



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

C. Drago, L. Caggiano, R. F. W. Jackson*
Vanadium-Catalyzed Sulfur Oxidation/Kinetic Resolution in the

Synthesis of Enantiomerically Pure Alkyl Aryl Sulfoxides

X. Rocquefelte,* S. E. Boulfelfel, M. B. Yahia, J. Bauer,
J.-Y. Saillard,* J.-F. Halet*

The Structural Preferences of Boron and Carbon within MB_2C_2 ($\text{M} = \text{Mg, Sc, Ca, Y, Ln}$) Phases: The „Coloring Problem“ Revisited by DFT Calculations

G. C. Lloyd-Jones,* R. G. Margue, J. G. de Vries
Rate Enhancement by Ethylene in the Ru-Catalyzed Ring-Closing
Metathesis of Enynes: Evidence for an „Ene-then-Yne“ Pathway
That Diverts through a Second Catalytic Cycle

S. Klaus, H. Neumann, A. Zapf, D. Strübing, S. Hübner,
J. Almena,* T. Riermeier, P. Groß, M. Sarich, W.-R. Krahnert,
K. Rossen, M. Beller*

A General and Efficient Method for the Formylation of Aryl and
Heteroaryl Bromides

N. Martín,* Á. Martín-Domenech, S. Filippone, M. Altable,
L. Echegoyen,* C. M. Cardona
Retrocycloaddition Reactions of Pyrrolidinofullerenes

Tagungsberichte

Treffpunkt Bor

H. Braunschweig, D. Rais ————— 8036

Bücher

Artificial Enzymes

Ronald Breslow

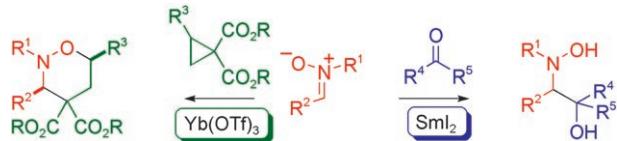
rezensiert von M. Meldal ————— 8039

Highlights

Organische Synthese

F. Cardona, A. Goti* ————— 8042–8045

Die Entdeckung neuer metallinduzierter Reaktionen von Nitronen: mehr als nur Elektrophile und Reagentien für [3+2]-Cycloadditionen



Unerwartete Neuigkeiten: Für die Nitronen, deren Chemie als aufgeklärt galt, wurde eine Vielzahl neuer Reaktionen entdeckt. Eine formale [3+3]-Cycloaddition und eine der Pinakol-Kupplung ver-

wandte Reaktion werden durch Lanthanoidverbindungen herbeigeführt und erscheinen besonders vielversprechend für die Synthese von Naturstoffen und komplexen Molekülen (siehe Schema).

Essays

Chemiegeschichte

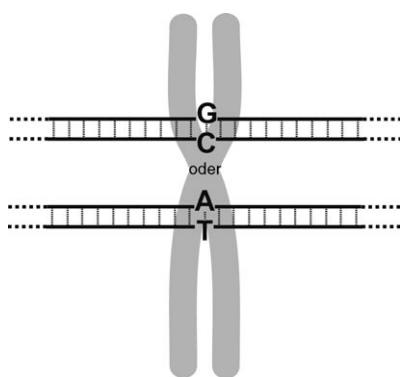
A. de Meijere* ————— 8046–8050

Adolf von Baeyer – Nobelpreisträger für Chemie 1905

Zum 100sten Male jährt sich in diesen Tagen die Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Adolf von Baeyer (1835–1917). Anlass, sein wissenschaftliches Werk – vor allem seine Arbeiten über organische Farbstoffe, C-Nitrosoverbindungen und die hydroaromatischen Verbindungen – und dessen Einfluss auf die moderne Chemie noch einmal Revue passieren zu lassen.



Kurzaufsätze



G/C oder A/T: Das ist hier die Frage!

Nukleotidvariationen im menschlichen Genom wie die in der Abbildung gezeigte stehen in direkter Verbindung mit verschiedenen Krankheiten und Arzneimittelnebenwirkungen. Mithilfe von effizienten, kosten sparenden Verfahren, die in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt werden können, gelingt eine direkte Analyse der genomischen DNA, ohne dass eine Voramplifizierung erforderlich ist.

Genomik

M. Strerath, A. Marx* — 8052–8060

Genotypisierung – von genomischer DNA zum Genotyp in einem Schritt



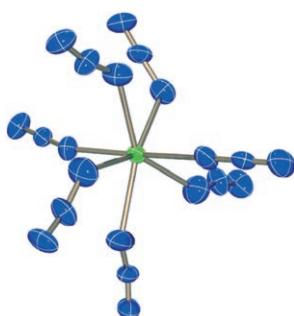
Je kleiner, je feiner: Die Katalyse mit Metallnanopartikeln ist ein sich stürmisch entwickelndes Gebiet an der Schnittstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse, und entsprechende Anwendungen in der Synthese von Feinchemikalien, für Brennstoffzellen und in umweltschonenden Verfahren gewinnen zunehmend an Bedeutung. Dieser Aufsatz zeigt den interdisziplinären Charakter dieser Katalysatoren auf und diskutiert die wichtigsten Fortschritte der letzten Jahre. Das Bild verdeutlicht den Aufbau eines elektrostatisch stabilisierten Nanopartikels.

Aufsätze

Nanopartikelkatalyse

D. Astruc,* F. Lu,
J. R. Aranzaes — 8062–8083

Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse



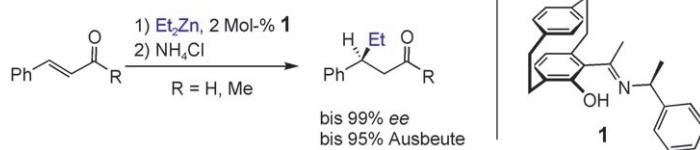
Stabiler als es aussieht: Mit dem binären Uran-Stickstoff-Anion $U(N_3)_7^{3-}$ in der Verbindung $(Bu_4N)_3[U(N_3)_7]$ wurde das erste Heptaazid strukturell charakterisiert. Das $U(N_3)_7^{3-}$ -Anion ist überdies das erste homoleptische Azid eines Actinoids. Im Kristall umgeben die Azid-Liganden das Uran(IV)-Zentrum in einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung (siehe Bild; N blau, U grün).

Zuschriften

Azidkomplexe

M.-J. Crawford,* A. Ellern,
P. Mayer — 8086–8090

UN_{21}^{3-} – ein strukturell charakterisiertes binäres Actinoid-Heptaazid-Anion



Der Ligand macht es möglich: Die asymmetrische konjugierte Addition von Diethylzink an α,β -ungesättigte Aldehyde

und Ketone gelingt mit katalytischen Mengen des Paracyclophanketimin-Liganden **1** ohne weitere Additive.

Synthesemethoden

S. Bräse,* S. Höfner — 8091–8093

Asymmetrische konjugierte Addition von Organozinkverbindungen an α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone mit [2.2]Paracyclophanketimin-Liganden ohne Zusatz von Kupfersalzen

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 kommentiertes Inhaltsverzeichnis

1979: Titelbilder

1988: Jubiläum: 100 Jahre

1989: Farbe wird Routine

1991: Neue Rubrik: Highlights

1992: Elektronisches Redaktionssystem

1995: Internet-Service für die Leser

1998: Regelmäßige Pressemitteilungen; Volltext online verfügbar

2000: Neue Rubrik: Essays;

Early View: aktuelle Beiträge vorab elektronisch verfügbar

2001: Neue Rubrik: Kurzaufsätze

2002: Manuskripte können online eingereicht werden

2003: Wöchentliches Erscheinen mit neuem Layout; News

2004: Angewandte Chemie International Edition 1962-1997 komplett elektronisch verfügbar; ManuscriptXpress:

Online Editorial System für Autoren und Gutachter



**Berater
der
Angewandten ...**

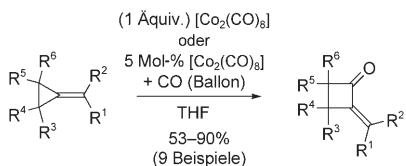
Wolfgang A. Herrmann

Technische Universität
München

»Die **Angewandte Chemie** ist in Deutschland zuhause und erfolgreich in der Welt. Mit dem Zusammenwachsen der internationalen chemischen Gemeinschaft ist auch die Bedeutung dieses Journals gewachsen. Die **Angewandte** ist die einzige Zeitschrift, die ich nicht nur im Büro durchblättere -- ich lese sie in Ruhe am heimischen Schreibtisch! «

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





Aktivierung von Cyclopropan-Einfachbindungen mit einem Cobalt-Komplex: Methylencyclopropane reagieren mit einem

Äquivalent $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ unter milden Bedingungen zu 2-Methylencyclobutanonen in mäßigen bis guten Ausbeuten (bis zu 85%). Die Reaktion verläuft auch mit einer katalytischen Menge an $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ unter CO-Atmosphäre aus einem Gummiballon und ergibt die Produkte in guten Ausbeuten (bis zu 90%; siehe Schema).

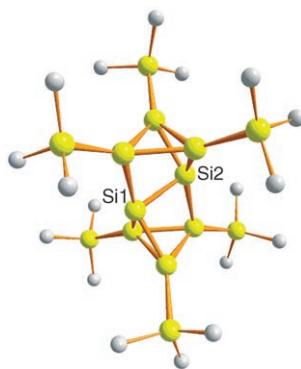
C-C-Bindungsaktivierung

T. Kurahashi, A. de Meijere* 8093–8096

C-C-Bindungsaktivierung durch Octacarbonyldicobalt: [3+1]-Cocyclisierungen von Methylencyclopropanen mit Kohlenstoffmonoxid

Durch Entiodieren von $\text{R}^*\text{Si}_3\text{I}_5$

($\text{R}^* = \text{Si}(\text{tBu})_3$) mit NaR^* ist die Siliciumverbindung Si_8R^*_6 zugänglich, in deren neuartigem Clustergerüst eine Si_2 -Hantel (Si1-Si2) wie in einer Sandwichverbindung zwischen zwei Si_3R^*_3 -Ringen eingebettet vorliegt (siehe Struktur; die tBu-Methylgruppen sind nicht gezeigt). Die Si-Atome der Hantel sind „invertiert tetraedrisch“ von vier Si-Atomen koordiniert.



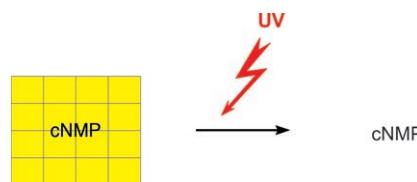
Siliciumcluster

G. Fischer, V. Huch, P. Mayer,
S. K. Vasishth, M. Veith,
N. Wiberg* 8096–8099

$\text{Si}_8(\text{Si}(\text{tBu})_3)_6$: ein bisher unbekannter Clustertyp der Siliciumchemie

Entschützung mit dem Reagens Licht:

Cyclische Nucleosidmonophosphate (cNMPs) können durch Ein- und Zweiphotonenphotolyse photolabiler Cumarylmethylester von cAMP und cGMP (A = Adenosin, G = Guanosin) sowie der 8-Brom-substituierten Derivate effizient freigesetzt werden. Die Phototrigger zeichnen sich durch eine hohe Löslichkeit in Wasser aus und ermöglichen raum- und

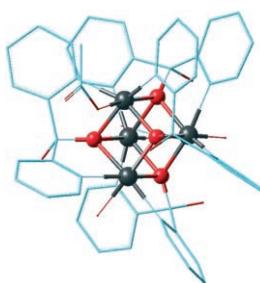


zeitaufgelöste Studien der molekularen Mechanismen von Prozessen, die durch cyclische Nucleotide gesteuert werden.

Photoaktivierbare Verbindungen

V. Hagen,* B. Dekowski, V. Nache,
R. Schmidt, D. Geißler, D. Lorenz,
J. Eichhorst, S. Keller, H. Kaneko,
K. Benndorf, B. Wiesner 8099–8104

Ultraschnelle Freisetzung hoher Konzentrationen von cyclischen Nucleotiden aus Cumarylmethylestern durch Ein- und Zweiphotonenphotolyse



Ausgehend von einfachen Metallacetaten sind bimetallische Heterocubane des Typs $[\text{M}^{1-y}\text{M}^2\text{O}_4]$ zugänglich (siehe Struktur, $\text{M}^{1,2} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$), die sich wiederum als Vorstufen für die selektive Bildung von Bimetalloxid-Nanopartikeln mit kontrollierter Zusammensetzung eignen. Die Partikelgrößen lassen sich über die Thermolysetemperatur steuern.

Nanopartikelsynthese

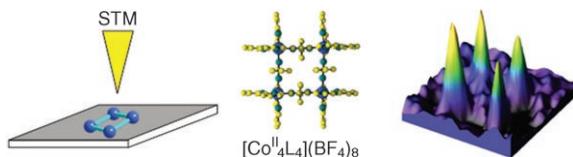
S. Polarz,* A. V. Orlov,
M. W. E. van den Berg,
M. Driess 8104–8109

Molekulare Codierung auf der Nanoskala: von komplexen Cubanen zu Bimetalloxiden

Oberflächenchemie

M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov,
P. Müller,* J. Kortus, M. Ruben,*
J.-M. Lehn* **8109–8113**

Submolekulare Adressierung der Metallzentren in einem $[2 \times 2]$ -Co^{II}₄-Gitterkomplex mittels STM/STS-Techniken



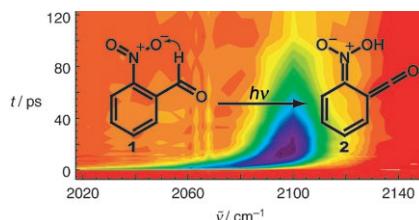
Die kontrollierte Abscheidung von $[2 \times 2]$ -Co^{II}₄-Gitterkomplexen auf Graphitoberflächen ergab freistehende 0D-, 1D- und 2D-Molekulanordnungen, die mit Rastertunnelmikroskopie (STM) abgebildet wurden. Mit Rastertunnelspektroskopie (STS)-Untersuchungen auf Einzelmolekülniveau

wurden die Metallzentren innerhalb des Moleküls direkt adressiert (siehe Bild). Die so experimentell ermittelten Positionen der Co^{II}-Zentren innerhalb des Gittermoleküls stimmen mit den durch DFT-Methoden errechneten überein.

Reaktionsmechanismen

S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader,
F. Koller, W. Zinth, P. Gilch* **8114–8118**

Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie der Photochemie von *o*-Nitrobenzaldehyd



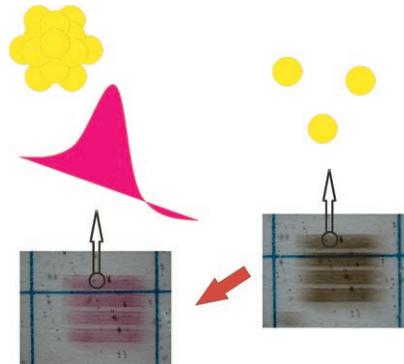
Entstehung und Reaktion eines Ketens: In der Photoredoxreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd **1** wird ein Keten **2** als erste

Zwischenstufe nachgewiesen. Ein Femtosekunden-IR-Experiment belegt, dass die Bande der Keten-Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} innerhalb der ersten Pikosekunde nach der Photoanregung auftaucht und mit einer Zeitkonstante von 90 ps wieder zerfällt. Weitere Untersuchungen (IR, Raman) ordnen diesen Zerfall einer nucleophilen Addition an die C=C-Bindung des Ketens zu.

Gläser

M. Eichelbaum, K. Rademann,* R. Müller,
M. Radtke, H. Riesemeier,
W. Görner **8118–8122**

Zur Chemie des Goldes in Silicatgläsern:
Untersuchungen zum nicht-thermisch
aktivierten Wachstum von Goldclustern

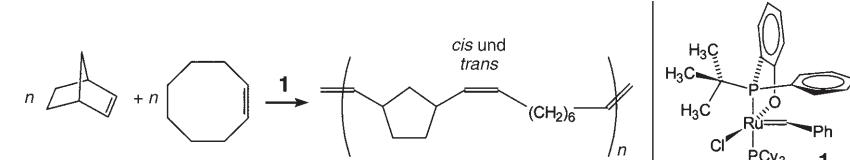


Gold im Glas: Durch eine Aktivierung von Gold-Silikatgläsern mit Synchrotron-Röntgenstrahlung ist es möglich, ortsaufgelöst Goldkationen zu Goldatomen zu reduzieren. Mit einer anschließenden thermischen Behandlung kann man Nanopartikel definierter Größe mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften wachsen lassen und somit chemisch und mechanisch beständige Gläser für integrierte, nanophotonische Anwendungen functionalisieren (siehe Bild).

Copolymerisationen

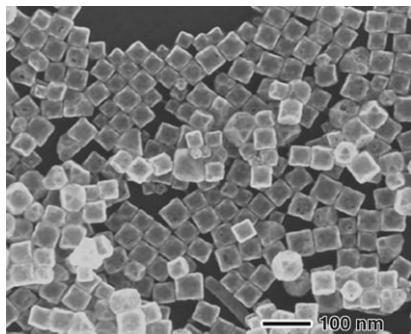
M. Bornand, P. Chen* **8123–8125**

Mechanismus-basierte Entwicklung eines sequenzselektiven ROMP-Katalysators für die Copolymerisation von Alkenen



Vor und zurück wie ein Metronom
schwingt die Carben-Einheit in einem Katalysator, mit dessen Hilfe sich ein vorwiegend aus abwechselnden Norbor-

nen- und Cycloocten-Einheiten aufgebautes Copolymer aus geeigneten Mischungen der beiden Monomere herstellen lässt (siehe Schema).

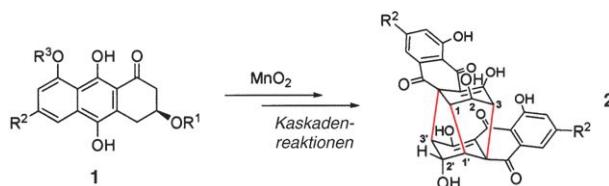


Ausgehöhlt: In einer eleganten Methode wandeln Lochfraß- und Ätztechniken einkristalline Pd-Nanowürfel in Nano-kästchen (siehe SEM-Bild) und Nano-käfige um, ohne dass exotische Template erforderlich sind. Durch das Leeren der Innenräume der Pd-Nanostrukturen lassen sich Oberflächenplasmonenresonanz-Signale zwischen 410 und 520 nm einstellen.

Nanostrukturen

Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z.-Y. Li, Y. Yin,
Y. Xia* ————— 8127–8131

Corrosion-Based Synthesis of Single-Crystal Pd Nanoboxes and Nanocages and Their Surface Plasmon Properties



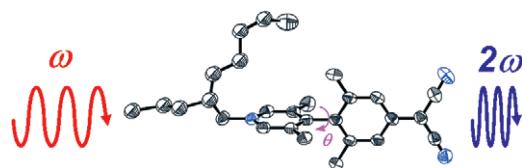
Die Cytoskyrin-Kaskade: Die Totalsynthesen der Bisanthrachinone **2** (+)-2,2'-*epi*-Cytoskyrin A ($R^2 = \text{OMe}$) und (+)-Rugu-

losin ($R^2 = \text{Me}$) gelang mithilfe einer Kaskadensequenz ausgehend von monomeren Anthradihydrochinoneinheiten **1**.

Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,* Y. H. Lim,
C. D. Papageorgiou,
J. L. Piper ————— 8131–8135

Total Synthesis of (+)-Rugulosin and (+)-2,2'-*epi*-Cytoskyrin A through Cascade Reactions



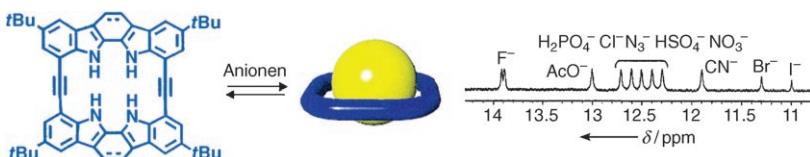
Elektrooptische Chromophore mit verdrehtem π -System und außergewöhnlichen molekularen Hyperpolarisierbarkeiten ($-488\,000 \times 10^{-48}$ esu bei 1907 nm) wurden entworfen und synthetisiert. Die Kristallstrukturanalyse deckt große Ver-

drillungswinkel und einen hoch ladungsgetrennten zwitterionischen Grundzustand auf. Experimente mit verpolten Wirt-Gast-Polymeren, die solche Chromophore enthalten, zeigen das Potenzial für elektrooptische Anwendungen auf.

Elektrooptische Systeme

H. Kang, A. Facchetti, P. Zhu, H. Jiang,
Y. Yang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo,
C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern,
Z. Liu, S.-T. Ho, T. J. Marks* 8136–8139

Exceptional Molecular Hyperpolarizabilities in Twisted π -Electron System Chromophores



Verräterische Verschiebungen: Die Identität von Anionen, die durch indolbasierte Makrocyclen komplexiert sind, ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der NH-Protonen in den NMR-Spektren

(siehe Bild). Diese Unterschiede folgen aus der Bildung verschieden starker Wasserstoffbrücken zwischen den Makrocyclen und den Anionen.

Sensoren

K.-J. Chang, D. Moon, M. S. Lah,
K.-S. Jeong* 8140–8143

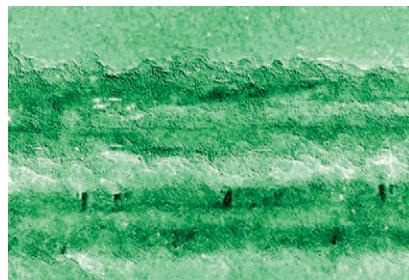
Indole-Based Macrocycles as a Class of Receptors for Anions

Nanoröhren

C. Zhi,* Y. Bando, C. Tang, S. Honda,
K. Sato, H. Kuwahara,
D. Golberg ————— 8143–8146

Characteristics of Boron Nitride
Nanotube–Polyaniline Composites

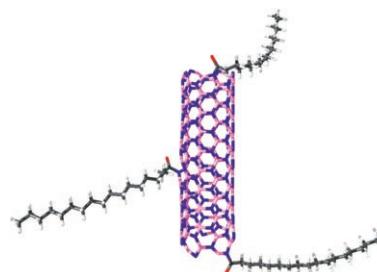
Ein selbstorganisierter Film aus Boronitridnanoröhren-Polyanilin(BNNT-PANI)-Kompositen wird durch eine einfache Lösungsmethode hergestellt. Wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Komponenten sind die BNNTs komplett durch PANI ummantelt (siehe Bild). Mechanisch beanspruchbare BNNTs könnten als stabilisierende Additive für PANI und andere Polymere dienen.



Nanoröhren

C. Zhi,* Y. Bando, C. Tang, S. Honda,
K. Sato, H. Kuwahara,
D. Golberg ————— 8146–8149

Covalent Functionalization: Towards
Soluble Multiwalled Boron Nitride
Nanotubes



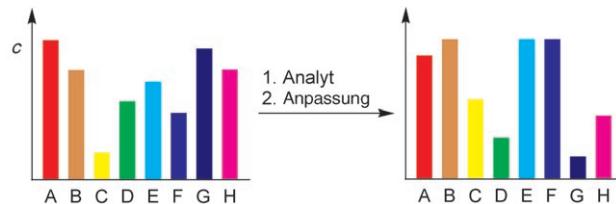
Bänderspiele: Lange Alkylketten werden durch Reaktion von Stearoylchlorid mit den Aminogruppen von Boronitridnanoröhren (BNNTs) an die BNNTs gebunden. Die funktionalisierten BNNTs (siehe Bild) sind in vielen organischen Solventien löslich. Kathodolumineszenz- und UV/Vis-Absorptionsexperimente deuten an, dass die langen Alkylketten die Bandstruktur der BNNTs drastisch verändern können.



Sensoren

A. Buryak, K. Severin* ————— 8149–8152

Dynamic Combinatorial Libraries of Dye
Complexes as Sensors



Eine einfache Lösung von drei käuflichen Farbstoffen und zwei Metallsalzen in einem Puffer wirkt bereits als Sensor, der Dipeptide mithilfe von UV/Vis-Spektro-

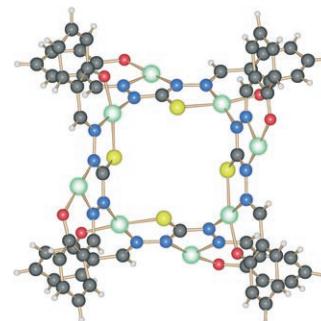
skopie hoch selektiv identifizieren kann. Das Bild zeigt das adaptive Verhalten einer dynamischen Mischung der farbigen Verbindungen A–H.

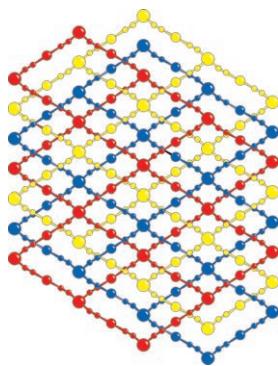
Clusterverbindungen

D. Dragancea, V. B. Arion,* S. Shova,
E. Rentschler,
N. V. Gerbeleu* ————— 8152–8156

Azine-Bridged Octanuclear Copper(II)
Complexes Assembled with a One-
Stranded Ditopic Thiocarbohydrazone
Ligand

Metallomakrocyclische Komplexe mit acht Kupfer(II)-Zentren (siehe Bild; grün Cu, blau N, rot O, gelb S) bildet ein siebenzähniger Thiocarbohydrazon-Ligand mit besonderer Konformations- und Konfigurationsflexibilität sowie passender Anordnung der Metallbindungsstellen, Koordinationsfähigkeit und Säure-Base-Eigenschaften.



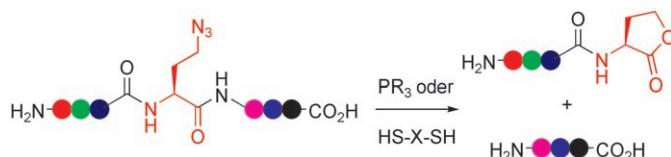


Im Netz gefangen: Eine Reihe gemischter Kupfer(I)-Silber(I)-Cyanidkomplexe der Form A[Ag₂Cu(CN)₄] (A=K, Rb, Cs) bilden sich durchdringende Schichtstrukturen und dreidimensionale Netzwerke (siehe Bild). Bei den Rb- und Cs-Verbindungen wurden zwei unterschiedliche Formen identifiziert, die sowohl topologische Isomere als auch Polymorphe sind.

Netzwerkstrukturen

A. M. Chippindale,* S. M. Cheyne,
S. J. Hibble* 8156–8160

Interpenetrating Copper–Silver Cyanometallate Networks: Polymorphs and Topological Isomers



Ein sanfter Bruch: Peptide, die die nicht-natürliche, aber proteogene Aminosäure Azidohomoalanin enthalten, lassen sich durch Phosphan- oder Dithiol-vermittelte reduktive Aktivierung der Azidfunktionali-

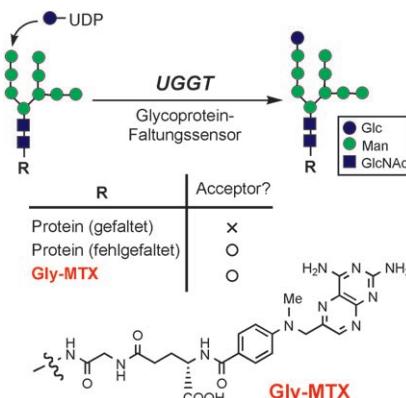
tät in wässrigen Puffern spalten (siehe Schema). Das dabei gebildete C-terminale Lacton eines Peptidfragments kann einfach weiter derivatisiert werden.

Proteinchemie

J. W. Back,* O. David, G. Kramer,
G. Masson, P. T. Kasper, L. J. de Koning,
L. de Jong, J. H. van Maarseveen,
C. G. de Koster 8160–8164

Mild and Chemoselective Peptide-Bond Cleavage of Peptides and Proteins at Azido Homoalanine

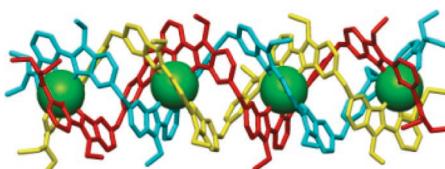
In der Qualitätskontrolle von Glycoproteinen fungiert UDP-Glucose:Glycoprotein-Glucosyltransferase (UGGT) als Faltungssensor. Es glucosyliert Man9-GlcNAc2 falsch gefalteter Glycoproteine zu Glc1Man9GlcNAc2, das ein Ligand von Calnexin und Calreticulin ist. Das synthetische Substrat Man9GlcNAc2-MTX kann zur quantitativen Analyse von UGGT verwendet werden. UDP=Uridin-5'-diphosphat, Glc=d-Glucose, Man=d-Mannose, GlcNAc=N-Acetyl-d-glucosamin, MTX=Methotrexat.



Proteinfaltung

K. Totani, Y. Ihara, I. Matsuo, H. Koshino,
Y. Ito* 8164–8168

Synthetic Substrates for an Endoplasmic Reticulum Protein-Folding Sensor, UDP-Glucose: Glycoprotein Glucosyl-transferase



Liganden, die sichwinden: In Einklang mit thermodynamischen Rechnungen liegt das Tripelhelicat [Ln₄L₃]¹²⁺ mit vier Lanthanoidionen (siehe Bild) – trotz seiner hohen positiven Ladung – bei

millimolaren Konzentrationen in Lösung als Hauptspezies vor. Für den Europiumkomplex wurde diese nanometergroße tripelhelicale Struktur im Festkörper etabliert.

Selbstorganisation

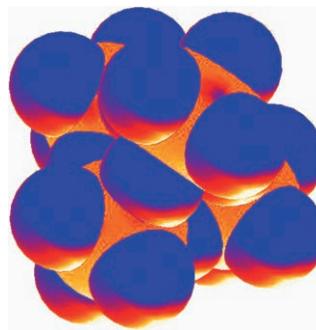
K. Zeckert, J. Hamacek, J.-M. Senegas,
N. Dalla-Favera, S. Floquet,
G. Bernardinelli,*
C. Piguet* 8168–8172

Predictions, Synthetic Strategy, and Isolation of a Linear Tetrametallic Triple-Stranded Lanthanide Helicate

Kronenverbindungen

A. Decken, H. D. B. Jenkins,* C. Knapp,
G. B. Nikiforov, J. Passmore,*
J. M. Rautiainen ————— 8172–8175

The Autoionization of $[\text{TiF}_4]$ by Cation Complexation with [15]Crown-5 To Give $[\text{TiF}_2(\text{[15]crown-5})][\text{Ti}_4\text{F}_{18}]$ Containing the Tetrahedral $[\text{Ti}_4\text{F}_{18}]^{2-}$ Ion

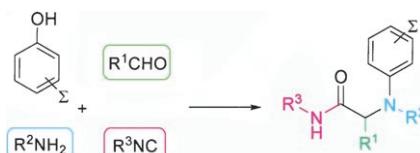


Die Krone bringt's: Die Autoionisierung von $[\text{TiF}_4]$ wird durch Komplexierung mit [15]Krone-5 begünstigt und führt zum Salz $[\text{TiF}_2(\text{[15]crown-5})][\text{Ti}_4\text{F}_{18}]$, das das neue tetraedrische Ion $[\text{Ti}_4\text{F}_{18}]^{2-}$ enthält (siehe Bild). Die thermodynamische Stabilität von $[\text{Ti}_4\text{F}_{18}]^{2-}$ relativ zu der von $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$ im gasförmigen und festen Zustand und in Lösung wurde mit Dichtefunktionalmethoden berechnet.

Mehrkomponentenarylierung

L. El Kaïm,* L. Grimaud,*
J. Oble ————— 8175–8178

Phenol Ugi-Smiles Systems: Strategies for the Multicomponent N-Arylation of Primary Amines with Isocyanides, Aldehydes, and Phenols



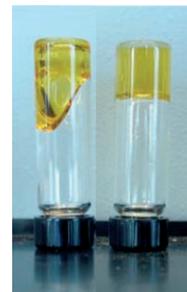
Eine Smiles-Umlagerung ist der Schlüsseleinschritt bei der Kupplung von primären Aminen mit Isocyaniden, Carbonylverbindungen und elektronenarmen substituierten Phenolen zu *N*-Arylamin (siehe Schema). Produkte mit Nitro- oder Estergruppen können in Heterocyclensynthesen eingesetzt werden.

Organogele

K. T. Kim, C. Park, G. W. M. Vandermeulen,
D. A. Rider, C. Kim, M. A. Winnik,*
I. Manners* ————— 8178–8182

Gelation of Helical Polypeptide–Random Coil Diblock Copolymers by a Nanoribbon Mechanism

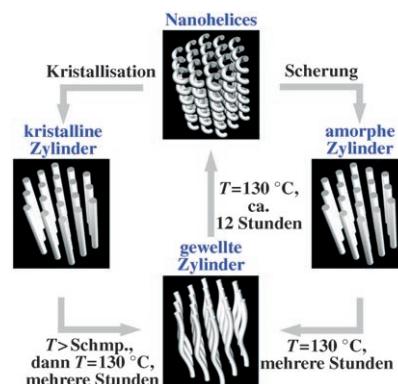
Diblockcopolymere aus dem helicalen Polypeptid Poly(γ -benzyl-L-glutamat) und Zufallsknäuelpolymeren wie Polyferrocenylsilanen gelieren in verdünnter Lösung thermoreversibel (siehe Bild). Für die Selbstorganisation der Blockcopolymere aus helicalen Polypeptiden wird ein neuartiger Mechanismus vorgeschlagen.



Schaltbare Nanostrukturen

Y.-W. Chiang, R.-M. Ho,* B.-T. Ko,
C.-C. Lin ————— 8183–8186

Springlike Nanohelical Structures in Chiral Block Copolymers



Federnde Polymere: Die nanohelicale Struktur von Poly(L-lactid) (PLLA) in der Polystyrol(PS)-Matrix chiraler PS-PLLA-Blockcopolymere reagiert wie eine Feder auf verschiedene Stimuli: Die selbstorganisierten Nanohelices wandeln sich bei der Kristallisation oder unter Scherung in Zylinder um (siehe Bild). Derartige thermisch reversibile Phasenänderungen könnten schaltbaren nanohelicalen Strukturen als Prinzip unterliegen.



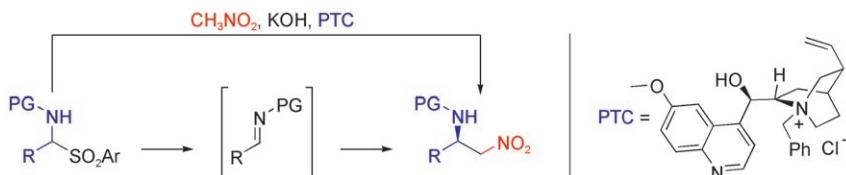
Miniaturisierung: Die Nitrierung von Phenol ist als autokatalytische, stark exotherme Reaktion im industriellen Maßstab schwer umzusetzen. Im Mikroreaktor (siehe Bild) gelingt die kontinuierliche Nitrierung sicher und mit höheren Aus-

beuten – dank der guten Wärmeabführung und Durchmischung einerseits und der schnellen Radikalkettenfortpflanzung unter ausreichend scharfen Bedingungen andererseits.

Synthesemethoden

L. Ducry,* D. M. Roberge* 8186–8189

Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor



Ein allgemeines Verfahren für die katalytische asymmetrische Aza-Henry-Reaktion beruht auf der Kombination aus einem käuflichen Phasentransferkatalysator (PTC) und einer Base. *N*-Carbamoylimine werden *in situ* aus

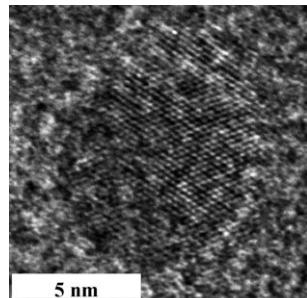
α -Amidosulfonen gebildet, und Nitromethan wird für die asymmetrische Addition aktiviert, sodass *N*-Carbamoyl-geschützte β -Nitroamine in guten Ausbeuten und bis 98% ee entstehen (siehe Schema; PG = Schutzgruppe Boc oder Cbz).

Asymmetrische Synthesen

F. Fini, V. Sgarzani, D. Pettersen, R. P. Herrera,* L. Bernardi,* A. Ricci 8189–8192

Phase-Transfer-Catalyzed Asymmetric Aza-Henry Reaction Using *N*-Carbamoyl Imines Generated *In Situ* from α -Amido Sulfones

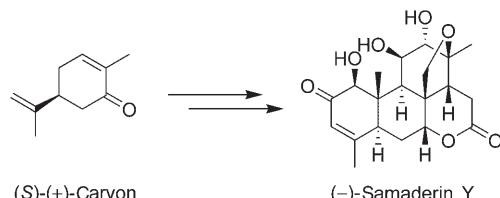
Aluminium-stabilisierte Kupferkolloide mit einer Größe um 5 nm (siehe Bild) sind der Schlüssel zu einer quasihomogenen Version der heterogenkatalysierten Methanolsynthese aus Synthesegas über Cu/ZnO/Al₂O₃. Die Produktivität des Katalysators ist trotz der Abwesenheit von ZnO sehr hoch.



Katalysatorentwicklung

S. Vukojević, O. Trapp, J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schüth* 8192–8195

Quasi-Homogeneous Methanol Synthesis Over Highly Active Copper Nanoparticles



Elegant, effizient und enantiospezifisch gelingt die erste Totalsynthese des Quasinooids ($-$)-Samaderin Y (siehe Schema), das *in vitro* cytotoxisch wirkt und daher als

Tumorerapeutikum in Betracht kommt. Ausgehend von (S)-(+)-Carvon war die Synthese nach 21 Stufen beendet.

Naturstoffsynthese

T. K. M. Shing,* Y. Y. Yeung 8195–8198

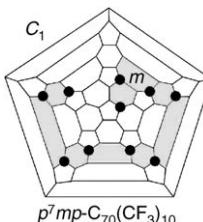
Total Synthesis of ($-$)-Samaderin Y from (S)-(+)-Carvone

Substituierte Fullerene

I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, A. A. Popov,
S. F. Lebedkin, S. M. Miller,
O. P. Anderson, S. H. Strauss,*
O. V. Boltalina* **8198–8201**

High-Temperature Synthesis of the Surprisingly Stable $C_1\text{-}C_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ Isomer with a *para*⁷-*meta*-*para* Ribbon of Nine $\text{C}_6(\text{CF}_3)_2$ Edge-Sharing Hexagons

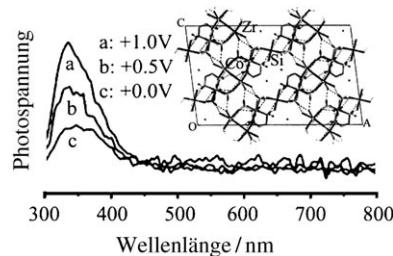
Vom Äquator zum Pol: Das in hoher Ausbeute bei der Hochtemperatursynthese gebildete C_1 -Isomer von $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ hat eine beispiellose Struktur. Die CF_3 -Gruppen gehören zu einem *para*⁷-*meta*-*para*-Band aus kantenverknüpften $\text{C}_6(\text{CF}_3)_2$ -Sechsecken, das sich um den Äquator des C_{70} -Käfigs wickelt und dann zu einem der Pole hinaufwächst. Rechnungen zufolge ist dieses Isomer stabiler als die Strukturen von $\text{C}_{70}\text{Br}_{10}$ und $\text{C}_{70}(t\text{BuOO})_{10}$.



Photofunktionelle Materialien

Y. Du, M. Yang, J. Yu,* Q. Pan,
R. Xu* **8202–8204**

An Unexpected Photoelectronic Effect from $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{Zr}_2\text{F}_{12})(\text{SiF}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a Compound Containing an H-Bonded Assembly of Discrete $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $(\text{Zr}_2\text{F}_{12})^{4-}$, and $(\text{SiF}_6)^{2-}$ Ions



Wasserstoffbrückennetzwerk: Eine Hydrothermalsynthese lieferte die Titelverbindung, die aus einem wasserstoff-verbrückten Netzwerk von diskreten $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $(\text{Zr}_2\text{F}_{12})^{4-}$ und $(\text{SiF}_6)^{2-}$ -Ionen besteht und einen ungewöhnlichen photoelektronischen Effekt im Nah-UV-Bereich zeigt (siehe Bild).

Service

Stichwortregister **8206**

Autorenregister **8207**

Stellenanzeigen **8041**

Jahresregister **8211**

Vorschau **8291**



Die Redaktion und der Verlag danken allen Lesern, Autoren und Inserenten für ihr Interesse und ihre Unterstützung während des vergangenen Jahres und wünschen ihnen allen ein glückliches neues Jahr.