilun-
gen; Volltext online verfügbar

2000: Neue Rubrik: Essays;
Early View: aktuelle Beiträge
vorab elektronisch verfügbare

2001: Neue Rubrik: Kurzaufsätze

2002: Manuskripte können online
eingereicht werden

2003: Wöchentliches Erscheinen mit
neuem Layout; News

2004: Angewandte Chemie Inter-
national Edition 1962-1997
komplett elektronisch verfüg-
bar; ManuscriptXpress:
Online Editorial System für
Autoren und Gutachter

**Berater
der
Angewandten ...**

Ulrich Stilz
Aventis, Frankfurt/Main



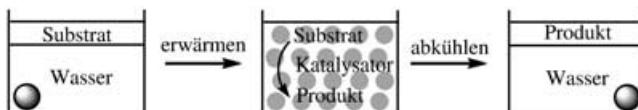
» Die **Angewandte Chemie** hat mit ihrer interdisziplinären und internationalen Ausrichtung Maßstäbe für das Publizieren innovativer wissenschaftlicher Arbeiten gesetzt. Der Redaktion sei für die Entwicklung dieser angesehenen Zeitschrift gedankt, die uns Wissenschaftlern ein ausgezeichnetes Forum für die öffentliche Diskussion unserer Arbeiten an die Hand gibt. «

Die **Angewandte Chemie** ist eine Zeitschrift
der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)



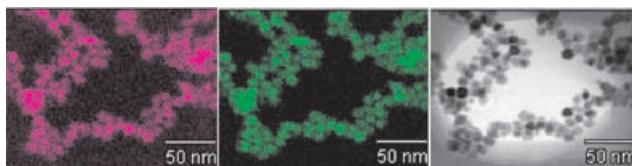
11980404-81





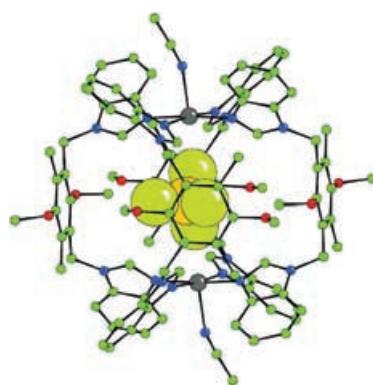
Ein neues Konzept für katalytische Reaktionen in wässrigem Medium ist die Verwendung eines temperatursteuerbaren Polymerträgers, Poly(*N*-alkylacrylamid), der durch Kombination mit Phosphorwolframsäure den Katalysator ergibt. Bei

hoher Temperatur bildet sich eine Emulsion, die die Oxidation von Alkoholen mit H_2O_2 hoch effektiv katalysiert, und nach dem Abkühlen können Produkt und Katalysator einfach getrennt werden (siehe Schema).

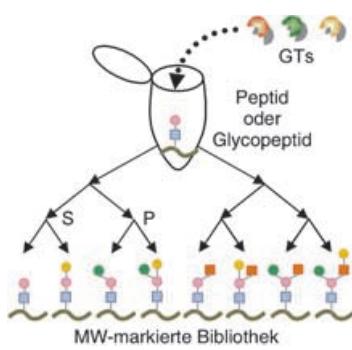


Innen oder außen macht einen Unterschied: Bei $370^{\circ}C$ bilden Pt@Cu-Kern-Schale-Nanopartikel rasch eine Legierung, während die reziproken Kern-Schale-Nanopartikel Cu@Pt (siehe STEM-Bilder:

links Cu-Spektralkarte, Mitte Pt-Spektralkarte, rechts Hellfeldbild) kinetisch stabilisiert sind und bei der NO-Reduktion hoch aktiv und selektiv wirken.



Eingesperrt: Supramolekulare Wirt-Gast-Käfige mit der allgemeinen Formel $[BF_4^-\subset(RCN)_2Co_2L_4](BF_4)_3$ und L als einem Di(benzimidazol)-1,4-phenylen derivat ($R = Me, Et, Ph$) wurden synthetisiert. Ein BF_4^- -Anion (B gelb, F blau; siehe Struktur) ist fest im Innern des Käfigs eingeschlossen und spielt eine zentrale Rolle als Templat, um das sich die Co^{II} -Ionen (grau) und L-Liganden (Kugel-Stab-Darstellung) selbstorganisieren.



Erzeugung von Diversität: Durch wiederholte unvollständige Glycosyltransferase(GT)-Reaktionen lässt sich aus Glycopeptiden in einem einzigen Reaktionsgefäß eine Oligosaccharidbibliothek aufbauen (siehe Bild). Die Produkte unterscheiden sich im Molekulargewicht (MW), weshalb sie einfach und rasch durch Massenspektrometrie identifiziert werden können. Die farbigen Formen im Bild symbolisieren unterschiedliche Glycosylreste.

Grüne Chemie

H. Hamamoto, Y. Suzuki, Y. M. A. Yamada, H. Tabata, H. Takahashi, S. Ikegami* — 4612–4614

A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst

Heterogene Katalyse

S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn,* G. Jackson, K. McIlwraith — 4615–4619

Pt–Cu Core–Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO_x Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core–Shell Nanostructure

BF_4^- als Templat

H. Amouri,* L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm — 4619–4622

Host–Guest Interactions: Design Strategy and Structure of an Unusual Cobalt Cage That Encapsulates a Tetrafluoroborate Anion

Kombinatorische Chemie

H. Ito, A. Kameyama, T. Sato, K. Kiyohara, Y. Nakahara, H. Narimatsu* — 4623–4625

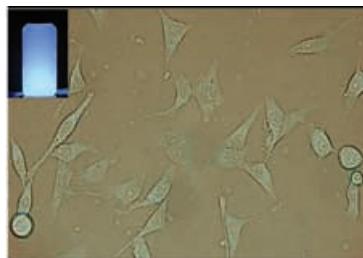
Molecular-Weight-Tagged Glycopeptide Library: Efficient Construction and Applications



Imaging-Substanzen

J. H. Warner, A. Hoshino, K. Yamamoto,
R. D. Tilley* **4626 – 4630**

Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots

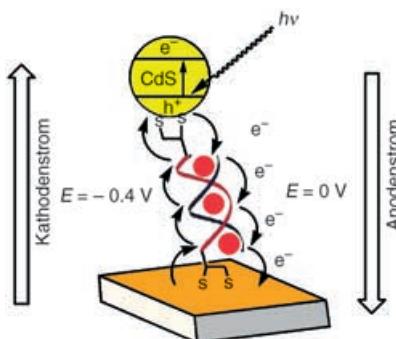


Intensiv blau photoluminesziert eine Dispersion von Allylamin-bedeckten Silicium-Quantenpunkten in Wasser. Diese sind sehr einfach herzustellen und wegen ihrer optischen Eigenschaften ausgezeichnete Kandidaten für biomedizinische Anwendungen, wie mit ihrer Aufnahme in das Cytosol von HeLa-Zellen belegt wurde (siehe Mikroskopbild, der Einschub zeigt die Fluoreszenz der Silicium-Quantenpunkte bei der Anregung mit UV-Licht).

Elektrochemie

R. Gill, F. Patolsky, E. Katz,
I. Willner* **4630 – 4633**

Electrochemical Control of the Photocurrent Direction in Intercalated DNA/CdS Nanoparticle Systems

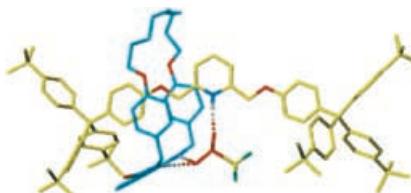


Richtungsweisend: Die Richtung des Photostroms, den über eine Doppelstrang-DNA an eine Goldelektrode gebundene CdS-Nanopartikel erzeugen, kann reversibel umgeschaltet werden. Ob ein Anoden- oder ein Kathodenstrom (siehe Bild) fließt, entscheidet der Redoxzustand des intercalierten Methylenblau.

Supramolekulare Chemie

D. A. Leigh,* P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin,
D. B. Walker **4633 – 4640**

Rare and Diverse Binding Modes
Introduced through Mechanical Bonding

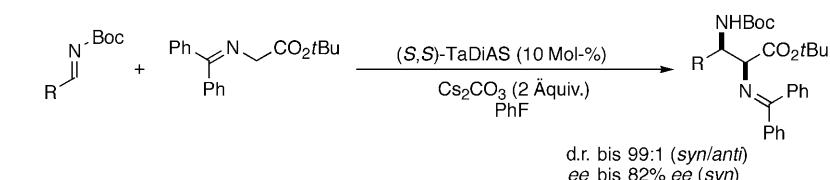


Egal wie, aber auf keinen Fall lose: Eine ganze Reihe unterschiedlicher nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen treten bei einem [2]Rotaxan (siehe Struktur) und einem [2]Catenan auf, die bei ähnlichen, jedoch nicht mechanisch verketten Fragmenten nicht beobachtet werden (C (Makrocyclus) türkis, andere C-Atome gelb, O rot, N blau, H grau, F grün, S orange).

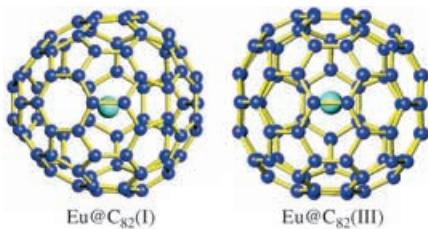
Phasentransferkatalyse

A. Okada, T. Shibuguchi, T. Ohshima,*
H. Masu, K. Yamaguchi,
M. Shibasaki* **4640 – 4643**

Enantio- and Diastereoselective Catalytic Mannich-Type Reaction of a Glycine Schiff Base Using a Chiral Two-Center Phase-Transfer Catalyst



Optisch aktive α,β -Diaminosäuren können in einer asymmetrischen Phasentransferektaion aus einer Glycin-Schiff-Base und N-geschützten Iminen mit einem von Tartrat abgeleiteten Diammoniumsalz (TaDiAS) als Phasentransferkatalysator hergestellt werden (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Die chemoselektive Entschützung der N-Atome ermöglicht einfach weitere Umsetzungen der α,β -Diaminosäuren.

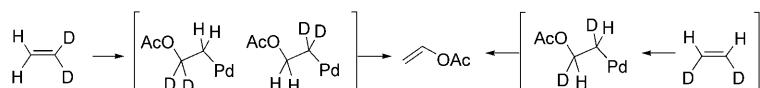


Eine Frage der Symmetrie: Im Unterschied zu den Käfigen anderer Mono-metallfullerene haben die Isomeren I und III von $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ C_s - (Nr. 6) bzw. C_{2v} -Symmetrie, wie die Maximum-Entropie-Methode unter Verwendung von Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktions-Daten ergab. In beiden Isomeren (siehe Strukturen) befindet sich das Eu-Ion (türkis) nahe am oberen Ende des Kohlenstoffkäfigs, einer C-C-Doppelbindung benachbart.

Strukturaufklärung

B.-Y. Sun, T. Sugai, E. Nishibori, K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Shinohara* **4644–4647**

An Anomalous Endohedral Structure of $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ Metallofullerenes



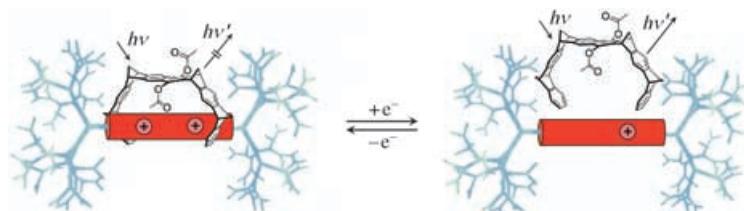
Den richtigen Weg gefunden: Die Reaktion von Ethylen-Isotopomeren im Ultra-hochvakuum mit Acetatspezies (siehe Schema), die auf einer $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche adsorbiert sind, verläuft über fol-

genden Weg zu Vinylacetat: Insertion von Ethylen in die Acetatspezies zu einem Acetoxyethyl-Intermediat und β -Hydrid-Eliminierung aus diesem Intermediat.

Reaktionsmechanismen

D. Stacchiola, F. Calaza, L. Burkholder, A. W. Schwabacher, M. Neurock, W. T. Tysoe* **4648–4650**

Elucidation of the Reaction Mechanism for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Vinyl Acetate



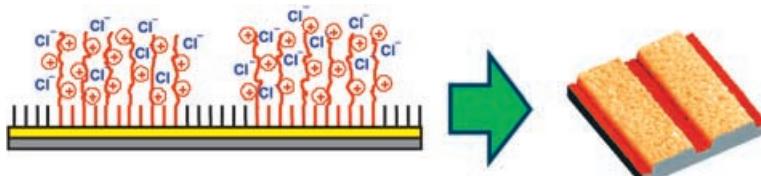
Großer Gast – kleiner Wirt: Das Greifen einer molekularen Zange um den Bipyridinium-Kern eines Dendrimers (siehe Bild) wurde fluoreszenzspektroskopisch und elektrochemisch untersucht. Es

erwies sich als recht ähnlich den Auffädel-/Abfädelprozessen, die bei Bipyridinium-basierten drahtförmigen Einheiten und ringförmigen Molekülen beobachtet werden.

Wirt-Gast-Chemie

V. Balzani,* P. Ceroni, C. Giansante, V. Vicinelli, F.-G. Klärner,* C. Verhaelen, F. Vögtle,* U. Hahn **4650–4654**

Tweezering the Core of a Dendrimer: A Photophysical and Electrochemical Study



Oberflächeneigenschaften lassen sich umschalten, indem das Zusammenbrechen von Polyelektrolytbürsten in Salzlösungen mit bindenden Wechselwirkungen und Größenausschlusseffekten für Ionen kombiniert wird. So entstehen intelligente

Polymeroberflächen, die zwischen permanent kollabierten und ausgedehnten Zuständen wechseln können (siehe Bild) – ein Schritt zum Einsatz oberflächengebundener Polyelektrolyte als Nanoaktuatoren.

Nanotechnologie

S. Moya, O. Azzaroni, T. Farhan, V. L. Osborne, W. T. S. Huck* **4654–4657**

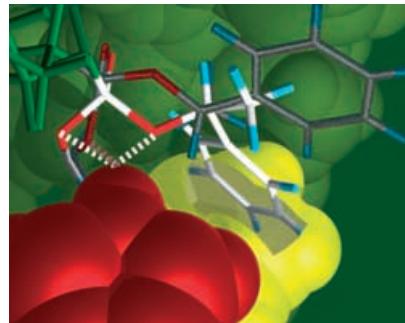
Locking and Unlocking of Polyelectrolyte Brushes: Toward the Fabrication of Chemically Controlled Nanoactuators

Protein-Engineering

A. O. Magnusson, M. Takwa, A. Hamberg, K. Hult* **4658–4661**

An S-Selective Lipase Was Created by Rational Redesign and the Enantioselectivity Increased with Temperature

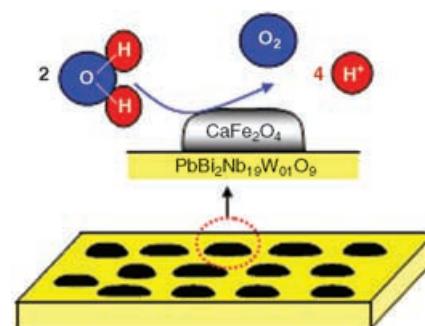
Aktiver mit größerer Tasche: Die Abbildung zeigt eine Überlagerung von Zwischenstufen, die beim durch *Candida antarctica*-Lipase B (CALB) katalysierten Acyltransfer auf (S)-1-Phenylethanol auftreten. Die Wildtyp-CALB kann die Phenylgruppe (grau) nicht in der Stereospezifitätstasche unterbringen und alle katalytisch wesentlichen H-Brücken bilden. Die Trp104 Ala-Mutation schafft den gelben Raum, das S-Enantiomer passt leicht hinein, und die Spezifitätskonstante steigt um den Faktor 130 000.



Photokatalyse mit sichtbarem Licht

H. G. Kim, P. H. Borse, W. Choi, J. S. Lee* **4661–4665**

Photocatalytic Nanodiodes for Visible-Light Photocatalysis



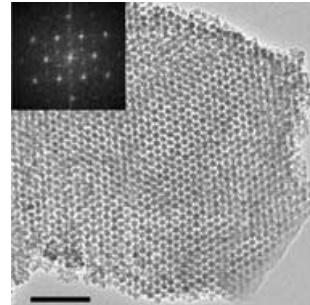
Die oxidative Zersetzung toxischer Stoffe (wie Acetaldehyd und Isopropylalkohol), die Zersetzung von Wasser und die Erzeugung von Photostrom gelingen alle mit sichtbarem Licht. Nanoinseln aus p-Typ- CaFe_2O_4 , die an n-Typ- $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$ gekoppelt sind (schematisch gezeigt), bilden photokatalytische Nanodiode mit hoher Stabilität und hoher Aktivität bei solchen Anwendungen.

Mesoporöse Filme

M. Kuemmel, D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, P. A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez* **4665–4668**

Thermally Stable Nanocrystalline γ -Alumina Layers with Highly Ordered 3D Mesoporosity

Reproduzierbar und einfach ist die hier beschriebene Synthese von mesoporösen dünnen Aluminiumoxidfilmen mit einem Polymertemplat. Die Filme haben eine Porosität von über 50%, eine enge Porengrößenverteilung, eine hohe Zugänglichkeit und sind bis über 900°C thermisch stabil. Das anorganische Netzwerk besteht aus gesinterten nanokristallinen γ - Al_2O_3 -Partikeln, und die Poren sind ellipsoidal mit einer flächenzentrierten kubischen Mesostruktur (siehe Bild).

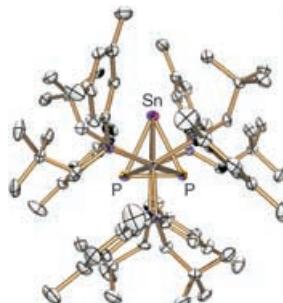


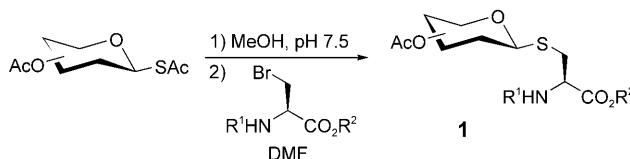
Brückenliganden

J. S. Figueroa, C. C. Cummins* **4668–4672**

Triatomic EP₂ Triangles (E=Ge, Sn, Pb) as $\mu_2\eta^3,\eta^3$ -Bridging Ligands

Salze von zweiwertigen Gruppe-14-Elementen reagieren mit dem $[\text{Na}(\text{thf})]^{+}$ -Derivat des terminalen Niobphosphid-Anions $[\text{P} \equiv \text{Nb}\{\text{N}(\text{Np})\text{Ar}\}_3]^{-}$ (Np=Neopentyl, Ar=3,5-Me₂C₆H₃) zu Komplexen der Form $[(\mu_2\eta^3,\eta^3\text{-cyclo-EP}_2)\{\text{Nb}-\{\text{N}(\text{Np})\text{Ar}\}_3\}_2]$ (E=Ge, Sn, Pb; siehe Struktur). Die verbrückenden {cyclo-EP₂} Einheiten dieser Komplexe können als neutrale dreigliedrige 2 π -Elektronenringe gesehen werden, die isolobal zum Cyclopropenium-Ion sind.





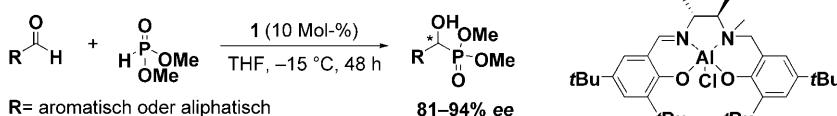
Eine effiziente Eintopfsynthese von S-verknüpften Glycosylaminosäuren **1** wurde entwickelt (siehe Schema; DMF = Dimethylformamid) und in der Festphasensynthese von S-verknüpften

Glycopeptiden genutzt. Dieser Ansatz ermöglichte die Synthese einer Vielzahl S-verknüpfter Glycosylaminosäure-Bau- steine in hoher Ausbeute.

Glycopeptidsynthese

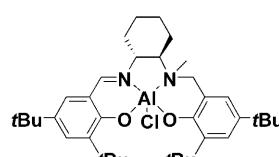
D. A. Thayer, H. N. Yu, M. C. Galan, C.-H. Wong* ————— 4672–4675

A General Strategy toward S-Linked Glycopeptides



Beachtlich universell: Der chirale trigonal-bipyramidal Al(salalen)-Komplex **1** wurde synthetisiert und als Katalysator in der enantioselektiven Hydrophosphonylierung von Aldehyden mit Dimethylphos-

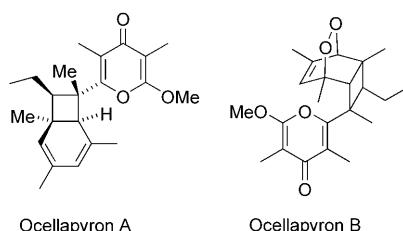
phit getestet (siehe Schema). Dies ist der erste Fall, in dem ein molekularer Katalysator sowohl aromatische als auch aliphatische Aldehyde mit Enantioselektivitäten über 80% ee umsetzt.



Asymmetrische Katalyse

B. Saito, T. Katsuki* ————— 4676–4678

Synthesis of an Optically Active C₁-Symmetric Al(salalen) Complex and Its Application to the Catalytic Hydrophosphonylation of Aldehydes

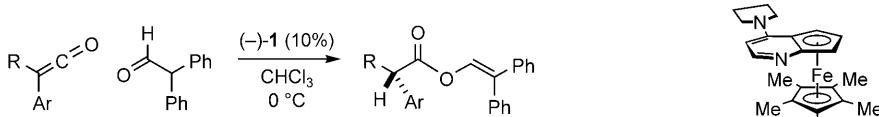


Erst synthetisiert, dann als Naturstoff erhalten! Ocellapyron A wurde im Labor hergestellt – Monate, bevor die Struktur dieses ungewöhnlichen Naturstoffs (siehe Schema) beschrieben wurde. Bei seiner Synthese aus einer Polyenvorstufe wurde eine Kaskade aus Isomerisierung und 8π-6π-Elektrocyclisierung genutzt. Des Weiteren wurde Ocellapyron B aus einem Diastereomer von Ocellapyron A her- gestellt.

Naturstoffsynthese

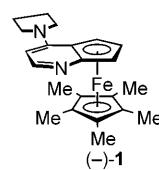
A. K. Miller, D. Trauner* ————— 4678–4682

Mining the Tetraene Manifold: Total Synthesis of Complex Pyrones from *Placobranchus ocellatus*



Ein bisschen Hilfe des Ferrocenyl-Katalysators **(-)-1** genügt, um eine Vielzahl an α-Arylalkansäure-Derivaten durch katalytische asymmetrische Kupplung von Ketenen mit Aldehyden herzustellen

(siehe Schema). Die Enolester lassen sich leicht in andere nützliche Verbindungen wie Carbonsäuren und Alkohole überführen.



Asymmetrische Katalyse

C. Schaefer, G. C. Fu* ————— 4682–4684

Catalytic Asymmetric Couplings of Ketenes with Aldehydes To Generate Enol Esters



Organische Synthese

T. Matsuda, M. Makino,
M. Murakami* **4684–4687**

Synthesis of Seven-Membered-Ring Ketones by Arylative Ring Expansion of Alkyne-Substituted Cyclobutanones



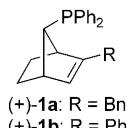
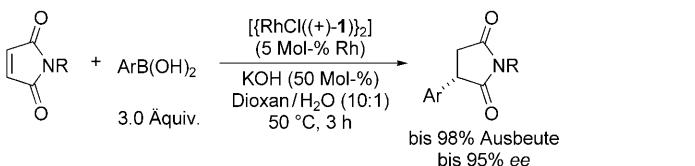
Wachsende Kreise: Siebenringketone werden durch Rhodium(1)-katalysierte arylierende Ringerweiterung aus Alkin-substituierten Arylcyclobutanonen gebil-

det. Dabei laufen zwei C-C-Verknüpfungen und ein C-C-Bindungsbruch nacheinander ab (siehe Schema).

Additionsreaktionen

R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano,
A. Okada, T. Hayashi* **4687–4690**

Chiral Phosphine–Olefin Bidentate Ligands in Asymmetric Catalysis: Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryl Boronic Acids to Maleimides



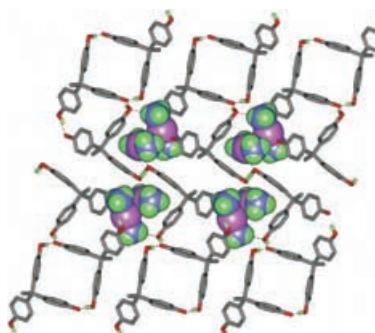
Doppelt hält besser: Die neuartigen chiralen Phosphin-Olefin-Liganden **1a** und **1b** koordinieren im zweizähnigen Bindungsmodus an einige Übergangsmetalle. Die

Liganden waren effektiv in der hoch enantioselektiven Rhodium-katalysierten 1,4-Addition von Arylboronsäuren an Maleimide (siehe Schema).

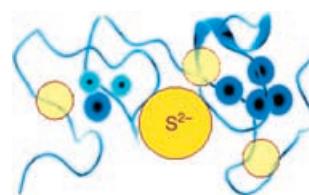
Wirt-Gast-Systeme

S.-L. Zheng,* M. Messerschmidt,
P. Coppens* **4690–4693**

An Unstable Ligand-Unsupported Cu¹ Dimer Stabilized in a Supramolecular Framework



Stabile Umgebung: Das $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\}_2]^{2+}$ -Dimer mit schwacher Cuprophilie wird in den Hohlräumen eines supramolekularen Gerüsts stabilisiert (siehe Struktur). Diese Stabilisierung eines sonst unbeständigen Cu¹-Dimers in einer supramolekularen Matrix bietet eine neuartige Möglichkeit, das isolierte Dimer systematisch – im Grundzustand und im angeregten Zustand – zu untersuchen.



den für Zn²⁺- oder Cd²⁺- γ -Glutamylpeptiden aus Pflanzen und Hefe beschriebenen.

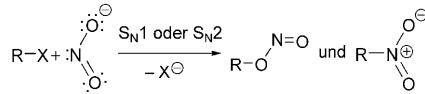
Bioanorganische Chemie

M. Capdevila,* J. Domènech, A. Pagani,
L. Tio, L. Villarreal, S. Atrian **4694–4698**

Zn– and Cd–Metallothionein Recombinant Species from the Most Diverse Phyla May Contain Sulfide (S^{2–}) Ligands

Sulfid à la surprise: Die Analyse von rekombinanten Zn²⁺-, Cd²⁺- und Cu¹-MT-Präparationen von Metallothioneinen (MTs) mehrerer Organismen belegt eindeutig, dass in fast allen physiologisch stabilen Zn²⁺-MT- und Cd²⁺-MT-Komplexen, aber in keiner der Cu¹-MT-Spezies Sulfidionen vorliegen (siehe Bild). Die Merkmale der MT-Komplexe korrelieren gut mit

kationen mit NO₂[–] werden kinetisch kontrollierte Produktgemische nur erhalten, wenn die Reaktion ohne Aktivierungsbarriere (diffusionskontrolliert) verläuft. Aktivierungskontrollierte S_N1-Alkylierungen sind reversibel und ergeben die thermodynamisch stabileren Nitro-Verbindungen.

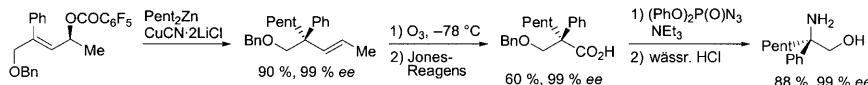


Die Deutung der ambidenten Reaktivität von NO₂[–] durch den Wechsel von Ladungs- zu Orbital-Kontrolle muss revidiert werden. Bei S_N1-Reaktionen von Carbo-

Ambidente Anionen

A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth,
E. Riedle, H. Mayr* **4699–4703**

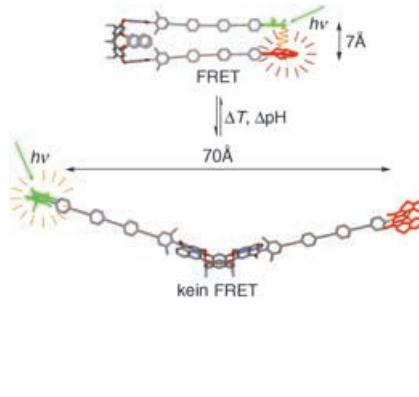
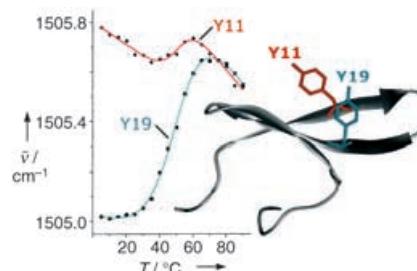
Die ambidente Reaktivität von Nitrit-Ionen neu aufgerollt



Trisubstituierte allylische Pentafluorbenzoate reagieren mit Diorganozinkreagentien in Gegenwart von CuCN-2 LiCl zu Alkenen mit einem quartären Stereozentrum in α -Position (> 95 % ee). Diese

Alkene können in chirale tertiäre Alkohole umgewandelt werden. Alternativ sind durch Ozonolyse und anschließende Curtius-Umlagerung chirale Aminoalkohole zugänglich (siehe Schema).

Der Einbau individueller Tyrosinreste, die an der C4-Position des Phenolrings ^{13}C -markiert sind (Y11 und Y19 im Bild), bewirkt eine Verschiebung der resultierenden Tyrosinbande zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies ermöglicht das simultane IR-spektroskopische Verfolgen lokaler Konformationsänderungen in verschiedenen Bereichen eines Proteins, was für eine synthetische Variante der WW-Domäne beispielhaft demonstriert wird.



Über einen hochkonvergenten Syntheseweg wurde ein molekularer Schalter auf der Basis eines Resorcin[4]aren-Cavitand-Gerüstes hergestellt, der sehr weiträumige, geometrisch präzise definierte molekulare Bewegungen eingeht (siehe Schema). Das Schalten zwischen kontrahiertem und expandiertem Zustand wird durch pH-Wert- oder Temperaturänderung induziert und lässt sich durch ^1H -NMR-Spektroskopie und resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) nachweisen.

Asymmetrische Synthesen

H. Leuser, S. Perrone, F. Liron,
F. F. Kneisel, P. Knochel* — **4703–4707**

Hoch enantioselektive Synthese von tertiären Alkoholen und Aminen durch kupfervermittelte diastereoselektive allylische $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitutionen

Proteinfaltung

S. Tremmel,* M. Beyermann,
H. Oschkinat, M. Bienert, D. Naumann,
H. Fabian* — **4707–4711**

^{13}C -markierte Tyrosinreste als lokale IR-Sonden zur Analyse konformativer Änderungen in Peptiden und Proteinen

Molekulare Funktionseinheiten

V. A. Azov, A. Schlegel,
F. Diederich* — **4711–4715**

FRET-Nachweis geometrisch präzise definierter Expansions-Kontraktions-Bewegungen im Multinanometerbereich eines Resorcin[4]aren-Cavitand-basierten Schalters

Die Julihefte 2005 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 25: 10. Juni · Heft 26: 17. Juni · Heft 27: 23. Juni · Heft 28: 4. Juli

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 — **4716**

Autorenregister — **4717**

**Inhalt der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** — **4718–4719**

Vorschau — **4721**