



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

A. Müller, R. Stürmer, B. Hauer, B. Rosche*

Stereospecific Alkyne Reduction: Novel Activity of Old Yellow Enzymes

A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi*

3-Boryl-2,2'-bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids

C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira*

Iridium-Catalyzed Synthesis of Primary Allylic Amines From Allylic Alcohols: Sulfamic Acid as an Ammonia Equivalent

X. Xiao, P. Yu, H.-S. Lim, D. Sikder, T. Kodadek*

A Cell-Permeable Synthetic Transcription Factor Mimic

L. C. Gontard, L.-Y. Chang, C. J. D. Hetherington, A. I. Kirkland, D. Ozkaya, R. E. Dunin-Borkowski*

Aberration-Corrected Imaging of Active Sites on Industrial Catalyst Nanoparticles

M. Königsmann, N. Donati, D. Stein, H. Schönberg, J. Harmer, A. Sreekanth, H. Grützmacher*

Metalloenzym-inspirierte Katalyse: Selektive Oxidation von primären Alkoholen mit einem Iridium-Aminyl-Radikalkomplex

Autoren

Katalyse: Preise für Z. Hou, G. Fu, J. Terao und M. Chan

1986

Electronic Excitations in Liquefied Rare Gases

Werner F. Schmidt, Eugen Illenberger

Bücher

rezensiert von P. Scheier 1987

Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials

Radislav A. Potyrailo, Wilhelm F. Maier

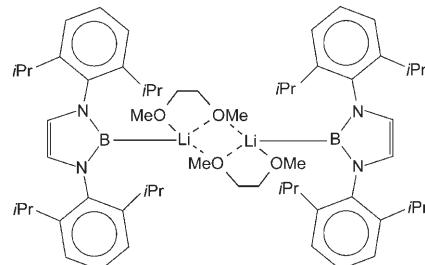
rezensiert von O. Trapp 1987

Highlights

Borylanionen

H. Braunschweig* 1990–1992

Lithiumboryl – ein Synthon für das nucleophile Borylanion



B negativ: Durch Reduktion eines 2-Brom-1,3,2-diazaborols erhielten Yamashita, Nozaki und Mitarbeiter das erste dreifach koordinierte Borylanion (siehe Formel). Diese Spezies stellt eine neuartige Quelle für nucleophile Borverbindungen zur Anwendung in Synthesen dar.



Schwere Grignard-Verbindungen leicht gemacht: Der einfache Zugang zu Arylcacium-Verbindungen in guten Ausbeuten ermöglicht nun die Untersuchung der Strukturen, physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktivität dieser schweren Grignard-Verbindungen (siehe Bild; C schwarz, Ca violett, Cu braun, O rot). Entscheidend sind die Aktivierung des Metalls vor dem Einsatz und das Aufrechterhalten tiefer Temperaturen während der Reaktion und der Handhabung.

Kurzaufsätze

Schwere Grignard-Reagentien

M. Westerhausen,* M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer 1994–2001

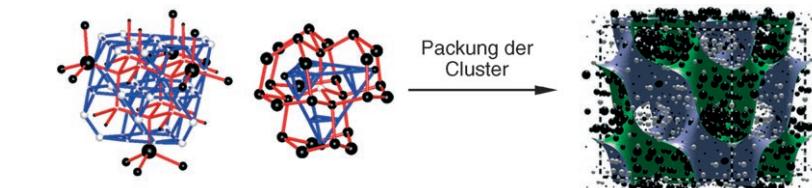
Arylcacium-Verbindungen: Synthesen, Strukturen, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten

Aufsätze

Festkörperstrukturen

D. C. Fredrickson, S. Lee,*
R. Hoffmann* 2004–2023

 Sich durchdringende polare und unpolare Untergitter in intermetallischen Phasen: die Struktur von NaCd_2



Anorganisch und doch so komplex: Die Beschreibung der Strukturen Mg_2Al_3 , NaCd_2 und Cu_4Cd_3 mit ihren gigantischen Elementarzellen ist eine große Herausforderung, steht doch eine Vielzahl von Polyedern und Gittern zur Auswahl. Kann die Quantenmechanik helfen, unter den

zahlreichen Mustern das richtige herauszufinden? Tatsächlich ergeben einfache Rechnungen Strukturbausteine vom MgCu_2 -Typ, die in sich gegenseitig durchdringende Bereiche mit polarem und unpolarem Bindungscharakter packen (siehe Schema für NaCd_2).

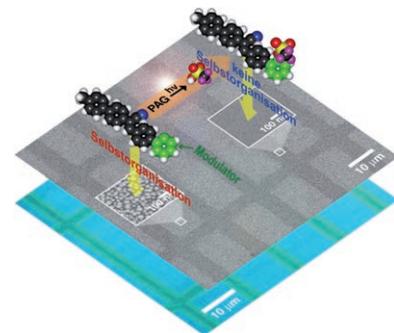
Zuschriften

Fluoreszierende Nanopartikel

B.-K. An, S.-K. Kwon,
S. Y. Park* 2024–2028

 Photopatterned Arrays of Fluorescent Organic Nanoparticles

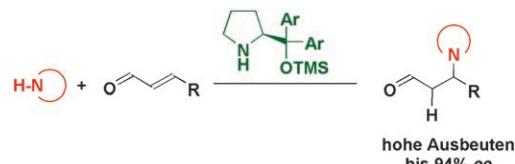
Bottom-up- und Top-down-Nanofertigung: Ein fluoreszierendes organisches Moleköl mit einem Selbstorganisationsmodulator ordnet sich *in situ* durch dampfgetriebene Selbstorganisation in photochemisch abgegrenzten Bereichen einer Polymermatrix (siehe Bild; PAG: Photosäurebildner) zu stark fluoreszierenden Nanokügelchen mit ca. 30 nm Durchmesser.



Organokatalyse

P. Dinér, M. Nielsen, M. Marigo,
K. A. Jørgensen* 2029–2033

 Enantioselective Organocatalytic Conjugate Addition of N Heterocycles to α,β -Unsaturated Aldehydes



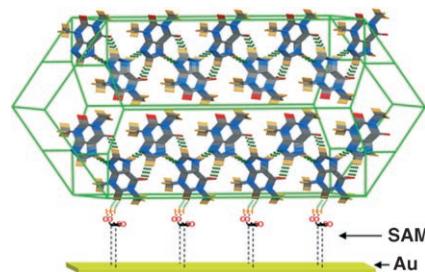
Stickstoff hilft Stickstoff: Chirale Amine katalysieren die enantioselektive Addition von N-heterocyclischen Spezies an α,β -ungesättigte Verbindungen in hohen Ausbeuten und mit Enantioselektivitäten

bis 94 % ee (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl). Die Zwischenstufen und Übergangszustände des Katalyzyklus wurden mithilfe von DFT-Rechnungen identifiziert.

Wirkstoff-Kristallwachstum

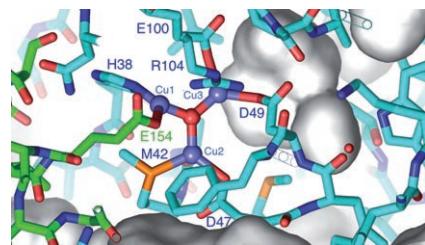
J. R. Cox, M. Dabros, J. A. Shaffer,
V. R. Thalladi* 2034–2037

 Selective Crystal Growth of the Anhydrous and Monohydrate Forms of Theophylline on Self-Assembled Monolayers



SAMs geben den Ton an: Die monohydratisierten und wasserfreien Formen von Theophyllin kristallisieren aus Ethanollösungen gemeinsam, doch hydrophile selbstorganisierte Thiolmonoschichten (SAMs) fördern das selektive Wachsen der wasserfreien Form (siehe Bild; C grau, H gelb, N blau, O rot). Diese Selektivität ist das Ergebnis von Grenzflächen-Wasserstoffbrücken und geometrischer Epitaxie.

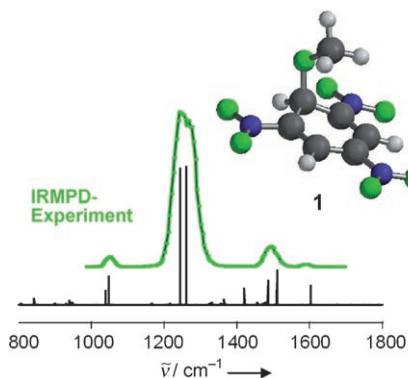
Eine Tasche voller Kupfer: Redoxpotentiometrie- und EPR-Experimente belegen, dass das aktive Zentrum der partikulären Methan-Monoxygenase (pMMO), eines membrangebundenen Enzyms, das unter Umgebungsbedingungen Methan zu Methanol hydroxyliert, zusätzlich zu dem zweikernigen Kupfercluster, der früher röntgenographisch nachgewiesen wurde, aus einem dreikernigen Kupfercluster (siehe Bild) und einem Typ-2-Kupferzentrum besteht.



Bioanorganische Chemie

S. I. Chan,* V. C.-C. Wang, J. C.-H. Lai, S. S.-F. Yu, P. P.-Y. Chen, K. H.-C. Chen, C.-L. Chen, M. K. Chan — 2038–2040

Redox Potentiometry Studies of Particulate Methane Monoxygenase: Support for a Trinuclear Copper Cluster Active Site

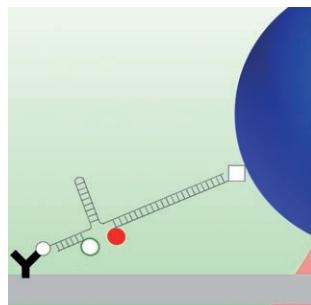


Wie berechnet, so gefunden: IR-Multiphotonendissoziations (IRMPD)-Spektroskopie mit der abstimmmbaren IR-Strahlung eines Freie-Elektronen-Lasers identifiziert die Alkoxidaddukte von 1,3,5-Trinitrobenzol als prototypische anionische σ -Komplexe in der Gasphase (siehe das berechnete IR-Spektrum von **1** und das experimentelle IRMPD-Spektrum; N blau, O grün, C grau, H weiß).

Gasphasenspektroskopie

B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini,* F. Lanucara, J. Lemaire, P. Maître — 2041–2044

Meisenheimer Complexes Positively Characterized as Stable Intermediates in the Gas Phase



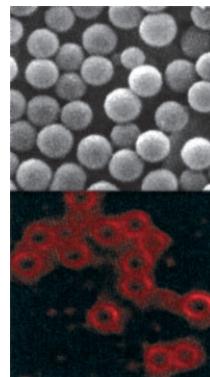
Erfolgreiche Kombination: Zum ersten Mal gelang es, die Kraftmikroskopie mit optischen Pinzetten und dem resonanten Einzelmolekül-Fluoreszenz-Energietransfer (FRET) zu kombinieren, und zwar in Form eines Kraftsensors, der auf einer DNA-Haarnadel basiert (siehe Bild): Die Strukturänderung beim Öffnen und Schließen der Haarnadel durch die optische Pinzette wird simultan anhand der FRET-Emission von Fluoreszenzsonden verfolgt.

Manipulation einzelner Moleküle

P. B. Tarsa, R. R. Brau, M. Barch, J. M. Ferrer, Y. Freyzon, P. Matsudaira, M. J. Lang* — 2045–2047

Detecting Force-Induced Molecular Transitions with Fluorescence Resonant Energy Transfer

Auf drei Beinen erfolgreich: Die rasche Selbstorganisation eines tripodalen aromatischen Dipeptidkonjugats auf einem Tris(2-aminoethyl)amin-Gerüst führt zu einer Vesikelmorphologie (oberes Bild). Die Gebilde können einen fluoreszierenden Farbstoff einschließen (unteres Bild) und bei Ansäuerung freisetzen, was den Einsatz solcher auf Stimuli reagierender Materialien als Reagenstransporter nahelegt.



Peptidselbstorganisation

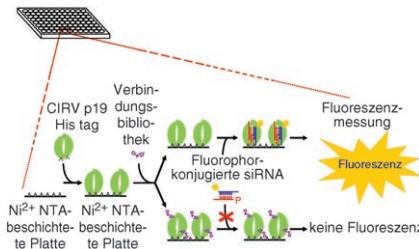
S. Ghosh, M. Reches, E. Gazit,* S. Verma* — 2048–2050

Bioinspired Design of Nanocages by Self-Assembling Triskelion Peptide Elements

RNA-Protein-Wechselwirkungen

S. M. Sagan, R. Koukiekolo, E. Rodgers,
N. K. Goto, J. P. Pezacki* — 2051–2055

 Inhibition of siRNA Binding to a p19 Viral Suppressor of RNA Silencing by Cysteine Alkylation

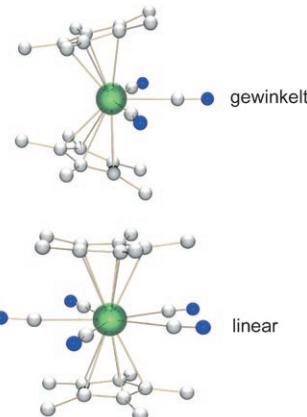


Eukaryoten zeigen komplexe Reaktionen auf doppelsträngige RNA. Die Menge an siRNA (small interfering RNA) lässt sich schnell mithilfe des p19-Proteins von CIRV (carnation Italian ringspot virus) in 96er Lochplatten bestimmen. CIRV 19 bindet mit nanomolarer Affinität an doppelsträngige siRNAs und unterscheidet sie nach ihrer Länge. Zwei Verbindungen hemmen diese Bindung durch Alkylierung von Cysteinresten in den aktiven Zentren (siehe Bild).

Actinoide

J. Maynadié, N. Barros, J.-C. Berthet,*
P. Thuéry, L. Maron,*
M. Ephritikhine* — 2056–2058

 The Crucial Role of the f Electrons in the Bent or Linear Configuration of Uranium Cyanido Metallocenes

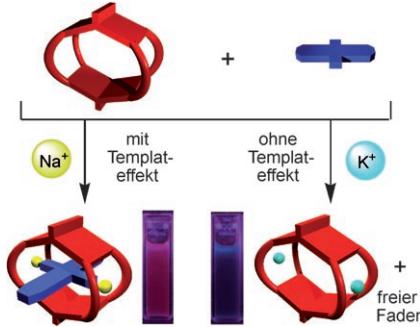


Wann wird was linear? Die Synthese der ersten Polycyanidverbindungen eines 5f-Elements (siehe Bild, U grün, N blau, C weiß) stützt die Vorstellung, dass die Geometrie von Metallocenen sowohl von der Metallocidationsstufe als auch von der Größe und Form der äquatorialen Liganden abhängt. Theoretische Studien ergaben, dass für die Stabilität dieser neuartigen linearen π-Sandwichverbindungen die Verfügbarkeit von f-Orbitalen entscheidend ist.

Wirt-Gast-Chemie

S.-Y. Hsueh, C.-C. Lai, Y.-H. Liu,
S.-M. Peng, S.-H. Chiu* — 2059–2063

 Highly Selective Na⁺-Templated Formation of [2]Pseudorotaxanes Exhibiting Significant Optical Outputs

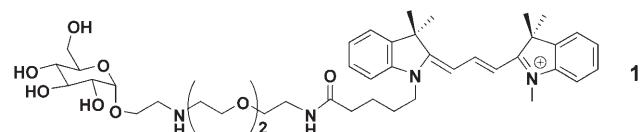


Ausgewählt: Ein molekularer Käfig bildet in Gegenwart von als Templat wirkenden Na⁺-Ionen Pseudorotaxan-artige Komplexe mit eingefädelten Anthrachinon- und Squaraineinheiten (siehe Bild). Die Komplexierung und Dekomplexierung der Pseudorotaxankomplexe in Lösung geht mit deutlichen Farbänderungen einher, was eine einfache Verfolgung dieses ionenspezifischen Templateffekts mit bloßem Auge ermöglicht.

Fluoreszierende Biosonden

J. Park, H. Y. Lee, M.-H. Cho,
S. B. Park* — 2064–2068

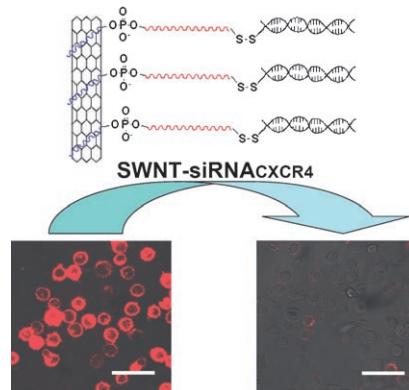
 Development of a Cy3-Labeled Glucose Bioprobe and Its Application in Bioimaging and Screening for Anticancer Agents



Fluoreszierende Glucoseanaloga wurden synthetisiert, und die Bedeutung der Konfiguration für die Effizienz ihrer Aufnahme in Zellen wurde demonstriert. Die chirale Biosonde **1** ist besonders geeignet für die Verfolgung der Glucoseaufnahme.

Die Aufnahme von **1** wurde bei verschiedenen D-Glucose-Konzentrationen untersucht. Es wurde ein Screening-Verfahren zur Entdeckung von Tumortherapeutika durch Messung der Glucoseaufnahme von Krebszellen mit **1** entwickelt.

Sonderlieferung: Funktionalisierte einwandige Nanoröhren (SWNTs) transportieren kurze interferierende RNA (short interfering RNA, siRNA) in humane T-Zellen und Primärzellen und stoppen die Expression HIV-spezifischer Zelloberflächenrezeptoren und -corezeptoren (siehe Bild; Maßstab je 40 µm). Dieser Wirkstoff blockiert das Eindringen von HIV und verringert die Infektion stärker als übliche nichtvirale Transportsysteme auf Liposombasis.

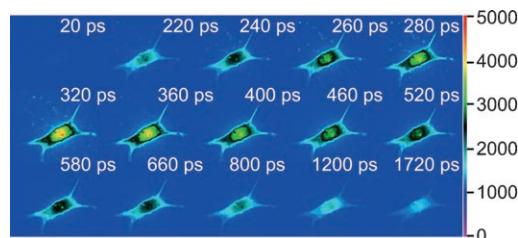


Nanobiotechnologie

Z. Liu, M. Winters, M. Holodniy,
H. Dai* ————— 2069–2073



siRNA Delivery into Human T Cells and Primary Cells with Carbon-Nanotube Transporters



Nucleoli mit Silberstreifen: Die Bildung von Silbernanoclustern durch Fluoreszenz-Photoaktivierung wurde für das Anfärben von Zellen bei niedriger Silber-

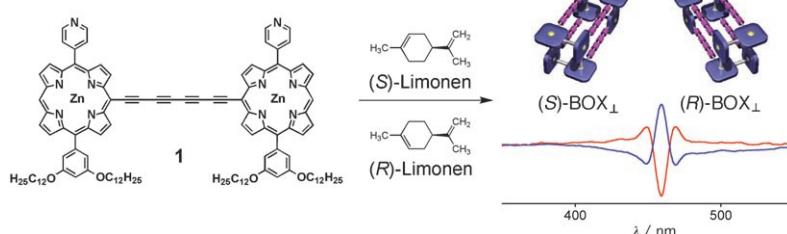
nitratkonzentration und Raumtemperatur genutzt. Das Bild zeigt Bildung und Zerfall von in Peptiden eingeschlossenen Silbernanoclustern in NIH 3T3-Zellen.

Anfärben von Zellen

J. Yu, S. A. Patel,
R. M. Dickson* ————— 2074–2076



In Vitro and Intracellular Production of Peptide-Encapsulated Fluorescent Silver Nanoclusters



Die Form folgt der Konfiguration: Das Zinkporphyrindimer **1** mit Pyridylgruppen kann einen asymmetrischen Kohlenwas- serstoff wie Limonen chiroptisch nach- weisen, indem es das homochirale schachtförmige tetramere Assoziat

BOX_⊥ bildet. Da das gebildete BOX_⊥ enantiomerenangereichert ist, können die optische Reinheit wie auch die absolute Konfiguration des Solvens Limonen bestimmt werden.

Molekulare Erkennung

J. Aimi, K. Oya, A. Tsuda,*
T. Aida* ————— 2077–2081

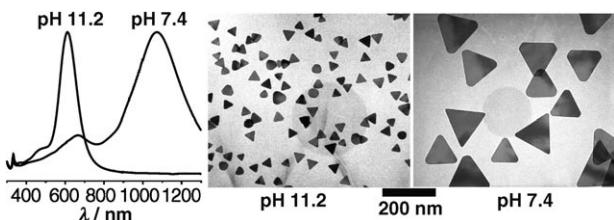


Chiroptical Sensing of Asymmetric Hydrocarbons Using a Homochiral Supramolecular Box from a Bismetalloporphyrin Rotamer

Nanopartikelwachstum

C. Xue, C. A. Mirkin* ————— 2082–2084

pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways



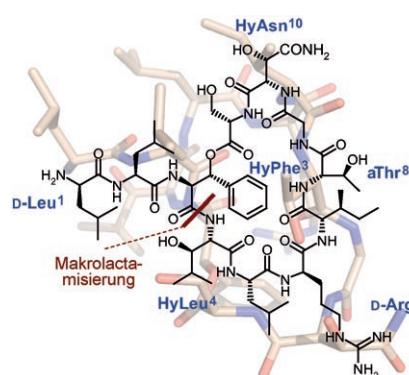
Ganz nach Wahl: Das Verschmelzen von Silber-Nanoprismen kann als Funktion des pH-Werts bei der photochemischen Synthese an- und ausgeschaltet werden. Bei geeigneter pH-Regulierung (siehe TEM-Bilder, Mitte und rechts) lassen sich

die Kantenlänge der Nanoprismen bei konstanter Dicke von 10 nm und die entsprechenden Plasmonenbanden, die den sichtbaren und NIR-Bereich überschreiten (siehe Extinktionspektren, links), genau einstellen.

Antibiotikaresistenz

F. von Nussbaum,* S. Anlauf, J. Benet-Buchholz, D. Häbich, J. Köbberling, L. Musza, J. Telser, H. Rübsamen-Waigmann, N. A. Brunner ————— 2085–2088

Structure and Total Synthesis of Lysobactin (Katanosin B)

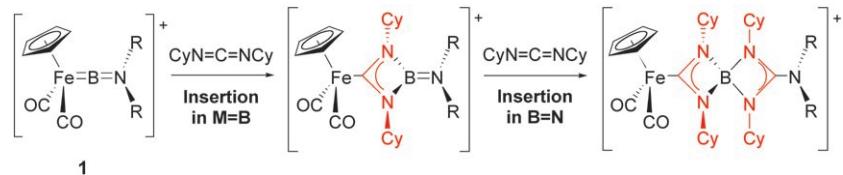


Gegen resistente Bakterien: Die Bestimmung der Kristallstruktur ermöglichte die Totalsynthese des Antibiotikums Lysobactin. Der minimale Einsatz von Schutzgruppen führte in Kombination mit molekularer Präorganisation zu einer sehr effizienten Makrolactamisierung. Die beschriebene Synthese ist ein neuer Ansatzpunkt für die Suche nach Antibiotika-Leitstrukturen.

Borylenkomplexe

G. A. Pierce, S. Aldridge,* C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock ————— 2089–2092

Cationic Terminal Aminoborylene Complexes: Controlled Stepwise Insertion into M=B and B=N Double Bonds



Eins führt zum anderen: Bei der Umsetzung der kationischen BN-Vinyldenanaologe **1**–[BAr^{F}_4] ($\text{R} = \text{Cy}, i\text{Pr}; \text{Ar}^{\text{F}} = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit Dicyclohexylcarbodiimid läuft eine für terminale Borylenkomplexe neuartige Insertionschemie ab. In einer

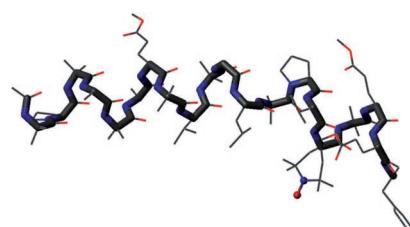
kontrollierten, schrittweisen Insertion in die Fe-B- und B-N-Doppelbindungen entstehen sequenziell viergliedrige Ringe, die durch ein spirocyclisches Boroniumzentrum verbunden sind.

Peptidstrukturen

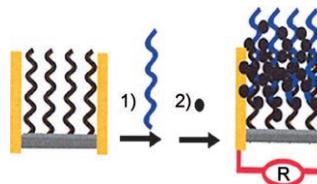
M. Crisma,* C. Peggion, C. Baldini, E. J. MacLean, N. Vedovato, G. Rispoli, C. Toniolo ————— 2093–2096

Crystal Structure of a Spin-Labeled, Channel-Forming Alamethicin Analogue

Kristallklar: Eine detaillierte Charakterisierung der Konformation eines synthetischen Analogons des Peptidantibiotikums Alamethicin (siehe Struktur; C grau, N blau, O rot) gelang durch Röntgenbeugung. Die hoch aufgelöste Struktur dieses Analogons, das eine Spinsonde enthält, bereitet den Weg zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise von Alamethicin.



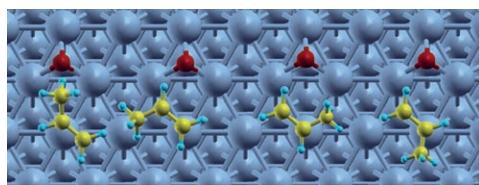
Brückenbauer: Starke Wechselwirkungen zwischen Zirconium-aktivierten Indium-zinnoxid(ITO)-Nanopartikeln und Phosphaten werden zum Markieren von Nucleinsäuren mit mehreren ITO-Nanopartikeln unter sehr milden Bedingungen genutzt. Das gebildete elektrisch leitende ITO-Nanopartikel-Netzwerk überbrückt die Lücke zwischen einem Paar miteinander verflochtener Elektroden und ermöglicht so den hoch spezifischen Nachweis von Nucleinsäuren im Subpikomolareich.



Biosensoren

Y. Fan, X. Chen, J. Kong, C.-h. Tung,
Z. Gao* **2097–2100**

Direct Detection of Nucleic Acids by Tagging Phosphates on Their Backbones with Conductive Nanoparticles



Ag ist nicht Cu: Bei der heterogen katalysierten Reaktion von coadsorbiertem Sauerstoff mit Propylen (siehe Bild, O rot, Propylen gelb/grün) resultiert der unterschiedliche Verlauf an Ag- und Cu-Oberflächen DFT-Rechnungen zufolge aus

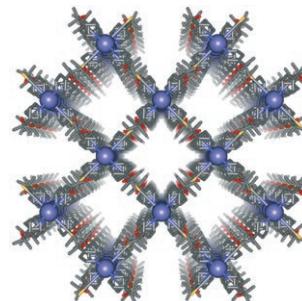
dem ersten Reaktionsschritt. Die Basizität des O-Atoms an Ag führt zur Abspaltung eines Allyl-H-Atoms und nachfolgenden Verbrennung, die niedrigere Basizität an Cu zur Bildung eines Metallacyclus und anschließenden Epoxidierung.

Heterogene Katalyse

D. Torres, N. Lopez,* F. Illas,
R. M. Lambert **2101–2104**

Low-Basicity Oxygen Atoms: A Key in the Search for Propylene Epoxidation Catalysts

Einflussreiche Gäste: Ein nanoporöses Gerüstmaterial, das aus sich durchdringenden, zweidimensionalen Gittern besteht, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, zeigt einen abrupten Spin-Crossover-Übergang. Die Desorption von Gastmolekülen aus dem sehr robusten Wirtgitter verläuft über eine Einkristall-Einkristall-Transformation und führt zu feinen Änderungen in der Gerüststruktur und in den Spin-Crossover-Eigenschaften.



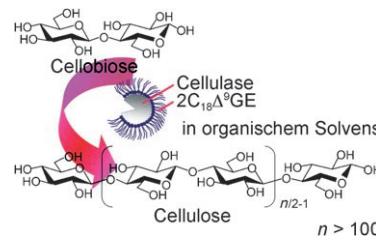
Spin-Crossover

S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray,
C. J. Kepert* **2105–2108**

A Thermal Spin Transition in a Nanoporous Iron(II) Coordination Framework Material



Ganz ohne Wasser gelang die In-vitro-Synthese von Celluloseketten mit mehr als 100 wasserfreien Glucopyranose-Einheiten im Polymer mithilfe einer neuen Glycosynthesetechnik. Diese Methode nutzt die enzymatische Polymerisation mit Enzym-Tensid-Komplexen, die in nichtwässrigen organischen Medien funktionieren.



Biokatalyse in nichtwässrigen Medien

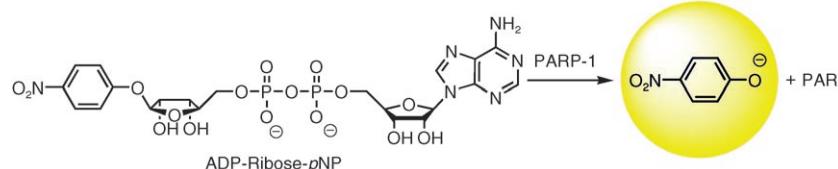
S. Egusa, T. Kitaoka,* M. Goto,
H. Wariishi **2109–2111**

Synthesis of Cellulose In Vitro by Using a Cellulase/Surfactant Complex in a Nonaqueous Medium

Enzymkinetik

A. C. Nottbohm, R. S. Dothager,
K. S. Putt, M. T. Hoyt,
P. J. Hergenrother* **2112–2115**

A Colorimetric Substrate for Poly(ADP-Ribose) Polymerase-1, VPARP, and Tankyrase-1

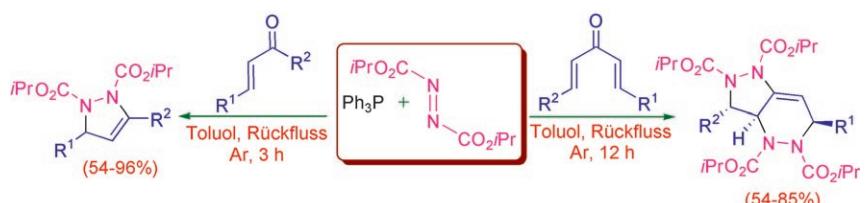


PARP-Aktivität genutzt werden. Anhand der Produktion von *p*-Nitrophenolat sind die Kinetikparameter von PARP-1, Tankyrase und PARP-4 ermittelbar. ADP = Adenosindiphosphat, *p*NP = *p*-Nitrophenoxyl.

Huisgen-Zwitterionen

V. Nair,* S. C. Mathew, A. T. Biju,
E. Suresh **2116–2119**

A Novel Reaction of the „Huisgen Zwitterion“ with Chalcones and Dienones: An Efficient Strategy for the Synthesis of Pyrazoline and Pyrazolopyridazine Derivatives



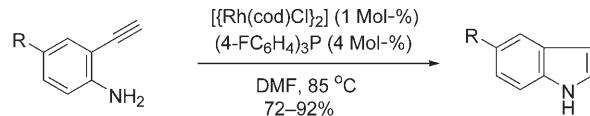
Zwei unerwartete Umformungen: Bei der Reaktion des Huisgen-Zwitterions, das sich von Triphenylphosphan und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) ableitet, mit Chalkonen entstehen funktionalisierte Pyrazoline, während die Reaktion mit

Dienonen Pyrazolopyridazine liefert, vermutlich über eine Diels-Alder-Reaktion des zunächst gebildeten Pyrazolins mit im Überschuss vorliegendem DIAD (siehe Schema).

Vinylidene

B. M. Trost,* A. McClory **2120–2123**

Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization: Formation of Indoles, Benzofurans, and Enol Lactones



Innere Angelegenheit: Indole, Benzofuran und Enollactone entstehen chemoselektiv in der rhodiumkatalysierten Cycloisomerisierung einfach herzustellender Alkinylanilin-Substrate (siehe Schema, cod = Cycloocta-1,5-dien, DMF = *N,N*-

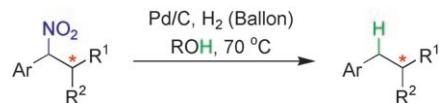
Dimethylformamid). Die Reaktion könnte über das nucleophile Abfangen eines Vinyliden-Intermediats verlaufen. Indole werden unter milden Bedingungen mit niedriger Katalysatorbeladung gebildet.

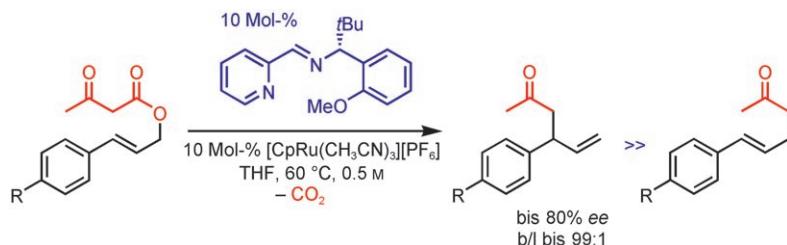
Organische Synthese

T. C. Fessard, H. Motoyoshi,
E. M. Carreira* **2124–2127**

Pd-Catalyzed Cleavage of Benzylic Nitro Bonds: New Opportunities for Asymmetric Synthesis

Spurlos verschwunden: Benzyllische Nitroalkane werden in guten Ausbeuten mit einem einfachen Verfahren, das eine heterolytische C-N-Bindungsspaltung umfasst, zu den entsprechenden Alkanen reduziert (siehe Schema). Die spurlose Entfernung der Nitrogruppe lässt ein stereogenes Zentrum zurück, das auf anderem Weg schwierig zu erzeugen sein könnte. Die Reaktion erweitert somit die Bandbreite an zugänglichen Synthesebausteinen.





Synthesemethoden

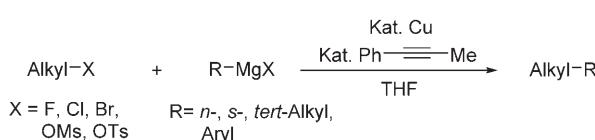
S. Constant, S. Tortoili, J. Müller,
J. Lacour* — 2128–2131

An Enantioselective CpRu-Catalyzed Carroll Rearrangement



Dreimal einfach: Die Kombination leicht zugänglicher unsymmetrischer Pyridin-Imin-Liganden mit $[CpRu(CH_3CN)_3][PF_6]$ ($Cp = C_5H_5$) ermöglicht bei einfachen Reaktionsbedingungen regio- und enantioselektive Carroll-Umlagerungen (siehe

Schema; b/l = Verhältnis verzweigt zu linear). Bei dieser Reaktion handelt es sich um die erste rutheniumkatalysierte enantioselektive allylische Substitution unter C-C-Verknüpfung.



Gelungene Verbindung: Die Cu-katalysierte Kreuzkupplung zwischen primären Alkylhalogeniden und primären, sekundären und tertiären Alkyl- sowie Phenyl-Grignard-Reagentien verläuft in THF unter Rückfluss in Gegenwart von 1-Phenylpro-

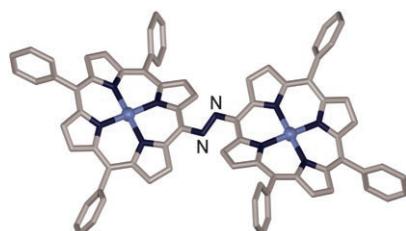
pin effizient (siehe Schema). Die Reaktion gelingt auch mit Alkylmesylaten (OMs) und -tosylaten (OTs). Die Alkyl-X-Reaktivitäten gegenüber dem Grignard-Reagens nehmen in der Reihenfolge $X=Cl < F < \text{OMs} < \text{OTs} < \text{Br}$ zu.

Kreuzkupplungen

J. Terao,* H. Todo, S. A. Begum,
H. Kuniyasu, N. Kambe* — 2132–2135



Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents with Primary-Alkyl Halides: Remarkable Effect of 1-Phenylpropyne



Bestens konjugiert: Die neuartigen Azoporphyrine (1,2-Bis(porphyrinyl)diazene) wurden durch kupferkatalysierte Kupplung primärer Amine hergestellt. Die Struktur von Azo(triphenylporphyrin) wurde röntgenographisch bestimmt (siehe Bild). Der Azo-Linker ist ideal geeignet, um die π -Konjugation der Porphyrinringe zu erweitern, wie das elektronische Absorptionspektrum belegt.

Der Tripletzustand von Indigo (siehe Bild) wurde durch Energietransfer-Pulsradiolyse und photoakustische Kalorimetrie vollständig charakterisiert: Die Tripletenergie beträgt (1.04 ± 0.10) eV, und in Lösung wurde eine Ausbeute $\phi_{ISC} = 0.0066$ für den Singulett-Triplet-Übergang bestimmt. Das wenig effiziente Intersystem-Crossing (ISC), die geringe Tripletenergie und die schnelle interne Umwandlung des Singuletzustands tragen zur hohen Stabilität von Indigo bei.



Porphyrinoide

L. J. Esdaile, P. Jensen, J. C. McMurtrie,
D. P. Arnold* — 2136–2139



Azoporphyrin: The Porphyrin Analogue of Azobenzene

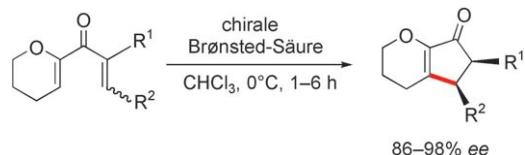
Triplet-Indigo

J. S. Seixas de Melo,* H. D. Burrows,
C. Serpa, L. G. Arnaut — 2140–2142

The Triplet State of Indigo

Organokatalyse

M. Rueping,* W. Ieawsuwan,
A. P. Antonchick,
B. J. Nachtsheim — 2143–2146



Chirale Brønsted-Säuren in der katalytischen asymmetrischen Nazarov-Reaktion – die erste enantioselektive organokatalytische elektrocyclische Reaktion

Geringe Katalysatorbeladungen, hohe Enantioselektivitäten, milde Reaktionsbedingungen und kurze Reaktionszeiten sind die entscheidenden Merkmale der ersten enantioselektiven organokatalytischen elektrocyclischen Reaktion: einer

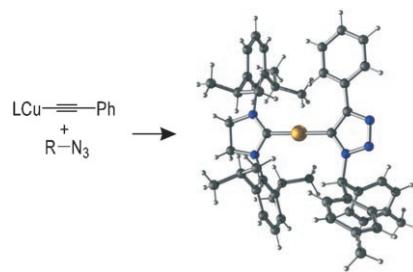
Nazarov-Cyclisierung zur Synthese fünfgliedriger substituierter Ringe mit einer chiralen Brønsted-Säure als Katalysator (siehe Schema). Ein weiterer Vorzug dieser Methode ist der Zugang zu allen vier Diastereomeren des Produkts.

Klick-Chemie

C. Nolte, P. Mayer,
B. F. Straub* — 2147–2149



Isolierung des Kupfertriazolid-Intermediats einer Klickreaktion



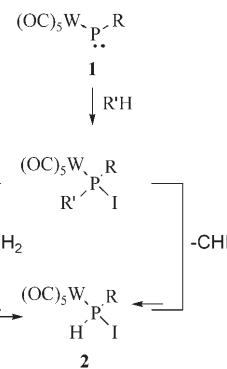
Erstmals festgehalten: Das Intermediat einer Klickreaktion, ein Kupfer(I)-triazolid-Komplex, wurde aus einem sterisch gehinderten Kupferacetylid und einem Organoazid synthetisiert (siehe Schema; kupferfarben Cu, blau N, dunkelgrau C, hellgrau H). Dies ist ein direkter Beleg für solch einen bis jetzt nur hypothetischen Komplex.

Dehydroiodierung

A. Özbolat, A. A. Khan, G. von Frantzius,
M. Nieger, R. Streubel* — 2150–2154

Dehydroiodierung von Iod- und Diiodmethan durch einen transienten Phosphinidenkomplex

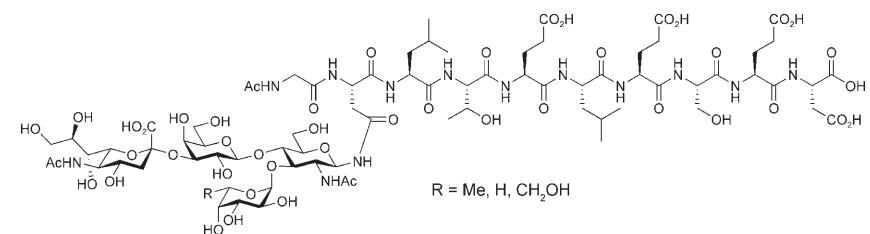
Wenn zwei das Gleiche tun: Iodmethan und Diiodmethan werden durch Reaktion mit dem Phosphinidenkomplex **1** dehydroiodiert, wobei formal CH_2 bzw. CHI eliminiert werden und in beiden Fällen der gleiche Komplex **2** resultiert (siehe Schema; $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; $R' = \text{CH}_3$, CH_2I). Ungewöhnlich und präparativ nützlich sind die milden Bedingungen, unter denen dieser P-C-Bindungsbruch verläuft.



VIP Besser als die Natur

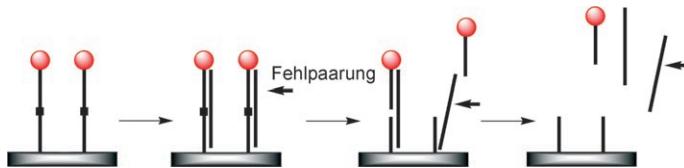
C. Filser, D. Kowalczyk, C. Jones,
M. K. Wild, U. Ipe, D. Vestweber,
H. Kunz* — 2155–2159

Vom E-Selektin-Liganden 1 abgeleitete Glycopeptide mit variierter Sialyl-Lewis x -Struktur als Zelladhäsionsinhibitoren für E-Selektin



Kooperation ist alles: In Sialyl-Lewis x -Glycopeptiden und deren Mimetika im Fucose- und Sialinsäureteil (siehe Formel) sind Peptid- und Saccharidteil für die Funktion wesentlich; richtig kombiniert kann das Derivat bis zu einhundertmal

stärker an E-Selektin binden als das Sialyl-Lewis x -Saccharid. Die Synthese lieferte die Sialyl-Lewis x -Aminosäuren in so säurestabilen Form, dass sie in üblichen Festphasensynthesen eingesetzt werden können.



Optische Fehleranzeige: In einem neuartigen Konzept zur Detektion von Basenfehlpaa rungen wird ein immobilisierter DNA-Strang, der eine Sollbruchstelle und einen Farbstoffmarker am 5'-Ende enthält,

mit den Zieloligonucleotiden hybridisiert. Je nachdem, ob das Zieloligonucleotid eine Fehlstelle enthält oder nicht, verbleibt der Marker an der Festphase oder wird in die Lösung freigesetzt (siehe Schema).



Hintergrundinformationen sind im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

Angewandte  WILEY InterScience® DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichnisseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter www.angewandte.de in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten einen weiteren Beitrag zitieren. Im Jahr 2002 berichteten Doris und Mitarbeiter über die radikalische Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ und MeOH. Diese Beobachtung ist nahe verwandt mit der von den Autoren im selben Jahr beschriebenen Reduktion von Kohlenstoffradikalen in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ und Wasser, wurde aber nicht zitiert. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen. Lit. [4] sollte daher lauten:

- [4] a) A. F. Barrero, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2566–2571;
b) for related observations on the reduction of α,β -unsaturated ketones in the presence of $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ and MeOH, see: L. Moisan, C. Hardouin, B. Rousseau, E. Doris, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2013–2015.

Service

Stichwortregister **2166**

Autorenregister **2167**

Inhalt der Schwesterzeitschriften der Angewandten **2164–2165**

Vorschau **2169**

Water: The Ideal Hydrogen-Atom Source in Free-Radical Chemistry Mediated by Ti^{III} and Other Single-Electron-Transfer Metals?

J. M. Cuerva,* A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rosales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas,* E. Buñuel
J. E. Oltra* **5648–5552**

Angew. Chem. **2006**, *118*

DOI 10.1002/ange.200600831